{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1892 . 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

1892

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPm9

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

REDACTEUR: FERD. TIKMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

FÜNFUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

25/1

JANUAR—JUNI.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1892.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Sitzung vom 11. Januar 1892.

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

Der Vorsitzende beklagt lebhaft, der Versammlung auf der Schwelle des neuen Jahres einen schmerzlichen Verlust anzeigen zu müssen, welchen die Gesellschaft noch in den letzten Wochen des alten Jahres erlitten.

Am 13. December 1891 ist das gefeierte Ehrenmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft, der berühmte Forscher

JEAN-SERVAIS STAS

in Brüssel,

reich an Jahren wie an Ehren, aus unserer Mitte geschieden.

Der Verewigte war am 21. August 1813 in Löwen geboren. Seine erste wissenschaftliche Arbeit geht bis zum Jahre 1835 zurück, seine letzte trägt das Datum des vorigen Jahres und wir wissen, dass er bis kurz vor seinem Tode mit Arbeiten auf chemischem Gebiete beschäftigt war. Es ist ihm daher vergönnt gewesen — Gunst eines gütigen Geschickes, welche nur wenigen Auserwählten zu Theil wird — seine wissenschaftliche Thätigkeit weit über ein halbes Jahrhundert hinaus fortzusetzen.

Die Familie, welcher Stas entstammte, war nicht mit Glücksgütern ausgestattet. Der junge Mann hatte sich aus dürftigen Verhältnissen herauszuarbeiten. Er hatte das Studium der Medicin erwählt und ist diesem Studium auch bis zur Erlangung der Doctorwürde treu geblieben. Allein er

erkannte schon frühzeitig, dass die Ausübung der ärztlichen Kunst nicht sein Beruf sei, während er sich mit Macht zu den Aufgaben der chemischen Forschung hingezogen fühlte. Auch hatte er bereits im Jahre 1835 in Gemeinschaft mit de Koninck bei der Untersuchung der Wurzelrinde des Apfelbaumes einen interessanten krystallinischen Körper, das Phloridzin, aufgefunden. Aber diese Arbeit war nicht über die Feststellung des Verfahrens, den Körper im reinen Zustande zu gewinnen, und über eine genaue Beschreibung seiner Eigenschaften hinausgegangen. Die Zusammensetzung des Phloridzins, die Umbildungen, welche es unter dem Einflusse von Agentien erleidet, waren unenthüllt geblieben. Die Methode der Untersuchung chemischer Körper war damals noch nicht wie heute Allgemeingut geworden. Die einzigen Laboratorien, wo Unterricht in der Kunst des Forschens ertheilt wurde, waren das von Liebig in Giessen und das von Dumas in Paris. Dem jungen Belgier lag die Metropole an der Seine näher als die kleine deutsche Universität. Er beschloss, sich nach Paris zu wenden, um unter Dumas' Auspicien die Arbeit über das Phloridzin zu vollenden. Aber ohne irgend welche Empfehlung fand er grosse Schwierigkeit, in das sehr beschränkte Laboratorium, welches Dumas in der Polytechnischen Schule organisirt hatte, Eintritt zu erlangen. In diesem Laboratorium war jeder Platz besetzt, und Dumas nahm keine Meldungen mehr an. Man erzählt eine hübsche Anekdote über die Art, wie er bei Dumas vorkam. Stas hatte den berühmten Mann, der auch bereits ein sehr vornehmer Mann geworden war, mehrmals aufgesucht, aber jedes Mal den Bescheid erhalten, Hr. Dumas sei nicht zu Hause. Er liess sich aber durch den Misserfolg seiner Besuche nicht ermüden. Er kam wieder und wieder, bis endlich die alte Magd, welche die Hausthüre öffnete, der unerschütterlichen Ausdauer des jungen bescheidenen Mannes ihre Theilnahme nicht länger versagen konnte. Wieder rief sie mit lauter Stimme: »Hr. Dumas ist nicht zu Hause«, gleichzeitig aber theilte sie dem mehrfach Abgewiesenen durch eine nicht misszuverstehende Geberde mit, dass Hr. Dumas wohl zu Hause sei, und zeigte ihm überdies mit dem Finger die Thür, hinter welcher er ihn finden werde. Stas liess sich diesen Wink nicht zweimal geben. Mit einigem Herzklopfen öffnete er die Thür und befand sich dem berühmten Akademiker

gegenüber. Dumas mag wohl etwas erstaunt gewesen sein, aber er scheint doch die eigenthümliche Einführung nicht besonders übel genommen zu haben, denn wir finden Stas schon einige Wochen später in Dumas' Laboratorium installirt, wo er damals sofort in treffliche Gesellschaft kam, denn unter den Schülern befanden sich Männer wie Piria, Delalande, Lewy, Felix Le Blanc, und Andere, welche später einen Namen in der Wissenschaft gewonnen haben. Der junge Belgier nahm sofort die Untersuchung des Phloridzins wieder auf, die er kurze Zeit, nachdem Piria seine Versuche über das Salicin veröffentlicht hatte, zum Abschlusse brachte. Die Formeln, zu welchen ihn die Analysen des Phloridzins und einiger seiner Derivate führten, haben später durch eingehendere Versuche leichte Modificationen erfahren, aber die Erkenntniss, dass sich das Phloridzin unter dem Einflusse der Säuren in Phloretin und Traubenzucker spaltet, dass es also zu der interessanten Klasse der Glucoside gehört, für welche Liebig und Wöhler in dem Amygdalin und Piria in dem Salicin die Prototypen gefunden hatten, und welche gerade in den letzten Jahrzehenden einen so wunderbaren Umfang erfahren hat, ist durch die Versuche von Stas in unzweifelhafter Weise festgestellt worden. Nicht ohne Interesse ist es, an das Urtheil zu erinnern, mit welchem der lobkarge Altmeister Berzelius seinen Bericht über diese Arbeit schliesst. »Von einem Forscher«, sagt er, »der mit einer solchen Untersuchung auftritt, darf man Viel erwarten«.

Welche Ansicht sich aber auch bei Dumas schon damals über die Befähigung seines Schülers herausgebildet hatte, erhellt am besten aus dem Umstande, dass er ihn sehr bald nach der Veröffentlichung der Versuche über das Phloridzin einlud, eine Reihe von Untersuchungen gemeinschaftlich mit ihm auszuführen. Aus dieser Vereinigung gingen zwei grundlegende Arbeiten hervor. Ich erwähne zunächst die Versuche über die Einwirkung des Kalikalkes auf Alkohole, bei der die später so überaus fruchtbare Methode der Kalischmelze zuerst in ihrer Anwendung auf eine grössere Anzahl von Verbindungen dargelegt wurde. Es ergab sich, dass die Alkohole ausnahmslos in die ihnen entsprechenden Säuren übergeführt werden. So lieferte Methylalkohol Ameisensäure, der Alkohol *par excellence* Essigsäure. Das Fuselöl ging in eine mit der natürlichen Valeriansäure in allen Eigenschaften

identische Säure über, eine Entdeckung, die damals angesichts der geringen Anzahl künstlich dargestellter Pflanzenkörper von besonderem Interesse war. Dumas und Stas, welche die Moleculargrösse der Valeriansäure durch die Bestimmung der Dampfdichte sowie durch die Ueberführung in eine Tri- und Tetrachlorvalerians̈äure ermittelten, schlossen aus der Entstehungsweise der Valeriansäure auf die Alkoholnatur des Fuselöles. Sie erhärteten die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung durch die Ueberführung des Fuselöles in einen wohlcharakterisirten Aldehyd, den Valeraldehyd. Fast gleichzeitig wurde diese Folgerung auch durch die schönen Untersuchungen von Cahours bestätigt. Aethal, dessen richtige Zusammensetzung erst später (1846) durch Stas ermittelt wurde, lieferte Wasserstoff und eine Säure, die man zunächst für Margarinsäure hielt, die sich dann aber später als Palmitinsäure erwies. Aetherdampf lieferte Wasserstoff, Kohlensäure und Grubengas, Aceton desgleichen, das letztere konnte also unmöglich eine alkoholartige Verbindung sein. Aethylchlorid und Aethyljodid spalteten sich glatt in Aethylen und die beiden entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren.

Dasselbe Jahr brachte die berühmte, gleichfalls in Gemeinschaft mit Dumas ausgeführte Untersuchung über das Atomgewicht des Kohlenstoffes. Zahlreiche Analysen, welche sowohl von Dumas, als auch von anderen Experimentatoren ausgeführt worden waren, hatten gezeigt, dass die Summe des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, welche bei der Verbrennung kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe erhalten wird, sehr oft wesentlich grösser ist als das Gewicht der verbrannten Substanz. Dieser Ueberschuss war möglicherweise durch einen constanten Fehler der Methode bedingt, konnte aber, da ein solcher, wie in der That umfangreiche Versuche nachwiesen, nicht vorhanden war, nur erklärt werden, wenn entweder die Zusammensetzung der Kohlensäure oder die des Wassers nicht richtig ermittelt war. Die Arbeit von Dumas und Stas ist mit einer Umsicht ausgeführt worden, welche nicht leicht übertroffen werden wird. Die Versuche, bei welchen natürlicher und künstlicher Graphit und zumal auch Diamanten in einem trockenen Sauerstoffstrom verbrannt wurden, liessen die beiden Forscher die Ansicht gewinnen, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffes wesentlich geringer sei, als damals allgemein angenommen wurde. Berzelius hatte, gestützt auf

eine gemeinschaftlich mit Dulong ausgeführte Bestimmung des Volumgewichtes der Kohlensäure und unter der Annahme, dass letztere ihr eigenes Volum Sauerstoff enthalte, die Zahl 12.24 berechnet. Die Versuche von Dumas und Stas führten zu der einfachen Zahl 12, welche durch die sorgfältige Analyse zahlreicher Substanzen, über deren Zusammensetzung kein Zweifel obwalten konnte, in erwünschter Weise bestätigt ward.

Die Richtigstellung der Zusammensetzung der Kohlensäure hatte manche weitere Forschungen im Gefolge. Dumas unternahm zunächst die Revision der Zusammensetzung auch des Wassers, welche zu der Annahme der Zahl 16 für das Atomgewicht des Sauerstoffs führte und weiter in Gemeinschaft mit Boussingault Untersuchungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, welche lehrten, dass dieselbe 23 Gewichtsprocente Sauerstoff und 77 Gewichtsprocente Stickstoff enthielt und im Anschlusse daran, dass das Atomgewicht des Stickstoffes 14 sei. An den gedachten Arbeiten war Stas insofern betheiligt, als er die Versuche über die Zusammensetzung der Luft, welche Dumas und Boussingault in Paris anstellten, gleichzeitig nach genau derselben Methode und mit demselben Ergebnisse in Brüssel ausführte, wodurch die Gleichheit der Zusammensetzung der Luft an beiden Orten festgestellt war. Aber, was weit wichtiger war, mit den Zahlen:

Wasserstoff	1
Kohlenstoff	12
Stickstoff	14
Sauerstoff	16

welche nach den neuen Forschungen unzweifelhaft erschienen, wurde die fast in Vergessenheit gerathene Prout'sche Hypothese, dass die Atomgewichte sämmtlicher Elemente einfache Multipla desjenigen des Wasserstoffes seien, wieder in den Vordergrund des Interesses gedrängt. In einer Zeit zumal, in welcher die Physiker die verschiedenen Kräfte, wie Wärme, Licht, Elektricität und Magnetismus als in einander überführbare Kundgebungen desselben Agens, mithin die Einheit der Kräfte kennen gelehrt hatten, durfte man wohl annehmen, dass es den Chemikern vorbehalten sei, die verschiedenen Körperformen, welche man als Elemente bezeichnet, in einander umzuwandeln, um auf diese Weise auch die Einheit der Materie darzuthun. In der That

finden wir denn auch während der nächsten Jahre beide Forscher, diesmal aber gesondert arbeitend, mit der Prüfung der Prout'schen Hypothese emsig beschäftigt.

Es ist hier der Ort nicht, den Versuchen von Dumas weiter nachzugehen; der berühmte Forscher hat sich noch lange Zeit bemüht, die genannte Hypothese, wenn auch in modificirter Form, festzuhalten. Wohl aber müssen wir die Untersuchungen von Stas etwas ausführlicher betrachten, da sie einen wesentlichen Theil seiner Lebensarbeit bilden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in zwei umfangreichen, von der belgischen Akademie der Wissenschaften veröffentlichten Abhandlungen niedergelegt.

Psychologisch interessant und für den Mann charakteristisch ist es, dass Stas seine Arbeit in der festen Ueberzeugung begann, er werde, wie bei dem Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, eine Bestätigung der Prout'schen Hypothese finden —, *je le dis hautement, lorsque j'entrepris mes recherches, j'avais une confiance presque absolue dans l'exactitude du principe de Prout* —, und am Schlusse seiner mühevollen und Jahrzehende lang fortgesetzten Arbeit freimüthig die Erklärung abgiebt, dass er in einer Täuschung — *une pure illusion* — befangen gewesen sei.

Diese Arbeiten von Stas haben aber gleichwohl die Wissenschaft nach den verschiedensten Richtungen hin gefördert. Schon als Vorbilder für ähnliche Untersuchungen sind sie von grossem Einflusse gewesen. Sie haben das Atomgewicht einer Reihe von Elementen mit einer Schärfe festgestellt, welche bisher nicht erreicht worden war. Ganz abgesehen von diesem wichtigen Endergebniss haben sie eine Summe unbekannter Thatsachen zu Tage gefördert und die präparative Chemie mit einer Reihe höchst werthvoller Darstellungsmethoden bereichert. Der Leser der Abhandlungen erstaunt, wie der Verfasser derselben nicht müde wird, Einwände gegen die Zuverlässigkeit seiner Versuche zu erheben. Wenn er sie alle beseitigt zu haben glaubt, steigen immer wieder neue Zweifel in ihm auf. »*Le doute est l'oreiller du savant*« pflegte er zu sagen.

Schon auf der Schwelle seiner Arbeit stellen sich Schwierigkeiten in den Weg, an welche er im ersten Augenblick kaum gedacht haben mochte. Langwierige und kostspielige Untersuchungen sind erforderlich, um eine Porcellanglasur und

einen Glassatz zu finden, welche hinreichende Widerstandsfähigkeit gegen die Angriffe chemischer Agentien zeigen. Die nächste Aufgabe ist die Reindarstellung der für die Atomgewichtsbestimmungen zu verwendenden Verbindungen. Zahlreiche neue Methoden werden aufgefunden und ausgearbeitet. Ich erinnere an die Reindarstellung des Jods durch Zerlegung des Jodstickstoffs, an die Gewinnung absolut reinen Silbers durch Ausfällung einer ammoniakalischen Silberlösung mit einer Lösung von schwefligsaurem Kupfer und subsequente Destillation des ausgefällten Metalles.

Nach Erledigung einer Anzahl schwieriger und wichtiger Vorarbeiten legt sich Stas die Frage vor, ob die Elemente wirklich nach ihnen eigenthümlichen, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen in die verschiedenen Verbindungen eintreten, oder ob sich diese Gewichtsverhältnisse je nach der Natur der Verbindungen, oder den äusseren Bedingungen des Versuches, wie Druck und Temperatur, verändern. Seine Versuche zeigen ihm, dass Druck und Temperatur keinerlei Einfluss auf die Zusammensetzung der beständigen Verbindungen ausüben, und dass das Atomgewicht eines Elementes sich als eine unveränderliche Grösse erweist, unabhängig von der Natur der Verbindung, aus der es isolirt wird. So ergab sich das Atomgewicht des Bleies:

durch Synthese des Sulfates: 206.387
» » » Nitrates: 206.40

das des Silbers:

durch Synthese des Chlorides: 107.674
» » » Bromides: 107.657
» » » Jodides: 107.656

Als Schlussergebnisse seiner zahlreichen und endlos variirten Versuche, bei denen er, soweit es angeht, stets darnach strebt, jede Synthese einer Verbindung durch eine Analyse zu controlliren, gelangt er zu folgenden Atomgewichten, bezogen auf Wasserstoff als Einheit:

Wasserstoff	1.000	Jod	126.533
Sauerstoff	15.960	Lithium	7.004
Stickstoff	14.009	Natrium	22.980
Chlor	35.368	Kalium	39.040
Brom	79.750	Silber	107.660

Die Prout'sche Hypothese war durch diese Untersuchungen endgiltig beseitigt, denn Stas konnte unschwer den

Nachweis führen, dass die Abweichungen zwischen seinen Experimentalbefunden und den unter Anwendung der abgerundeten Atomgewichte berechneten Grössen die Grenzen seiner Versuchsfehler weit überstieg.

Die Frage nach den Atomgewichten der Elemente hat ihn unausgesetzt beschäftigt. Stösse von Manuscripten, die Erweiterungen und Controllen seiner veröffentlichten Versuche enthielten, lagen auf seinem Arbeitstisch.

Die letzte grosse Experimentaluntersuchung, die Stas aufgeführt hat, war angeregt durch die Beobachtung von Lockyer, dass die Spectren der Metalle der Erdalkalien bei sehr hoher Temperatur einen anderen Habitus annehmen, woraus derselbe auf die zusammengesetzte Natur der genannten Metalle glaubte schliessen zu können. Stas wiederholte die Versuche mit Substanzen, die seinen Anforderungen an Reinheit genügten. Nach elfjähriger Arbeit waren die Materialien beschafft. Es war ihm unter Anderem gelungen, Kaliumchlorid herzustellen, das auch er für vollkommen rein, namentlich für absolut frei von Natrium ansprechen durfte. Seine Versuche erstreckten sich auf Silber, Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Strontium, Barium und Thallium. Selbst bei den höchsten Temperaturen, die er anwendete, dem Schmelzpunkt des Iridiums (2200—2500°), blieben die Spectrallinien dieselben, eine Zersetzung der Metalle war also ausgeschlossen. Dabei constatirte er aufs Neue den bereits von Bunsen und von Lecoq de Boisbaudran hervorgehobenen Unterschied zwischen dem Flammenspectrum und dem elektrischen Spectrum der Metalle. Das Flammenspectrum des Natriums, selbst bei den höchsten Temperaturen, zeigt die bekannte gelbe Doppellinie, in dem vollständigen Funkenspectrum hingegen treten sechs Doppellinien auf, die im Orangeroth, Gelb, Gelbgrün, Grün, Grünblau, Violett liegen. Alle diese Linien wurden als schwarze Streifen im Sonnenspectrum wiedergefunden. Im elektrischen Flammenbogen geben die weissglühenden Pole nur das Flammenspectrum, im Spectrum des eigentlichen Bogens aber erscheinen die sechs Doppellinien. Stas glaubt aus der Coincidenz der Linien sämmtlicher Metalle, soweit sie im Funkenspectrum erscheinen, mit Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum den Schluss ziehen zu können, dass die Chromosphäre der Sonne ihr Licht und ihre Wärme durch disruptive Entladungen erhalte.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in einer grossen Rede »*De la nature de la lumière solaire*« zusammengefasst, welche Stas noch erst im Laufe des letzten Jahres in der öffentlichen Sitzung der belgischen Akademie gehalten hat.

Im Vorstehenden sind die wichtigeren Arbeiten von Stas angedeutet. Es kann mir nicht in den Sinn kommen, an dieser Stelle all' der mannigfachen Untersuchungen zu gedenken, welche er von Zeit zu Zeit veröffentlicht hat. Angesichts der schönen Ergebnisse aber, welche gerade in den letzten Jahren die weitere Erforschung des Acetals geliefert hat, will ich doch nicht unterlassen, daran zu erinnern, dass es Stas gewesen ist, der uns die wahre Zusammensetzung dieses Körpers gelehrt hat. Auch darf nicht unerwähnt bleiben, dass sich dieser Forscher stets hat bereit finden lassen, die Schätze seiner Erfahrung und die Hülfsmittel seines erfinderischen Geistes in den Dienst des Lebens zu stellen, und dass, wenn er es unternahm, irgend welcher praktischen Frage näher zu treten, die Ergebnisse seiner Arbeiten fast immer schliesslich auch der Wissenschaft noch zu Gute gekommen sind.

Im Jahre 1850 wurde die ganze Bevölkerung von Belgien durch einen in den höchsten Kreisen der Gesellschaft verübten grauenhaften Giftmord in lebhafte Aufregung versetzt. Ein Graf Bocarmé hatte seinem Schwager gewaltsam Gift eingeflöst. Stas wurde als Experte mit der chemischen Untersuchung betraut. Das Gutachten, welches er den Assisen von Mons erstattete, war von überzeugender Klarheit. Seine Versuche hatten nicht nur die Natur des Giftes — Nicotin — sondern auch die Quantität festgestellt, welche dem Opfer beigebracht worden war. Aber weit entfernt, sich mit der Lösung der besonderen Aufgabe, welche hier vorlag, zu begnügen, nahm Stas Gelegenheit, eine allgemeine Methode der Auffindung giftiger Alkaloïde für forensische Zwecke auszuarbeiten, welche lange Zeit bei Ermittelung von Pflanzenbasen in Vergiftungsfällen fast ausschliesslich befolgt worden ist. Später hat sie allerdings durch Julius Otto einige nicht unwichtige Modificationen erfahren, aber auch heute noch wird sie unter dem Namen des Stas-Otto'schen Verfahrens in der Toxikologie umfassend verwerthet.

Gelegentlich der Londoner Weltausstellung im Jahre 1862 mit der Erstattung eines Jury-Berichtes über die Industrie

der Fettkörper beauftragt, stand Stas der damals lebhaft discutirten Frage gegenüber, ob die altbekannte alkalische oder die neu eingeführte saure Verseifung der Fette die vortheilhaftere sei. Durch eine Reihe sorgfältiger Untersuchungen legte er nicht nur das ökonomische Uebergewicht der Säure-Verseifung unzweifelhaft dar, sondern er gab auch der Technik ein bis ins Detail ausgearbeitetes Verfahren an die Hand, welches im Wesentlichen noch heute in den Stearinkerzenfabriken eingehalten wird.

Als im Jahre 1875 ein internationales Comité für Maasse und Gewichte zu Paris ins Leben trat, hatte Stas sofort die Vertretung von Belgien in demselben übernommen. An den Arbeiten dieses Comité's hat er nicht aufgehört sich auf das Lebhafteste zu betheiligen. Das deutsche Mitglied des Comité's, unser gegenwärtiger Rector, Hr. Prof. Foerster hat mich auf die umfassenden Berichte aufmerksam gemacht, welche er während der Jahre 1877—1879 in Gemeinschaft theilweise mit H. Sainte-Claire Deville, theilweise mit letzterem und dem Norweger O. J. Broch über die zu den Prototypen der Maasse und Gewichte zu verwendenden Metalle — man wählte schliesslich eine Legirung von 90 pCt. Platin und 10 pCt. Iridium — erstattet hat. Diese Berichte, welche in den wenig zugänglichen *Procès-Verbaux du Comité international des Poids et Mesures* veröffentlicht sind, enthalten eine Fülle wichtiger Beobachtungen über das Verhalten der Platinmetalle. Stas fungirte als Berichterstatter, und was das heissen will, das weiss man schon. Die Vorarbeiten für einen der Berichte hatte Stas, in Gemeinschaft mit seinem Freunde Rommelaere, nicht weniger als 18 Monate lang beschäftigt.

Ebenso ist es bekannt, dass Stas im Auftrag der Regierung eingehende Untersuchungen über die Metalllegirungen für die Herstellung von Geschützen ausgeführt hat. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nicht veröffentlicht worden, sondern finden sich in einem ausführlichen Berichte zusammengefasst, welcher in den Archiven des belgischen Kriegsministeriums begraben liegt.

Hoffen wir, dass die belgische Akademie der Wissenschaft, welche bereits Hrn. Prof. W. Spring mit der Sichtung und Drucklegung des literarischen Nachlasses von Stas, sowie mit der Biographie desselben betraut hat, nicht zögern

wird, die vielfach zerstreuten Arbeiten des Gelehrten, welcher so viele Jahre hindurch ihre Zierde gewesen ist, zu sammeln, um sie in einer monumentalen Gesammtausgabe seiner Werke zu veröffentlichen.

Noch mögen hier über den Lebensgang unseres dahingeschiedenen Ehrenmitgliedes einige Angaben folgen, welche ich der Güte des Hrn. Prof. W. Spring verdanke.

Schon frühzeitig hatte Stas die Professur der Chemie an der Militärschule in Brüssel übernommen. In dieser Stellung ist er über ein Vierteljahrhundert mit grossem Erfolge thätig gewesen. Die Einnahme, welche ihm diese Professur gewährte, war aber von so erstaunlicher Bescheidenheit, dass er sich endlich entschloss, die Regierung »zur Förderung seiner wissenschaftlichen Arbeiten« um eine Erhöhung seines Gehaltes zu bitten. Auf dieses Gesuch wurde ihm wirklich eine Zulage von 200 Francs bewilligt, welche Stas indessen nicht annehmen zu sollen glaubte. Einige Jahre später bildete sich bei Stas ein Kehlkopfleiden aus, welches ihn am Sprechen hinderte. Er sah sich genöthigt, seine Professur an der Militärschule niederzulegen. Da er aber die von dem Gesetz vorgeschriebenen 30 Dienstjahre noch nicht nachweisen konnte, so musste er ohne Pension ausscheiden und würde sich in ernster Verlegenheit befunden haben, wenn man ihm nicht die Stelle eines *Commissaire des monnaies* im Finanzministerium gegeben hätte. In dieser Stellung, in welcher er die finanziellen Operationen der Münze zu überwachen hatte, ist er indessen nicht lange verblieben. Eine Association von speculirenden Finanzmännern hatte in einem Augenblick, in welchem der Werth des Silbers auf ein Minimum herabgesunken war, der Regierung der Vorschlag gemacht, eine ungeheure Summe von Franken prägen zu lassen. In vollem Einverständniss mit dem Finanzminister hatte sich Stas diesem Vorschlage, als die Interessen des Landes gefährdend, aufs Energischste widersetzt. Als aber infolge eines Ministerwechsels die gedachte Maassnahme gleichwohl zur Ausführung gelangte, nahm Stas sofort seine Entlassung, weil er lieber auf einen Gehalt, den er schwer entbehrte, verzichtete, als dass er sich mit einem seiner Ansicht nach nicht zu billigenden Vorgehen einverstanden erklärt hätte. Auf diese Weise verlor Stas auch sein zweites Amt.

An Ehrenstellen hat es ihm dagegen niemals gefehlt. Er war Vicepräsident des öffentlichen Gesundheitsrathes, technischer Beirath der Nationalbank, permanentes Mitglied des Verwaltungsrathes der Brüsseler Universität, Mitglied des statistischen Bureaus; seiner langjährigen Thätigkeit in dem internationalen Comité für Maasse und Gewichte ist bereits gedacht worden.

Dass einem Manne von so hervorragender und vielseitiger Begabung, von einer so unermüdlichen Thätigkeit in vollem Maasse die Anerkennung der Zeitgenossen zu Theil geworden ist, braucht kaum gesagt zu werden. Stas war Präsident der belgischen Akademie der Wissenschaft, Ehrenmitglied der Royal Society in London, Correspondent des Instituts von Frankreich und der grossen Mehrzahl der Akademien und wissenschaftlichen Vereine. Der Deutschen chemischen Gesellschaft hat er seit dem 15. Dec. 1873 als Ehrenmitglied angehört. Er war Grossoffizier des belgischen Leopoldordens und der französischen Ehrenlegion und Ritter einer guten Anzahl anderer Orden der Christenheit, sowie Inhaber vieler Medaillen, unter denen die ihm von der Royal Society verliehene Humphry Davy Medal besonders erwähnt zu werden verdient.

Noch ist es Demjenigen, welcher dem Vorangegangenen diesen Abschiedsgruss widmet, Bedürfniss, ein Bild, in wie dürftigen Umrissen immer, des Mannes zu zeichnen, wie es sich im Verkehr mit den Menschen zu erkennen gab. Er ist leider mit Stas nur selten, und dann immer nur während kurzer und vielbewegter Zeit vereint gewesen — es war zumal gelegentlich der internationalen Ausstellungen an den Ufern von Themse und Seine — allein jedesmal, wenn es ihm vergönnt war, mit dem trefflichen Manne zusammenzutreffen, hat sich die Erinnerung an die edle Persönlichkeit desselben seinem Gedächtnisse tiefer und tiefer eingeprägt. Wenn er daher auch kein Recht besitzt, sich zu den näheren Freunden von Stas zu zählen, so hat er doch genug von ihm gesehen und gehört, um die Liebenswürdigkeit seines Charakters würdigen und schätzen zu lernen.

Man brauchte in der That nur in das offene Antlitz des Mannes zu schauen, um von dem aufrichtigen Wohlwollen überzeugt zu sein, welches er der Welt entgegenbrachte. Es sind zunächst seine Schüler, welche von diesem Wohlwollen

zu erzählen wissen; erstreckte es sich doch weit über den persönlichen Verkehr hinaus und kam oft ganz unerwartet in späteren Lebensjahren, wenn Lehrer und Schüler in keinerlei Beziehungen mehr zu stehen schienen, zur werkthätigen Geltung; und diese wohlwollende Hülfsbereitschaft ging oft genug über die Mittel hinaus, welche, wie bereits angedeutet worden ist, auch in späteren Jahren nicht eben reichlich zur Verfügung standen. Allerdings fand die Freude am Helfen erwünschten Vorschub in der ausserordentlichen Einfachheit der Lebensgewohnheiten des Mannes, der unverheirathet und mit der bescheidensten Wohnung in dem Faubourg Saint-Gilles zufrieden, nach Bestreitung der Ausgaben für seine wissenschaftlichen Untersuchungen, für welche er einen erheblichen Theil seines kleinen Vermögens hingab, immer noch hinreichend übrig behielt, um dem Drange seines Herzens zu folgen. Allein nicht minder, als in seiner Hülfsbereitschaft, kam seine wohlwollende Gesinnung auch in der Beurtheilung der Menschen zum Ausdruck. Jeder in gutem Glauben begangene Fehler war bei ihm im Voraus entschuldigt, jedes ohne Uebelwollen ihm zugefügte Unrecht, wie schwer immer, sofort verziehen. Aber diese Nachsicht hatte schnell ihre Grenze erreicht, wenn auch nur der leiseste Zweifel an der Lauterkeit Derer, mit denen er verkehrte, in seinem Geiste aufstieg.

Von der Selbständigkeit seines Urtheils, von seiner freisinnigen Weltanschauung und dem Muthe, dieselben auszusprechen, wo immer und wem gegenüber, hat er oft genug schlagende Beweise gegeben. *Hinc illae irae* der clericalen Partei seines Vaterlandes. Diese Herren bekamen es zumal zu hören, wenn sie in engherzig orthodoxer Auffassung befangen, ihre Stimmen gegen die Freiheit der Forschung, gegen die Unabhängigkeit des Unterrichts von der Kirche laut werden liessen. Unvergessen bleiben die beredten Worte, in welcher Stas noch am 1. Januar des Jahres 1891 bei dem Neujahrsempfang des Königs den belgischen Ministern die Achtung ins Gedächtniss rief, welche eine Regierung der Wissenschaft schuldet. Noch frisch in unserer Erinnerung sind die Schmähungen, welche die clericale Presse über den kühnen Redner ausgoss, sind ihm ja doch auch Verunglimpfungen aus ministeriellem Munde selbst in der Kammer nicht erspart geblieben. Aber wir gedenken auch mit lebhafter Genugthuung der souveränen

Verachtung, mit welcher die impotenten Wuthausbrüche der Clericalen von der öffentlichen Meinung in Belgien aufgenommen worden sind. Eine treffliche Gelegenheit diese öffentliche Meinung zum Ausdrucke zu bringen, bot sich schon wenige Monate später, als Belgien in Gemeinschaft mit der ganzen wissenschaftlichen Welt die Wiederkehr des Tages feierte, — es war der 5. Mai — an welchem Stas vor fünfzig Jahren in die belgische Akademie der Wissenschaften aufgenommen worden war. Die einflussreichsten Körperschaften des Landes, wissenschaftliche wie communale, wetteiferten mit einander, den Tag weihevoll zu begehen. Mehr als dreissig belgische Vereine waren erschienen, um dem Jubilar ihren Dank auszusprechen für das, was er im Dienste der Wissenschaft und des Lebens vollbracht hat. Nicht geringer war die Zahl der Festgrüsse, welche das Ausland gesendet hatte. Ich brauche die Versammlung nicht daran zu erinnern, dass unter den Glückwunschdarbringern die Deutsche Chemische Gesellschaft nicht gefehlt hat.

In den zahlreichen Zuschriften, welche Stas an jenem Tage erhielt, wird begreiflich in erster Linie der grundlegenden Forschungen des Gelehrten gedacht, allein Viele der Glückwünschenden, diejenigen zumal, welche sich des persönlichen Verkehrs mit dem Helden des Tages rühmen durften, zollen auch nicht minder den hochherzigen Gesinnungen des Mannes ihre volle Bewunderung.

In der That, das Bild des Lebens und der Lebensarbeit des unserer Mitte Entrückten, wie es uns aus jenen noch jüngst erst in einem stattlichen Bande veröffentlichten Kundgebungen entgegentritt, lässt uns in erfreulicher Weise erkennen, wie glücklich die schönste Blüthe der Herzensbildung mit der höchsten Entfaltung geistiger Thätigkeit Hand in Hand gehen kann; dieses Bild bewahrheitet aufs Neue die herrliche Lehre, welche Gay-Lussac, der berühmte Lehrer Liebig's, seinem nach Deutschland zurückkehrenden Schüler beim Abschied mit auf den Weg gab: »*Avant tout il faut être brave homme*«.

Die Anwesenden erheben sich von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. H. Jahn verliest den weiter unten abgedruckten Auszug des Protocolls der Vorstands-Sitzung vom 3. Januar 1892.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Spaltehols, Dr. W.,
Beyer, H. R.,
Arnhold, F., } Leipzig;

Rothmund, Victor, München;

Walker, W. H.,
Rung, Dr. F.,
Gärtner, Fr.,
Lübrig, H.,
Kuthe, M.,
Kerkhoff, Fr., } Göttingen;

Albert, Robert,
Schütte, H.,
Keller, Hugo,
Heiler, Otto,
Stephan, Karl,
Schilling, W.,
Wege, W.,
Hasse, Fr.,
Wolf, R.,
Harris, C. E. } Erlangen;

Askenasy, P., Heidelberg;

Auerbach, Friedr.,
Dubke, Hans,
Goldschmidt, Oscar,
Kirchner, Leopold,
Schubert, Paul, } Breslau;

Boeckler, August,
Seeligmann, Fritz, } Würzburg;

Curtius, Richard S.,
Meyer, Paul,
Hertz, Johann,
Crossley, A. W., } Würzburg;

Küttner, Dr. S., Frankfurt a/M.;

Carlson, Max,
Schramm, Otto,
Schmitz, Jacob,
Beil, Albert, } Leipzig;

Bucherer, Hans,
Neumeister, Albrecht, } Leipzig;
Massot, Wilhelm,
Emicke, Prof. F., Graz;
Buchet, Charles, Paris;
Neville, F. H., Cambridge (Engl.);
Paul, Carl,
Schwärzle, Franz, } Aachen;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Bülow, Carl, Rostock (durch O. Nasse und Ferd. Tiemann);
Hollis, F. S., Boston (Mass., U. S. A.) (durch A. H. Gill und F. L. Bardwell);
Braunschweig, R., Plöckstr. 33,
Stern, A., Untere Neckarstr. 60, } Heidelberg, (durch J. W. Brühl und Ed. Köbner);
Friedmann, A., Anlage 24B.
Sherman, P. L. jun., Arcisstr. 1, München (durch E. Bamberger und Ed. Buchner);
Zuco, Prof. Dr. F. M., R. Universita, Genova (durch L. Balbiano und R. Nasini);
Thiele, E., cand. chem., Hirtenstr. 15, München (durch H. Morath und G. Krüss);
Dzierszgowski, Dr. Simon von,
Hahn, Dr. Martin,
Blachstein, Dr. Arthur,
Reckowski, Dr. L. von, } Institut f. experiment. Medicin, St. Petersbg., (durch M. Nencki u. St. v. Kostanecki);
Pentschuck, Mac,
Feurer, Julius,
Vos, François de,
Brounert, Emil,
Langworthy, C. F., } chem. Universitäts-Laboratorium Strassburg i./E. (durch R. Fittig und R. Marburg);
Provine, J. M., Bürgerstr. 17, Göttingen (durch O. Wallach und K. v. Buchka);
Surawicz, S., pharm. Institut, Berlin (durch M. Freund und J. Philipp);
Luchmann, Arthur, Oberwasserstr. 12a, I, Berlin,
Baruch, Josef, Englische Strasse 23a, I, Charlottenburg, } (durch C. Liebermann und E. Täuber);
Heller, H., Köthenerstr. 15, Berlin W. (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von C. Heil. Band VI, *Lfrg.* 3 und 4 (Schiesspulver — Schwefelsäuren). Braunschweig 1891.

683. Siemens, Werner. Wissenschaftliche und technische Arbeiten. 2. Aufl., 2 Bände. Berlin 1889 und 1891.

684. Trimble, Henry. The tannins. Philadelphia 1892.

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

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 3. Januar 1892.

Anwesend die Herren: A. W. von Hofmann, M. Dennstedt, S. Gabriel, J. F. Holtz, H. Jahn, H. Landolt, C. Liebermann, A. Kossel, A. Pinner, C. Scheibler, Ferd. Tiemann, H. Wichelhaus, O. N. Witt.

1. Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

2. Der Schriftführer theilt mit, dass durch die Wahl des Hrn. A. W. von Hofmann zum Präsidenten und des Hrn. H. Landolt zum Vice-Präsidenten ein einheimischer Vice-Präsident und ein einheimisches Ausschuss-Mitglied pro 1892 vom Vorstand aus den wählbaren Mitgliedern der Gesellschaft zu cooptiren sind. Die Wahl fällt auf Hrn. C. A. Martius zum Vice-Präsidenten pro 1892 und auf Hrn. E. Jacobsen zum einheimischen Ausschuss-Mitgliede pro 1892.

3. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HH. H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, Ferd. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.

4. Zum Redacteur wird Hr. Ferd. Tiemann wiedergewählt.

5. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. F. 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 1892 bewilligt.

6. Zum Ordner der Referate wird Hr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 ℳ pro 1892 bewilligt. Ausserdem werden demselben zur Honorirung besonderer Dienstleistungen und zur Bestreitung laufender, durch die Referate veranlasster Auslagen 300 ℳ zur Verfügung gestellt.

7. Pro 1892 werden für den Gehülfen der Redaction 1900 ℳ
für den Gehülfen des Schatzmeisters . . . . . 1500 »
und für den Gehülfen des Secretariats . . . . . 1000 »
bewilligt.

Die Remunerationen sind vierteljährlich praenumerando zu zahlen.

8. Für Herstellung des Registers pro 1891 der »Berichte« werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

9. Zur Ergänzung von Büchern in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar pro 1892 wiederum 500 ℳ unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Januar 1889 angegebenen Bedingungen zur Verfügung gestellt.

10. Die »Berichte« sollen im Jahre 1892 in einer Auflage von 3700 Exemplaren gedruckt werden.

Der Vorsitzende: A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

1. C. Schall und Chr. Dralle: Ein neues Resorcinderivat als Oxydationsproduct des Brasilins.[1])

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wir berichteten zuletzt über Brasileïne verschiedener Herkunft, die wir identisch fanden, sowie über Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Brasileïn. Die Lacke dieses Farbstoffs verdienen, da sie krystallinisch erhalten werden können, Erwähnung. So fällt der Thonerdelack als rothbraunes Pulver oder gleichfarbiger Krystallbrei aus, nach viertelstündigem Luftdurchleiten unter vorherigem Zusatz von ½ Mol. Alaun zu 1 Mol. Brasilin in nicht zu verdünnter, alkalisch gemachter, wässeriger Lösung, sobald nach erwähnter Operation des Durchleitens schwach angesäuert wird. Aehnlich lassen sich Chrom- und Zinnlack gewinnen. Bei Zugabe von Eisenoxydsalzen und mehrstündigem Luftdurchleiten bedarf es keines Alkalis für die kalt gesättigte, wässerige Brasilinsolution. Enthält

[1]) Vorhergehende Abhandlungen: Diese Berichte XX, 3365; XXI, 3009; XXII, 1547; XXIII, 1433.

dieselbe ungefähr 1 Mol. auf ½ Mol. Eisensalz (dies Mischungsverhältniss kann innerhalb nicht allzuweiter Grenzen variiren), so entsteht, ohne Ansäuern, ein violettschwarzer Mikrokrystallbrei. Derselbe besitzt nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit siedendem Wasser und schliefslich verd. Sprit bis zum Aufhören der Eisenreaction, Trocknen bei circa 130° im Luft- oder rascher bei circa 160° im Kohlendioxydstrom eine genügend konstante Zusammensetzung. Das nunmehr schwarzgrüne Pulver lieferte verbrannt und eingeäschert:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
O	59.47	58.42	—	—	—	—	pCt.
H	3.21	4.06	—	—	—	—	»
Fe	9.39	8.49	8.25	8.68	8.59	9.17	»

Die Moleculargrösse konnte nicht ermittelt werden. Der Körper hält hartnäckig Spuren von Chlor zurück. Eine Formel $(C_{16}H_{11}O_5)_3FeO_3$ würde verlangen C = 58.72 pCt., H = 3.36 pCt., Fe = 8.56 pCt. — Die erwähnten Brasileïnlacke sind leicht in Alkalien löslich, auch Säuren nehmen sie auf, indifferente Solventien dagegen nicht. Blosses Aufkochen der wässerigen Brasilinsolution mit Kupfer- und Quecksilberchloridlösung führt nach dem Erkalten zur Abscheidung von Brasileïn als violettes, krystallinisches Pulver oder metallglänzende Flittern. Noch stärker wird die Neigung zur Brasileïnbildung nach Eintritt von Bromatomen. Ber. XXII, 1551 ist bez. der Darstellung von Tribrombrasilin (2) zu erwähnen, dass, bei Verwendung von mehr als 10 pCt. Wasser haltendem Eisessig sich neben Tribrombrasilin in reichlichlicher Menge Tribrombrasileïn bildet. Ber. XXI, 3016 ist gezeigt, dass Brasilin in stark alkalischer Lösung (ein Ueberschuss von Alkali über loc. cit. angegebene Menge schadet nichts und fördert eher) einer weitergehenden Oxydation als zu Brasileïn unterliegt und dass fassbare Producte dabei entstehen. Wesentliche Bedingung zur Erlangung der letzteren ist: Aufhören mit dem Luftdurchleiten, sobald der Farbenton der Lösung ein in das Röthliche spielendes Braun vorstellt. — Wir vermutheten damals auf Grund der Alkalilöslichkeit der bei 270—271° scharf schmelzenden Substanz, sie möge Hydroxylgruppen enthalten. In der That lassen sich ohne Schwierigkeit eine Acetyl- und Methylverbindung darstellen.

Letztere führte denn auch zur einwandsfreien Ermittlung der wahren Formel unseres Oxydationsproductes, indem die Substanz sowohl eine Mol.-Gew.-Bestimmung nach Raoult als auch, wie sich später zeigte, eine Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck gestattete.

Methylverbindung des Oxydationsproductes, $C_9H_4O_2(OCH_3)_2$.

Dieselbe ist erhältlich, wenn auf 1 Gewichtstheil Oxydationsproduct in absolutem Alkohol vertheilt, ¼ Gewichtstheil Natrium in alko-

holischer Lösung zugefügt und circa 4 Gewichtstheile Jodmethyl damit vereinigt werden. Sind im Ganzen 30—40 Gewichtstheile Alkohol vorhanden, so geht bald alles auf dem Wasserbad in Lösung. Nach dem Abdunsten des halbständig Erwärmten, behufs Entfernung von Sprit und Jodmethyl, ist mit viel Aether aufzunehmen und letzterer mit 1 pCt. Natriumhydratlösung, zur Entfernung nicht, oder nur unvollkommen methylirter Producte auszuschütteln. Im Aether verbleibt die Methylverbindung, welche nach Entfernung des Solvens, zweimal aus 90 pCt. Sprit umkrystallisirt, glänzende, wie Mussivgold aussehende Schuppen vom constanten Schmelzpunkt 169—170° C. vorstellt. In kaltem Wasser so gut wie nicht, in kochendem sehr wenig, in heissem Sprit und Eisessig ziemlich gut, in den kalten Solventien mässig löslich. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. In Eisessig ergab sich nach Raoult (Gefrierpunktsermittelung)

Procentgeh. d. Lösung	Erniedrigung	Mol.-Gewicht gefunden
0.684	0.138	212
1.052	0.1935	194

Unter 45 mm Quecksilberdruck liess sich die Dichte der vergasten Substanz leicht nach dem loc. cit. XXIII, 319 u. 1701 beschriebenen Verfahren im Diphenylamindampf ermitteln.

I. Substanz = 0.0149 g, Soda = 0.0737 g, k_5-k_4 = 16.3 mm, k_6-k_5 = 149.5 mm.

II. Substanz = 0.0111 g, Soda = 0.0903 g, k_5-k_4 = 12.4 mm, k_6-k_5 = 196.3 mm.

Gefundene Dampfdichte	Mol.-Gewicht gefunden
6.83 uncorr. = 7.06 corr.	203.8
7.16 » = 7.4 »	213.6

Wie die folgende Verbrennung des bei 100° getrockneten Dimethyläthers ergiebt, stimmen die erhaltenen Mol.-Gewichte nur auf die Formel $C_{11}H_{10}O_4$, und zwar nur auf den Dimethyläther einer Substanz $C_9H_6O_4 = C_9H_4O_2(OCH_3)_2$ dessen Mol.-Gewicht = 206.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4O_3(OCH_3)_2$	$C_9H_5O_3(OCH_3)$	$C_9H_3O(OCH_3)_3$
C	63.0	64.08	62.5	65.44 pCt.
H	4.32	4.85	4.17	5.45 »
		31.07	33.33	29.11 »
		100.00	100.00	100.00 pCt.

Der etwas zu niedrig gefundene Wasserstoffgehalt entspricht einer geringen, durch Umkrystallisiren schwer zu beseitigenden Verunreinigung des Dimethyläthers, die, wie wir später fanden, sich durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (wobei der Körper rein weiss,

mit unverändertem Schmelzpunkt aus derselben wieder anschiesst) wegschaffen läest. Ob hier Entstehung eines Isomeren stattfindet, ist noch zu entscheiden.

Unser loc. cit. beschriebenes Oxydationsproduct (Schmelzpunkt 271°) besitzt demnach die Formel $C_9H_6O_4$. Dieselbe verlangt C = 60.67 pCt.; H = 3 37 pCt.; damals fanden wir (loc. cit. 3017) auf Grund der Verbrennung mit reinstem Material C = 60.95 pCt.; H = 3.45 pCt., also eine durchaus befriedigende Uebereinstimmung.

Acetylverbindung des Oxydationsproductes, $C_9H_4O_2(O.COCH_3)_2$.

Dieselbe bereiteten wir durch viertelstündiges Aufsieden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Aus 50 pCt. Essigsäure in millimeterlangen, dünnen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149° anschiessend, der nach einmaliger Umkrystallisation (bei reinem Oxydationsproduct) bereits constant. Reichliche Ausbeute. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4O_2(O.COCH_3)_2$
C	60.39	59.54 pCt.
H	4.08	3.82 »
O	—	36.64 »
		100.00 pCt.

Ausserdem wurden die Acetylgruppen direct bestimmt (loc. cit. XXII, 1552).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4O_2(O.COCH_3)_2$
Essigsäure	45.5	45.8 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in kaltem, schwer in siedendem Wasser. Von Eisessig in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen.

Nach Feststellung der Formel unseres Oxydationsproductes sei erwähnt, dass dasselbe in wässeriger, mit verdünnter Natronlauge genau neutralisirter Lösung, mit gewissen Schwermetallen in Form von Salzsolutionen, Fällungen erzeugt, die sich ohne besondere Vorsichtsmaassregeln nicht umkrystallisiren lassen.

Mit Bleiacetat erhält man in der Kälte einen lehmbraunen, kleinkrystallinischen, dichten, selbst in siedendem Wasser unlöslichen Niederschlag. — Mit schwefelsaurem Kupfer entsteht eine apfelgrüne, amorphe Fällung, die in der Siedhitze krystallinisch und gelbgrünlich wird. Von kochendem Wasser so gut wie nicht aufgenommen. Dagegen beobachtet man keine Trübung auf Zusatz von Chlor-

baryum und Silbernitrat, wohl aber hellbräunliche, amorphe Ausscheidung bei Anwendung von Zinksalzen. Die Bleiverbindung ist in kochender, verdünnter Essigsäure löslich.[1])

Setzt man in der Hitze Natronlauge bis zur beginnenden Trübung zu (wobei noch stark saure Reaction stattfindet), so krystallisiren beim Erkalten hübsche, sternförmig gestellte, oft makroskopische, bleihaltige Nädelchen von constanter Zusammensetzung. Dieselben lassen sich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $(C_9H_6O_4)_2PbO + H_2O$
Pb	34.8	34.85	34.78 pCt.

Analysen I und II entstammen verschiedener Darstellung und beziehen sich auf bei 120° getrocknetes Material. Trocknen bei höheren Hitzegraden führt leicht zur Zersetzung. Aehnlich wie die Bleiverbindung lassen sich auch der Kupfer- und Zinkniederschlag umkrystallisiren. Nur ist beim Kupfer Salzsäurezusatz zur siedenden Essigsäure nothwendig.

Dibromirtes Oxydationsproduct, $C_9H_4Br_2O_4$.

Man lässt eine siedende, 6.5 procentige Bromeisessiglösung auf eine kochende, ziemlich concentrirte des Oxydationsproducts im gleichen Lösungsmittel, unter raschem Zusatz, einwirken. Auf 1 Mol. Brom komme etwa 1 Mol. Oxydationsproduct.. Aus der, nach dem Bromzusatz der Erkaltung überlassenen Lösung krystallisirt neben dem Dibromproduct, welches in sandig anzufühlenden, hellbräunlichen, mikroskopischen Krystallen sich abscheidet, ein zweiter, später zu besprechender Körper in zarten, flaumigen Krystallen in geringer Menge aus. Man trennt, wenn nöthig, mechanisch von letzterem und krystallisirt die dibromirte Verbindung viermal aus Eisessig um. Alsdann schmilzt dieselbe constant bei 235° C. und erscheint in Form hell fleischfarbener, spiessiger Krystalle. Trocknung bei 110°.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_9H_4Br_2O_4$ (Mol.-Gew. = 336)
C	32.7	32.49	32.14 pCt.
H	1.82	1.5	1.19 »
Br	—	—	47.62 »
O	—	—	19.05 »
			100.00 pCt.

[1]) Man erhält diese Lösung, wenn man in Eisessigsolution des Oxydationsproductes Bleiacetat in geringem Ueberschuss (s. angegebene Formel) eintröpfelt und alsdann mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, wobei die Flüssigkeit klar bleibt. Alsdann ist aufzusieden und Natronlauge, wie angegeben, zuzusetzen.

Tribromirtes Oxydationsproduct, $C_9H_8O_4Br_2$.

Man verfährt, wie bei Darstellung der Dibromverbindung, nur lässt man bedeutend mehr als 1 Mol. Brom (circa 2 Mol.) auf 1 Mol. Oxydationsproduct einwirken.

Man erhält einen Niederschlag, der aus ganz verdünntem Alkohol wiederholt umzukrystallisiren ist. Sandartiges, fleischfarbenes Pulver, unter dem Mikroskop grössere, durchsichtige, bräunliche Prismen. Dieselben fangen gegen 230° an sich zu bräunen und schmelzen bei 257—258°. Zur Analyse bei 110° getrocknet.

C	26.71	26.03 pCt.
H	0.94	0.72 »
Br	—	57.83 »
O	—	15.42 »
		100.00 pCt.

In kochendem Wasser schwer, wenig in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in den erhitzten Solventien löslich.

Es ist bei allen beschriebenen Derivaten des Oxydationsproductes sehr darauf zu achten, dass letzteres vollkommen rein bei ihrer Darstellung zur Verwendung gelangt.

Es enthält laut Mol.-Gewicht und Analyse der Methyl- und Acetylverbindung zwei Hydroxyle. Da nun neben dem Oxydationsproduct von uns die Entstehung von β-Resorcylsäure, $C_6H_3.\overset{4}{O}H.\overset{2}{O}H.\overset{1}{C}OOH$, wahrscheinlich gemacht werden konnte (loc. cit. XXII, 1539), so vermutheten wir in dem Oxydationsproduct ebenfalls ein Resorcinderivat, welches β-Resorcylsäure bei weiterer Aboxydation liefern könne. Alsdann war die Formel $C_9H_6O_4$, aufgelöst, $C_6H_3(OH)_2 . C_3HO_2$ zu schreiben und es sollte β-Resorcylsäure entstehen, wenn der Atomcomplex C_3HO_2 durch Sauerstoffzufuhr in die Carboxylgruppe überging.

Demgemäss wurden auf 2 Gew.-Theile Dimethyläther, in der geringsten Menge lauwarmen Eisessigs gelöst, 3 Gew.-Theile Kaliumpermanganat, fein gepulvert (ebenfalls in möglichst wenig, etwas verdünntem, siedenden Eisessig, d. h. mit Wasserzusatz gelöst) in kleinen Portionen, unter Schütteln zugegeben. Es tritt augenblickliche Entfärbung ein. Man macht nunmehr mit starker Kali- oder Natronlauge unter Kühlung alkalisch, filtrirt vom Mangandioxyd ab und säuert mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure schwach an.

Die angesäuerte Flüssigkeit ist mit reichlicher Aethermenge auszuschütteln, der Aether abzuheben, zu verdunsten und aus dem Rückstande die Essigsäure auf dem Wasserbade und durch Stehenlassen über Aetzkalk möglichst zu verjagen. Die nunmehr zurückbleibende Substanz wird abermals in Aether gelöst und letzterer mit Natrium-

bicarbonatsolution in reichlicher Menge ein saurer Körper entzogen. Die bicarbonathaltige Flüssigkeit ist zur möglichsten Entfernung von Unreinigkeiten *mit reinem Aether auszuschütteln*, abzuheben, von letzterem durch Aufkochen zu befreien und alsdann mit Salzsäure zu zersetzen. Die sich abscheidenden, weissen Flocken müssen noch dreimal aus sehr wenig kochendem Wasser umkrystallisirt werden, ehe die erhaltene Säure genügend rein ist. Alsdann schmilzt sie bei 155°, genau gleich einer Probe der, nach den Angaben von Tiemann und Parisius (loc. cit. XIII, 2376) dargestellten Parametlioxysalicylsäure.

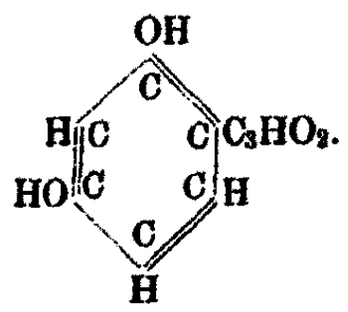
Unter dem Mikroskop sehen Präparate beider Säuren aus Wasser zum Verwechseln gleich, Form und Verhalten von Blei-, Silber- und Baryumsalz, wenn unter genau gleichen Bedingungen dargestellt, sind *dieselben*, entsprechend den Angaben der genannten Autoren. Auch geben beide Säuren, wenn man sie nur genügend umkrystallisirt, schliesslich eine, als gleich zu bezeichnende, violette Eisenreaction.

Es ist somit kein Zweifel, der Dimethyläther unseres Oxydationsproductes liefert bei der Oxydation eine monomethylirte Dioxybenzoësäure nach der Gleichung:

$$C_6H_3(OCH_3)_2(C_3HO_2) + 7O = C_6H_2(\overset{4}{O}CH_3)(\overset{2}{O}H)(\overset{1}{C}OOH) + 3CO_2 + H_2O.$$

Dabei wird das Methyl eines Methoxyls durch ein Wasserstoffatom *ersetzt*, *ähnlich* wie bei dem Hydrotoluchinondimethyläther $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{5}{O}CH_3)$, welcher ein Methoxyl in der Orthostellung zum Methyl enthält, bei der Oxydation, nach Nietzki gleichfalls ein Methyl von einer der Methoxylgruppen sich abspaltet, um den Körper $\begin{matrix}CH_3O\,.\,C_7H_5O\\ CH_3O\,.\,C_7H_5O\end{matrix}$ entstehen zu lassen. (Ann. Chem. Pharm. 251, 161.)

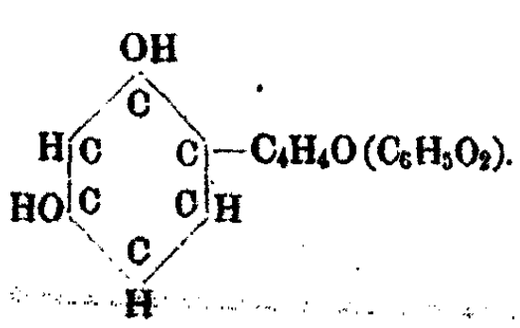
Unser Oxydationsproduct enthält gleichfalls *ein* Hydroxyl *und* demnach auch die Methylverbindung Methoxyl in Orthostellung zum Atomcomplex C_3HO_2; denn nach all dem Erwähnten ist seine Constitutionsformel zweifellos:



Damit muss auch im Brasilin wenigstens ein *m*-dihydroxylirter Benzolkern angenommen werden, da aus jenem vermittelst des Oxy-

dationsproductes β-Resorcylsäure auf Wegen gewonnen werden kann, die man als zulässig für Constitutionsbestimmungen erachtet.

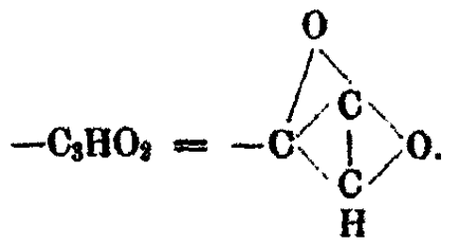
Wenn nun der, als Brasilin bezeichnete, Atomcomplex zum Theil aus einem Resorcinkern besteht, so darf man ferner behaupten, dass der andere Theil jenes Atomcomplexes in den Resorcinkern an wenigstens einer Stelle eingreift, die einem der Resorcinhydroxyle benachbart ist. Damit wäre das Brasilinschema:



$-C_4H_4O\,(C_6H_5O_2)$.

Es erübrigt noch die Atomgruppe C_3HO_2 des Oxydationsproductes zu besprechen. In derselben scheint der Sauerstoff weder in Form von Alkohol, noch Aldehyd, noch Ketongruppen vorzukommen, da das dimethylirte Oxydationsproduct weder von Natriumbisulfitlösung aufgenommen, noch mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Orthotoluylendiamin zur Reaction gebracht werden konnte. Auch die bereits erwähnte Unveränderlichkeit des Schmelzpunkts jenes methylirten Körpers beim Kochen mit Salpetersäure unterstützt die obige Annahme.

Es sei daher erlaubt, einstweilen zu vermuthen, dass die Atomgruppe C_3OH_2 die Sauerstoffatome in ätherartiger Bindung enthalte, vielleicht auch die Kohlenstoffatome derselben ringförmig verkettet seien, etwa:



In diesem Falle müsste ein Trimethylenderivat vorliegen und unser Oxydationsproduct wäre etwa als Dioxytrimethylenresorcin zu bezeichnen. Alsdann konnte die anhydridartige Bindung der Sauerstoffatome unter Umständen durch Wasserstoff-, Wasser- oder Halogenwasserstoffzufuhr aufgehoben werden.

Vielleicht stellt der zweite, bei Darstellung des dibromirten Oxydationsproductes erhaltene und erwähnte Körper eine Bromwasserstoffadditionsverbindung vor. Derselbe ist leichter in Essigsäure löslich, als die dibromirte Substanz. Mikroskopische, weissbräunliche Nädelchen, bei 210° sich bräunend, bei 225—227° erweichend. Bei 100° getrocknet ergab die Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6O_4)(BrH)_2$	Berechnet für $C_9H_4Br_2O_4$
C	32.03	31.76	32.14 pCt.
H	2.39	2.35	1.19 »
Br	—	47.06	47.62 »
O	—	18.83	19.05 »
		100.00	100.00 pCt.

Zum Schluss sei erwähnt, dass sowohl Di- als Tribrombrasilin, auf gleiche Weise wie Brasilin, sich zu einem bei 248° constant schmelzenden, bromhaltigen Körper oxydiren lassen.

Wir gedenken in nächster Zeit auch über die Reduction des Brasilins durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor zu berichten, wobei paraffinartig riechende, flüssige Substanzen entstehen. Dies umsomehr, da auch von anderer Seite uns bezügliche Resultate in dankenswerther Weise zugestellt wurden, die unsere Arbeit bedeutend fördern halfen.

Zusammenfassung.

In vorliegender Abhandlung wird die Darstellung einiger, krystallisirt zu erhaltender Brasileïnlacke (Thonerde-, Chrom-, Zinn-, Eisen-,) angeführt. Der Eisenlack scheint, unter gewissen Bedingungen eine constante Zusammensetzung zu besitzen. Die Neigung zur Brasileïnbildung wird durch Eintritt negativer Atome (Tribrombrasilin) in die Brasilinmolekel sehr begünstigt.

Das durch Lufteinleiten in alkalische Brasilinlösung erhaltene Oxydationsproduct besitzt die Formel $C_6H_3(\overset{4}{O}H)(\overset{3}{O}H)(C_3\overset{1}{H}O_2)$. Es ist ein Resorcinderivat. Die Atomgruppe C_3HO_2 enthält vielleicht die Sauerstoffatome in ätherartiger Bindung. Damit ist auch die Brasilinformel als $C_6H_3(\overset{4}{O}H)(\overset{2}{O}H)(C_4H_4O \cdot \overset{1}{C}_6H_5O_2)$ zu schreiben.

Zur Feststellung dieser Ergebnisse wurden dargestellt:

1. Die Dimethylverbindung, $C_6H_3(\overset{4}{O}CH_3)(\overset{2}{O}CH_3)(C_3\overset{1}{H}O_2)$, des Oxydationproductes, bei 169—170° schmelzend. Dampfdichte, neben Mol.-Gewicht aus Gefrierpunktserniedrigung ermittelt.

2. Die Diacetylverbindung, $C_6H_3(OCOCH_3)_2(C_3HO_2)$, des Oxydationsproductes, bei 148—149° sich verflüssigend. Acetylgruppen bestimmt u. A.

3. Die Dibromverbindung, $C_6HBr_2(OH)_2(C_3HO_2)$, des Oxydationsproductes schmilzt bei 235° C.

4. Die Tribromverbindung, $C_6Br_3(OH)_2(C_3HO_2)$, des Productionsproductes fängt an bei 230° sich zu bräunen, verflüssigt sich bei 257 bis 258° C.

5. Es ergab sich, die angeführte Constitutionsformel unterstützend, dass genau mit Alkali neutralisirte, wässerige Lösungen des Oxydationsproductes Fällungen geben. Mit Blei, Kupfer und Zinksalz, nicht mit Chlorbaryum und Silbernitrat. — Blei-, Kupfer- und Zinkverbindung (unter gewissen Bedingungen) sind umkrystallisirbar. Die Formel des Bleisalzes, umkrystallisirt, stimmte auf $(C_9H_6O_4)_2PbO + H_2O$.

6. Das dimethylirte Oxydationsproduct lässt sich zu Paramethoxysalicylsäure $C_6H_3(\overset{4}{O}CH_3)(\overset{2}{O}H)(\overset{1}{C}OOH)$ oxydiren. Ausbeute gut.

7. Der Dimethyläther des Oxydationsproductes löst sich nicht in Natriumbisulfitlösung (verbindet sich auch nicht damit) Hydroxylamin, Phenylendiamin, Orthotoluylendiamin sind ohne Einwirkung, ebenso verändert kochende, verdünnte Salpetersäure wohl die Farbe, aber nicht den Schmelzpunkt.

8. Ein Nebenproduct bei Darstellung des Dibromoxydationsproductes konnte als $C_6H_3(OH)_2(C_3HO_2) + 2\,BrH$ (der Analyse nach) aufgefasst werden. Bei 210° sich bräunend, bei 225—227° erweichend.

Zürich und Wädenswеil, im December 1891.

---

2. Alfred Werner: Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.

(Eingegangen am 21. December.)

Die Frage nach der Natur der Hydroxamsäuren, besonders der Benzhydroxamsäure und ihrer mannigfaltigen Derivate ist schon wiederholt Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchung und Discussion gewesen. Die Constitution der Hydroxamsäuren wird nach Lossen's letzten Untersuchungen durch die Formel $R-C\begin{matrix}OH\\ \\ NOH\end{matrix}$ wiedergegeben, während neuerdings Tiemann die tautomere Formel $R-C\begin{matrix}O\\ \\ NH(OH)\end{matrix}$ trotzdem für wahrscheinlicher erachtet. Die Frage, welcher dieser beiden tautomeren Zustände der begünstigte sei, also die reellen Hydroxamsäuren repräsentire, ist indessen für eine zweite, viel merkwürdigere Erscheinung in der Benzhydroxamsäure-Reihe ohne Belang, nämlich dafür, dass verschiedene Derivate dieser Gruppe von eindeutiger und einwurfsfrei bestimmter Identität der Constitution in zwei bezw. mehreren Isomeren auftreten.

Diese Isomerie hat bisher nicht erklärt werden können. Lossen, welchem wir ebenfalls die Kenntniss dieser räthselhaften Erscheinungen verdanken, bezeichnet die betreffenden Substanzen »physikalisch isomere«, schliesst indess seine letzte grössere Arbeit[1]) mit den Worten: »Vielleicht lässt sich ihre Verschiedenheit als auf stereometrischer Isomerie beruhend auffassen.«

Das wichtigste, obgleich nicht einzige Ergebniss dieser Arbeit besteht in der That in dem Nachweise, dass die sogenannten physikalisch-isomeren Benzhydroxamsäurederivate, entsprechend der von A. Hantzsch und mir in unserer ersten Abhandlung über Stereochemie des Stickstoffs ausgesprochenen Ansicht, geometrisch isomere Stickstoffverbindungen sind.

Ehe indessen hierauf eingegangen werden kann, ist es dringend nöthig, die Nomenclatur der »Hydroxamsäuren« und ihrer Derivate umzugestalten. Bis jetzt werden z. B. alle von der Benzhydroxamsäure abgeleiteten Substanzen, trotzdem dieselben wenigstens zwei verschiedenen Verbindungsreihen angehören, mit entsprechenden Namen bezeichnet. So heisst z. B. die Verbindung $C_6H_5-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-OC_2H_5$ »Aethylbenzhydroxamsäure«, und die ihr keineswegs analoge Verbindung $CH_3O\,.\,C_6H_4-\underset{\underset{N-O\,CO\,C_6H_5}{\|}}{C}-OH$ »Anisbenzhydroxamsäure«, trotzdem beide durchaus verschiedene Constitution besitzen und sich nicht einmal von ein und derselben Hydroxamsäure ableiten. Diese und ähnliche Inconsequenzen in der Benennung machen das Studium dieser Gruppe zu einem der mühseligsten in der ganzen organischen Chemie.

Zur Beseitigung dieses Uebelstandes und für Aufstellung einer einheitlichen Nomenclatur ist Folgendes zu berücksichtigen:

Die eigentlichen, einfachen Hydroxamsäuren und ein Theil ihrer Derivate lassen sich auf den ihnen früher ausschliesslich beigelegten Typus der echten hydroxylirten Säureamide $R-CO-N<^{H}_{OH}$ beziehen, gleichviel ob sie in dieser Form oder in der tautomeren Form $R-C<^{OH}_{NOH}$ wirklich existiren. Für diese Körper und ihre Derivate sei der Name »Hydroxamsäuren« beibehalten. Dagegen entstehen unter Umständen aus den Hydroxamsäuren, bezw. aus ihrer letzt erwähnten tautomeren Form durch Substitution des »beweglichen« Wasserstoffs

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 210.

der Gruppe C(OH) Verbindungen, welche nunmehr nur in dieser letzteren »Oximform« $R-C\begin{matrix}OR'\\ \diagup\!\!=\!\!\diagdown\\ N.OH\end{matrix}$ bestehen können. Für diese werde der zuerst von Tiemann eingeführte Name »Hydroximsäuren« gebraucht.

I. Danach können die Hydroxamsäuren und ihre Derivate folgenden vier Formeln entsprechen:

1) $R-CO-N<^{H}_{OH}$ 3) $R-CO-N<^{R''}_{OH}$

2) $R-CO-N<^{H}_{OR'}$ 4) $R-CO-N<^{R''}_{OR'}$

Die Verbindungen der Formel 1) sind die einfachen Hydroxamsäuren; ihre Namen werden von dem in ihnen enthaltenen Säureradical abgeleitet, z. B.:

$C_6H_5-CO-N<^{H}_{OH}$ Benzhydroxamsäure

$CH_3-CO-N<^{H}_{OH}$ Acethydroxamsäure

wobei es nicht ausgeschlossen, ja nach Lossen wahrscheinlich ist, dass dieselben auch in ihrer tautomeren Hydroximsäureformel

$C_6H_5-C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\!\!=\!\!\diagup\\ NOH\end{matrix}$ $CH_3-C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\!\!=\!\!\diagup\\ NOH\end{matrix}$

reagiren können. Die für dieselben gebräuchlichen Namen abzuändern, ist indess deshalb unzweckmässig, weil hier Hydroxamsäure- und Hydroximsäureformel meist gleich berechtigt sind.

In den Verbindungen der Formel 2) ist das »saure« Wasserstoffatom der Hydroxamsäuren durch andere Radicale ersetzt; dieselben repräsentiren hiernach, je nachdem R_1 ein Alkyl oder ein Acyl ist, entweder Aether oder Ester der Hydroxamsäuren und sind dem entsprechend zu benennen; z. B.

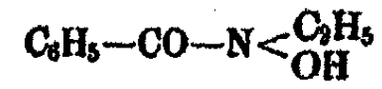
$C_6H_5-CO-N<^{H}_{OC_2H_5}$ Benzhydroxamsäure-Aethyläther

$C_6H_5-CO-N<^{H}_{OCOC_6H_5}$ u. s. w. Benzhydroxamsäure-Benzoylester

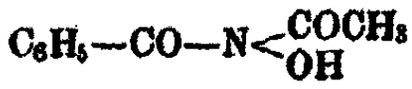
Diese Körper können natürlich ebenfalls in der tautomeren Hydroximsäureform reagiren und formulirt werden:

$C_6H_5-C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\!\!=\!\!\diagup\\ N.OC_2H_5\end{matrix}$ $C_6H_5-C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\!\!=\!\!\diagup\\ N.OCOC_6H_5\end{matrix}$ u. s. w.

Die Verbindungen der Formel 3), ohne Tautomerie, erscheinen als Substitutionsproducte der Hydroxamsäuren und werden dem entsprechend bezeichnet:



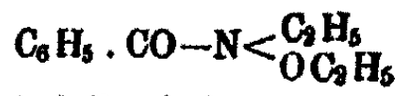
Aethyl-Benzhydroxamsäure



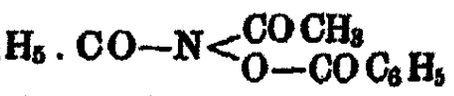
Acet-Benzhydroxamsäure

Dass diese Körper als substituirte Hydroxylamine auch anders benannt werden können, liegt auf der Hand; doch ist dies mit Rücksicht auf die genetischen Beziehungen sämmtlicher Benzhydroxamsäure-Derivate nicht wünschenswerth.

Die Verbindungen der Formel 4 — ebenfalls ohne Tautomerie — sind Aether bez. Ester dieser substituirten Hydroxamsäuren und auch demgemäss zu benennen; z. B.:



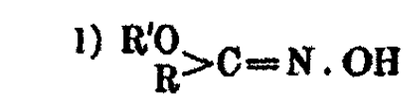
Aethylbenzhydroxamsäure-Aethyläther

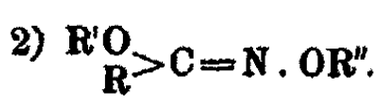


u. s. w.

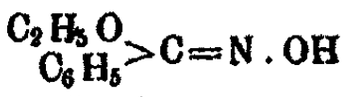
Acetbenzhydroxamsäure-Benzoylester

II. Zu der Gruppe der »Hydroximsäuren«, welche sich also überhaupt nicht mehr auf den Typus der Hydroxamsäuren beziehen lassen, gehören die den folgenden Schemen entsprechenden Verbindungen:

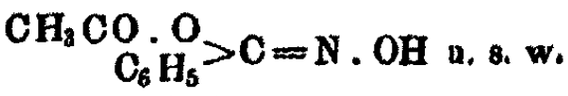




Die Verbindungen der ersten Formel sind substituirte Hydroximsäuren und folgendermaassen zu benennen:



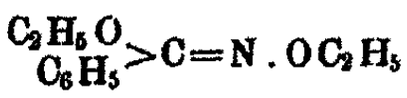
Aethylbenzhydroximsäure



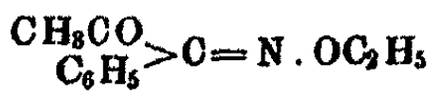
u. s. w.

Acetbenzhydroximsäure.

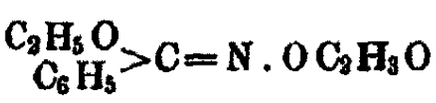
Dis Verbindungen der zweiten Formel sind endlich die Aether, bezw. Ester dieser substituirten Hydroximsäuren; ihre Namen also



Aethylbenzhydroximsäure-Aethyläther



Acetbenzhydroximsäure-Aethyläther.

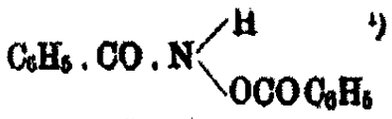
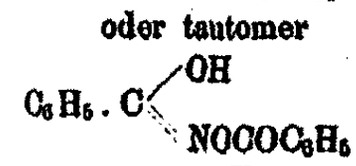
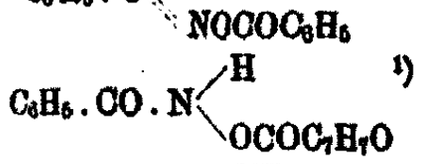
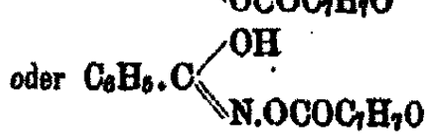
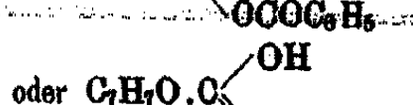
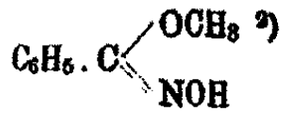
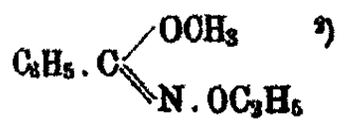
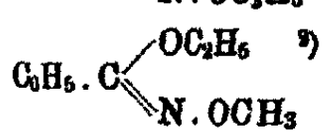
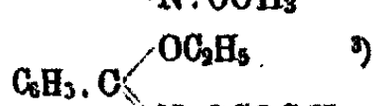
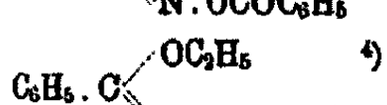
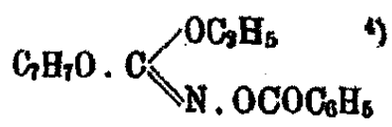
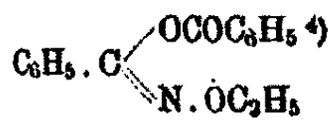
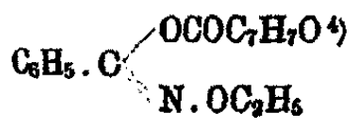
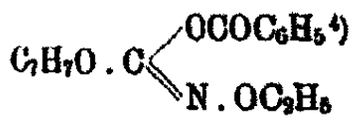


Aethylbenzhydroximsäure-Acetylester



Acetbenzhydroximsäure-Acetylester.

Zur besseren Orientirung über die Gruppe der Benzhydroxamsäure sind in Folgendem die wichtigsten Verbindungen mit ihren alten und neuen Namen zusammengestellt:

Formel:	Alter Name:	Neuer Name:
 [1] oder tautomer 	Dibenzhydroxamsäure,	Benzhydroxamsäure-Benzoylester.
 [1] oder 	Benzanishydroxamsäure,	Benzhydroxamsäure-Anisylester.
 [1] oder 	Anisbenzhydroxamsäure,	Anishydroxamsäure-Benzoylester.
 [2]	Methylbenzhydroxamsäure,	Methylbenzhydroximsäure.
 [2]	Methylbenzhydroxamsaures Aethyl,	Methylbenzhydroximsäure-Aethyläther.
 [2]	Aethylbenzhydroxamsaures Methyl,	Aethylbenzhydroximsäure-Methyläther.
 [3]	Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther,	Aethylbenzhydroximsäure-Benzoylester.
 [4]	Benzanishydroxamsäure-Aether,	Aethylbenzhydroximsäure-Anisylester.
 [4]	Anisbenzhydroxamsaures Aethyl,	Aethylanishydroximsäure-Benzoylester.
 [4]	Benzäthylbenzhydroxylamin,	Dibenzhydroximsäure-äthyläther.
 [4]	Benzäthylanishydroxylamin,	Anisbenzhydroximsäure-äthyläther.
 [4]	Anisäthylbenzhydroxylamin,	Benzanishydroximsäure-äthyläther.

[1] Ann. Chem. Pharm. 175, 288 ff.
[2] Ann. Chem. Pharm. 182, 224 ff.
[3] Ann. Chem. Pharm. 205, 279 ff.
[4] Ann. Chem. Pharm. 217, 2 ff.

In einer jüngst erschienen Mittheilung schlägt F. Tiemann[1]) für die von mir »Hydroximsäuren« genannten Verbindungen den auch bereits vorhandenen Namen »Oximidoäther« und für die betreffenden Derivate die Namen »Alkyloximidoäther, Acyloximidoalkyläther oder -säureester« vor. Diese Nomenclatur hat gewiss vor der bisherigen ebenfalls bedeutende Vorzüge, obgleich sie die Beziehung der betreffenden Substanzen zu den »Hydroxamsäuren« nicht wiedergiebt. Durch ein Zusammentreffen verschiedener Umstände, beispielsweise deshalb, weil meine bereits Anfang October vollendete Arbeit gar nicht in meinen Händen sich befand, sondern von Prof. Hantzsch zur Veröffentlichung eingesandt wurde, konnten diese Vorschläge nicht mehr im Text eingehend berücksichtigt werden.

Ehe über die Constitution der sogen. Triacylhydroxylamine (Tribenzhydroxylamin u. s. w.) ein abschliessendes Urtheil gefällt werden kann, müssen dieselben einer nochmaligen Untersuchung unterworfen werden.

Die bisher als α- und β-Modificationen bezeichneten Substanzen, z. B. α- und β-Aethylbenzhydroximsäure $C_6H_5-C(OC_2H_5)=N.OH$ sind aber sicher stereoisomere Oxime und seien nach dem Vorschlage von A. Hantzsch[2]) durch die Präfixe »Syn« und »Anti« unterschieden; also z. B. die beiden (sogen. α- und β-) Aethylbenzhydroximsäuren als

$C_6H_5-C(=N-OH)-OC_2H_5$ und $C_6H_5-C(=N-OH)-OC_2H_5$

Aethylsynbenzhydroximsäure — Aethylantibenzhydroximsäure

Der Beweis, dass die »physikalisch« isomeren Derivate der Benzhydroxamsäure in Wahrheit Stereoisomere sind, ist durch Untersuchung der beiden Aethylbenzhydroximsäuren, und zwar folgendermaassen erbracht worden:

Zunächst wurde die chemische Individualität der α- und β-Säure durch Darstellung isomerer Derivate festgestellt. Sowohl aus der α- als auch aus der β-Säure konnte je ein besonderer Acetylester, $C_6H_5-C(OC_2H_5)=N.OCOCH_3$, und je ein besonderer Paranitrobenzyläther, $C_6H_5-C(OC_2H_5)=N.O.CH_2.C_6H_5.NO_2$, erhalten werden. Die Gleichheit der Structur von α- und β-Aethylbenzhydroximsäure wurde durch

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3453.

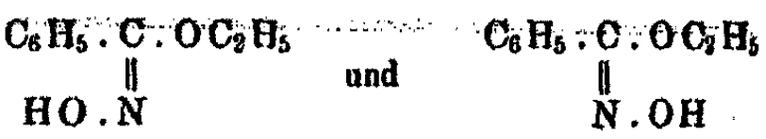
[2]) Diese Berichte XXIV, 3479.

quantitativ verlaufende Spaltung beider in Benzoësäure und salzsaures Hydroxylamin erwiesen:



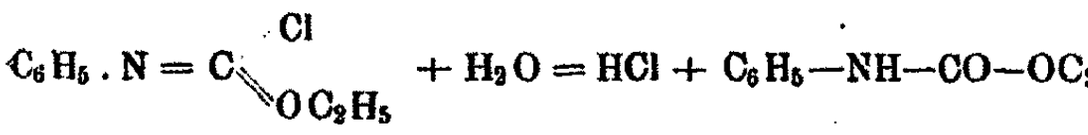
und die Gleichheit ihrer Moleculargrösse nach Raoult-Beckmann dargethan.

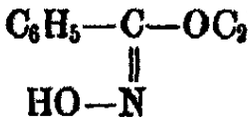
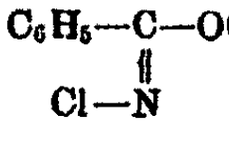
Musste somit den beiden Aethylbenzhydroximsäuren die gleiche Structurformel zugewiesen werden, so musste ihre Verschiedenheit, in Anbetracht, dass sie entsprechend der Formel $C_6H_5 . CNOH . OC_2H_5$ asymmetrische Oxime darstellen, höchst wahrscheinlich auf Stereoisomerie im Sinne der Raumformeln



beruhen; es war also zu untersuchen, ob ihr Verhalten dieser Auffassung entspreche, bez. welche der beiden obigen Configurationen der α-, und welche der β-Aethylbenzhydroximsäure zukomme. Dies gelang mit Hülfe der von A. Hantzsch aufgefundenen Methode zur Configurationsbestimmung stereoisomerer Ketoxime: durch das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid und nachher gegen Wasser bei niederer Temperatur.

Hierbei entsteht aus sogen. α-Aethylbenzhydroximsäure zuerst ein chlorhaltiges Oel, welches als Anilidochlorkohlensäureäther, $C_6H_5 . N = C(OC_2H_5)Cl$, aufzufassen ist, da es durch Säuren in Anilin, Kohlensäure und Salzsäure gespalten wird. Durch Stehen an feuchter Luft, schneller durch Schütteln mit Wasser geht es in Phenylurethan über:



Die Bildung von Anilidochlorkohlensäureäther, bez. von Phenylurethan aus α-Aethylbenzhydroximsäure führt dazu, letzterer Säure die Raumformel der Aethylsynbenzhydroximsäure,  , zuzusprechen; denn alsdann muss durch Phosphorchlorid zuerst die Verbindung  und aus dieser, unter Platzwechsel der

räumlich benachbarten Gruppen C_6H_5 und Cl, die Verbindung $Cl—C(—OC_2H_5)=N—C_6H_5$, d. i. Anilidochlorkohlensäureäther und schliesslich durch Wasser Phenylurethan, zuerst in seiner tautomeren Form $HO—C(—OC_2H_5)=N—C_6H_5$ entstehen.

Zu einem ganz anderen Resultat kommt man unter gleichen Bedingungen bei der sogen. β-Aethylbenzhydroximsäure: Durch Phosphorchlorid und Wasser entsteht ein Phosphorsäureäther der unveränderten Hydroximsäure:

$$OP\left(O.N=C<^{OC_2H_5}_{C_6H_5}\right)_3 + H_2O.$$

Dieser auf den ersten Blick abnorm scheinende Verlauf der Reaction wird indess doch einfach erklärt durch die Annahme, dass die sogen. β-Aethylbenzhydroximsäure die Aethylantibenzhydroximsäure $C_6H_5—C(—OC_2H_5)=N—OH$, darstelle. Denn danach müsste das Phosphorchlorid zuerst eine Substanz von der Configuration $C_6H_5—C(—OC_2H_5)=N—Cl$ bilden, welcher den von Sandmeyer entdeckten Chlorimidokohlensäureäthern $R'—C(—OR'')=N—Cl$ hinsichtlich der Nachbarschaft von Cl und OC_2H_5 zu vergleichen wäre, und daher ebenso wenig wie diese umgelagert werden würde. Ueberhaupt wird aber die Neigung zur Bildung dieses Chlorstickstoff-Derivates viel geringer sein, als die, aus Phosphorchlorid und der Hydroximsäure unter Entwicklung von Salzsäure einen Phoshorsäureäther hervorzubringen; auch deshalb, weil, wie schon Lossen gezeigt hat, die sogen. β-Säure sich viel mehr wie ein Alkohol als wie eine Säure verhält.

Nach der Configurationsbestimmung der α- und β-Aethylbenzhydroximsäure sollte weiterhin festgestellt werden, unter welchen Umständen, d. i. bei welchen Derivaten der Benzhydroxamsäure überhaupt Stereoisomerie auftritt. Bereits aus den von Lossen aufgefundenen Thatsachen konnte mit grosser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass dies nur dann möglich ist, wenn in der nach Lossen folgendermaassen geschriebenen Benzhydroxamsäure $C_6H_5.C(OH)=N.OH$ der Wasserstoff des an Kohlenstoff gebundenen Hydroxyls durch ein weniger bewegliches Radical ersetzt ist. Diese

Vermuthung habe ich selbst durch zahlreiche Versuche der Gewissheit so nahe gebracht, als dies überhaupt für derartige negative Beweisführungen möglich ist. Weder bei der Benzhydroxamsäure selbst, noch bei ihrem Benzoylester (der sogen. Dibenzhydroxamsäure), Acetyl- und Propionylester, ihrem Aethyläther und ihrem krystallisirenden Paranitrobenzyläther, also allgemein bei keinem Körper von der Form $C_6H_5-C\begin{matrix}OH\\ \diagup\!\!=\\ N.OR\end{matrix}$, konnten Stereoisomere aufgefunden werden. Stereoisomerie ist überhaupt nur bei Körpern von der Form $C_6H_5-C\begin{matrix}OR'\\ \diagup\!\!=\\ NOH\end{matrix}$ und $C_6H_5-C\begin{matrix}OR''\\ \diagup\!\!=\\ N.OR'\end{matrix}$, also nur bei Derivaten der Hydroximsäuren, und noch nie bei den eigentlichen Hydroxamsäurederivaten beobachtet worden.

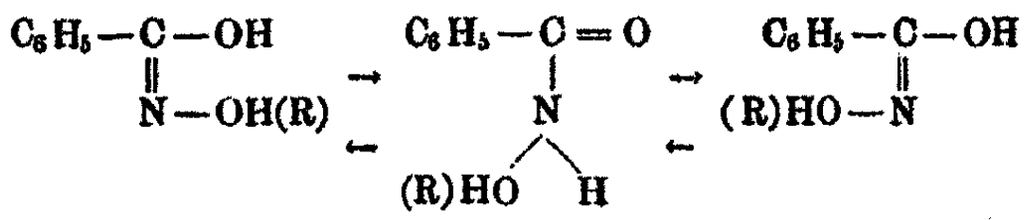
Diese merkwürdige Thatsache scheint durch die folgende Ueberlegung erklärt werden zu können.

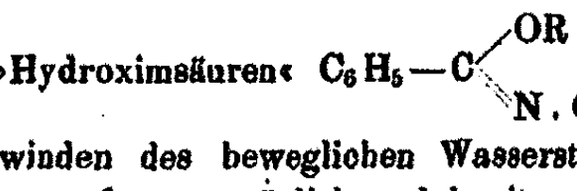
Da bei der Alkylirung der Benzhydroxamsäure, wie bei fast allen Oximen, ausser den normalen »Sauerstoffäthern« $C_6H_5-C\begin{matrix}OH\\ \diagup\!\!=\\ N.OR\end{matrix}$, häufig noch Nebenproducte entstehen, welche sich wie »Stickstoffäther« $C_6H_5-C\begin{matrix}O\\ \diagup\!\!=\\ NR(OH)\end{matrix}$, verhalten, so dürfte die Benzhydroxamsäure tautomer sein im Sinne der beiden Structurformeln

$$C_6H_5-C(=N-OH)-OH \quad \text{und} \quad C_6H_5-C(=O)-N(H)-OH(R)$$

Dieses »bewegliche«, bald am Sauerstoff, bald am Stickstoff reagirende Wasserstoffatom kann nun aber gerade die Veranlassung sein, weshalb die Benzhydroxamsäure und diejenigen ihrer Derivate, welche dieses Wasserstoffatom noch enthalten, nicht in den beiden denkbaren stereoisomeren Configurationen bestehen; denn wenn z. B. die Gruppe $C\begin{matrix}OH\\ \diagup\!\!=\\ N.OH(R)\end{matrix}$ in ihrer unbegünstigten Configuration vorhanden wäre, so könnte sie sofort die tautomere Gruppirung $-C(=O)-N(H)-OH(R)$ herstellen und aus dieser wieder die ursprüngliche

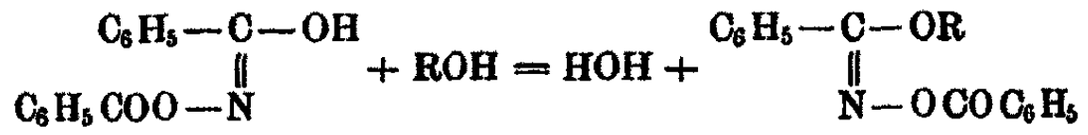
Gruppe, aber mit der entgegengesetzten, begünstigten Configuration erzeugen:



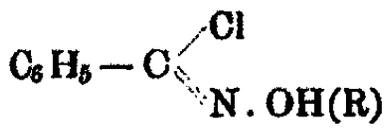
Bei den eigentlichen »Hydroximsäuren«  ist aber mit dem Verschwinden des beweglichen Wasserstoffatoms auch die Bildung der Uebergangsform unmöglich und damit umgekehrt die Existenz der zwei Stereoisomeren möglich gemacht.

Für diese Auffassung der Sachlage spricht auch folgender Umstand:

Selbst aus reinstem Benzhydroximsäurebenzoylester (Dibenzhydroxamsäure) erhält man durch Aethylirung des aus dem Kalisalze dargestellten Silbersalzes neben weitaus überwiegendem »α-Aethyläther« regelmässig eine bestimmte Menge des stereoisomeren β-Aethyläthers (etwa 1 pCt.), d. i. in irgend einer Phase des Prozesses, beispielsweise bei der Bildung der Kaliumsalze, muss etwas Benzhydroxamsäurebenzoylester in die isomere, in Form von Salzen etwas begünstigtere Configuration übergehen:

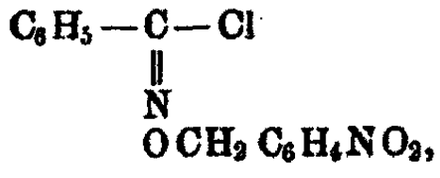


Zum Schlusse habe ich untersucht, ob die durch Ersatz des an Kohlenstoff gebundenen Hydroxyls der Benzhydroxamsäure durch Chlor entstehenden Derivate des Benzenylchloroxims

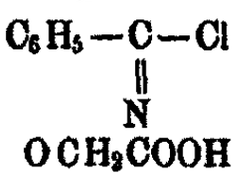


in zwei Stereoisomeren aufzutreten vermögen.

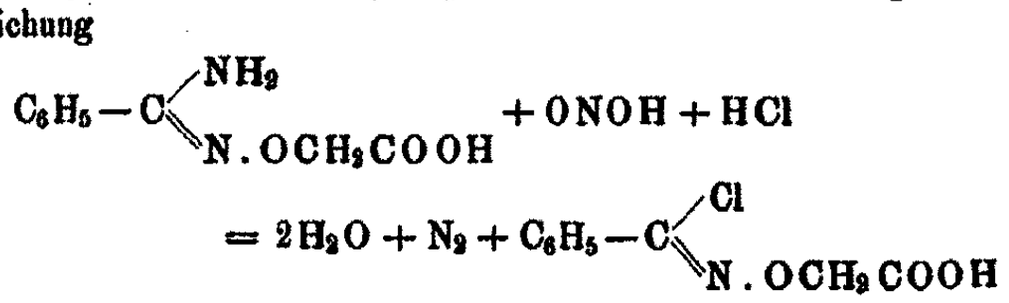
Zunächst ausgehend vom Benzhydroxamsäurebenzoylester; allein hier deshalb ohne Erfolg, weil die sogen. Dibenzhydroxamsäure durch Phosphorpentachlorid und Wasser nicht in das Chlorid übergeht, sondern in Benzoylchlorid und Benzhydroxamsäure gespalten wurde; sodann beim Benzenylchloroxim-Paranitrobenzyläther:



welcher einerseits aus Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther und Phosphorpentachlorid, und andererseits aus Benzenylamidoxim-Paranitrobenzyläther $\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\!>\!C = N.OCH_2C_6H_4NO_2$ durch Diazotirung in salzsaurer Lösung erhalten wurde. Allein die wenig ausgeprägten Eigenschaften dieser Producte gestatteten vorläufig nicht, die Frage nach dem Vorhandensein zweier Stereoisomerer sicher zu beantworten. Endlich lieferte die Untersuchung der Benzenylchloroxim-Glycolsäure

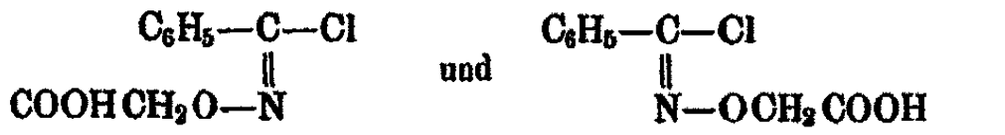


das gewünschte Resultat: Diese Verbindung wird aus Benzenylamidoxim-Glycolsäure durch salpetrige Säure in salzsaurer Lösung nach der Gleichung



zuerst und ausschliesslich in einer leicht löslichen Modification erhalten, geht aber unter den später zu beschreibenden Bedingungen allmählich in eine äusserst schwer lösliche Modification über.

Diese beiden isomeren Körper können nur den folgenden Configurationsformeln entsprechen:



und obgleich jedem derselben noch nicht die ihm zugehörige Raumformel hat zugewiesen werden können, so ist doch damit dargethan, dass nicht nur die Hydroximsäuren, sondern auch ihre »Chloride« in zwei Stereoisomeren aufzutreten vermögen.

Experimenteller Theil.

Aethylsynbenzhydroximsäure, $C_6H_5-C(=N-HO)-OC_2H_5$,

(bisherige α-Aethylbenzhydroxamsäure), ist von Lossen und seinen Schülern bereits so eingehend untersucht worden, dass zur näheren Charakteristik nur Folgendes hinzugefügt werde: Ihr salzsaures Salz fällt beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs in ihre absolut äthe-

siche Lösung als weisses Krystallmehl aus, welches bei 90—91° unter Zersetzung schmilzt, und durch Sodalösung die ursprüngliche Säure zurückbildet. Ihr Natriumsalz krystallisirt aus der Lösung in mässig concentrirter Lauge in perlmutterglänzenden Blättchen; ein Silbersalz lässt sich nicht darstellen, da die Säure sofort unter Harzbildung metallisches Silber abscheidet. Bei der Bestimmung der Molecular-grösse nach Raoult im Beckmann'schen Apparate ergab sich:

Eisessig: 10.152 g. Erstarrungspunkt 2.97° an einer willkürlichen, in $^1/_{100}$ Grade getheilten Thermometerskala.

Angewandte Substanz	Erstarrungs-punkt	Erniedrigung	Mol. Gewicht gefunden	Mol. Gewicht berechnet
0.2057	2.478	0.492	160	165
0.2310	2.410	0.560	158	

Der Aethylsynbenzhydroximsäure kommt somit die einfache Molecular-grösse zu. Zur Bestätigung ihrer Constitutionsformel wurde eine gewogene Menge derselben mit Salzsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt und die Flüssigkeit hierauf fünfmal mit Aether ausgezogen. Das aus dem Extracte zurückbleibende Gemisch von Benzoëäther und Benzoësäure wurde mit alkoholischem Kali völlig verseift und die Benzoësäure aus der eingedampften und angesäuerten Lösung wieder mit Aether ausgezogen und gewogen. Die ursprüngliche saure Lösung ergab beim Eindampfen und Trocknen das salzsaure Hydroxylamin.

0.985 g Aethylsynbenzhydroximsäure ergaben 0.716 g Benzoësäure statt 0.728 g und 0.416 g Hydroxylaminchlorhydrat statt 0.412 g; die Spaltung verläuft also vollkommen glatt.

Bestimmung der Configuration. Die auf 0° abgekühlte absolute ätherische Lösung der Säure wird allmählich mit überschüssigem Phosphorpentachlorid versetzt, etwa eine Stunde lang im Kältegemisch gelassen und dann langsam bis auf 20° erwärmt, wobei sich das zuerst ausgeschiedene salzsaure Salz löst. Man giesst hierauf in Wasser, wäscht rasch mit verdünnter Sodalösung und erhält beim Verdunsten der ätherischen Schicht ein esterartig riechendes und zugleich die Nasenschleimhäute stark angreifendes, chlorhaltiges Oel. Dasselbe verwandelt sich beim anhaltenden Schütteln mit Soda- oder Natronlösung langsam, durch alkoholisches Natron rasch, beim Stehen an feuchter Luft in einigen Tagen vollständig in eine feste, chlorfreie Masse. Der weitaus grösste Theil derselben ist leicht in Aether löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 49—50° und ist Phenylurethan: $C_6H_5NH-COOC_2H_5$.

	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	65.45	65.30	35.42	— pCt.
H	6.66	6.82	6.85	— »
N	8.48	—	—	8.7 »

Daneben ist stets noch eine kleine Menge eines in Aether äusserst schwer löslichen Körpers vom Schmp. 237° vorhanden:

Diphenylharnstoff,

	Ber. für $C_{13}H_{10}NO$	Gefunden
N	13.30	13.65 pCt.

welcher seine Bildung wahrscheinlich der Gegenwart von etwas Anilin (entstanden aus Anilidochlorkohlensäureäther durch Salzsäure) und dessen Wirkung auf diesen Ester verdankt:

$$C_6H_5.N=C<\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2.C_6H_5\\HOH\end{matrix} = \begin{matrix}HCl\\C_2H_5OH\end{matrix} + CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_2\end{matrix}.$$

Nach alledem muss das ursprüngliche chlorhaltige Oel Anilidochlorkohlensäureäther sein, welcher als Umlagerungsproduct derjenigen Aethylbenzhydroximsäure zu erwarten war, in welcher Phenyl und Hydroxyl benachbart sind:

$$C_6H_5.C(=N.HO).OC_2H_5 \xrightarrow{PCl_5} [C_6H_5.C(=N.Cl).OC_2H_5] \rightarrow Cl.C(=N.C_6H_5).OC_2H_5;$$

$$\xrightarrow{H_2O} [HO.C(=N.C_6H_5).OC_2H_5] \rightarrow OC(-NH-C_6H_5).OC_2H_5.$$

Die sogenannte α-Aethylbenzhydroxamsäure ist also danach »Aethylsynbenzhydroximsäure«.

Aethylantibenzhydroximsäure,

$$C_6H_5-C(=N-OH)-OC_2H_5,$$

(bisherige β-Aethylbenzhydroxamsäure), von Gürke[1]) entdeckt und auch von Pieper[2]) untersucht, liefert, auf dieselbe Weise wie ihr Stereoisomeres mit Salzsäuregas behandelt, ein bei 90° sinterndes, bei 95° unter starker Gasentwickelung schmelzendes Chlorhydrat. Dasselbe wird durch Wasser grösstentheils unter Abscheidung der ursprünglichen Hydroximsäure zersetzt, zum kleineren Theil aber dadurch in Benzoeäther und Hydroxylamin gespalten.

Ein Silbersalz ist ebenfalls nicht zu erhalten; es verharzt bez. reducirt sich augenblicklich.

Auch die sogenannte β-Aethylbenzhydroxamsäure besitzt das einfache Moleculargewicht, bez. die einfache Formel $C_9H_{11}NO_2$.

Eisessig 10.664 g. Erstarrungspunkt 2.97°.

Angewandte Substanz	Erstarrungs-Punkt	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0.2971 g	2.33°	0.64°	169	165.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 286. [2]) Ann. Chem. Pharm. 217, 5.

Die Spaltung durch wässrige Salzsäure, in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, ergab aus 0.8850 g Aethylantibenzhydroximsäure 0.618 g Benzoësäure statt 0.621 g und 0.368 g salzsaures Hydroxylamin statt 0.367 g, verläuft also ebenfalls quantitativ entsprechend ihrer Constitutionsformel.

Bestimmung der Configuration. Aethylantibenzhydroximsäure, unter den bei der isomeren Säure angegebenen Bedingungen erst mit Phosphorpentachlorid und dann mit Wasser behandelt, scheidet aus der ätherischen Lösung schon beim Waschen mit Wasser und nachher mit Sodalösung in grosser Menge Krystalle ab, welche nunmehr von demselben Volum Aether, in welchem sie vorher gelöst werden, nicht mehr aufgenommen werden, also wohl das Product der Einwirkung von Wasser auf die in Aether gelöste, ursprünglich gebildete Substanz darstellen. Die Krystalle werden aus Alkohol in centimeterlangen, schönen Prismen vom Schmp. 130—131° erhalten, enthalten kein Chlor, wohl aber Phosphor und sind der

Phosphorsäureäther der Aethylantibenzhydroximsäure,

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 . C . OC_2H_5 \\ \| \\ N . O \end{matrix}\right)_3 PO + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Ber. für $C_{27}H_{39}N_3O_8P$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	58.1	57.8	58.0	—	—	—	pCt.
H	5.7	6.0	5.9	—	—	—	»
N	7.5	—	—	7.9	8.0	—	»
P	5.6	—	—	—	—	5.9	»

Genau dieser Auffassung entsprechend wird die Substanz durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Wasserbade gespalten: es scheidet sich öliger Benzoëäther ab, und in der wässrigen Schicht ist Phosphorsäure und Hydroxylamin nachzuweisen.

Das Verhalten dieser Aethylbenzhydroximsäure weist mit dem ihrer Isomeren verglichen, aus den in dem allgemeinen Theil entwickelten Gründen der ersteren die Raumformel mit Gegenstellung von Phenyl und Hydroxyl, also die Configuration der Aethylantibenzhydroximsäure zu.

Acetylester der Aethylsynbenzhydroximsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 - C - OC_2H_5 \\ \| \\ CH_3COO - N \end{matrix}$$

Aethylsynbenzhydroximsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Essiganhydrid auf und hinterlässt beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft den Acetylkörper in grossen, läng-

lichen Blättern. Derselbe wird durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt und schmilzt bei 38—39°

Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$		Gefunden
N	6.76	6.90 pCt.

Aus der Lösung des Acetates in alkoholischem Natron wird durch Kohlensäure die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 53.5° zurückgebildet. Beim Erhitzen bis auf 140° bleibt das Acetat ebenfalls unverändert vom Schmelzpunkt 38—39°.

Acetylester der Aethylantibenzhydroximsäure,

$$C_6H_5-\underset{\underset{N-OCOCH_3}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

auf dieselbe Weise dargestellt, fällt aus alkoholischer Lösung durch Wasser als ein Krystallbrei, der aus langen Nadeln vom Schmelzpunkt 57° besteht.

Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$		Gefunden
N	6.76	6.80 pCt.

Er verseift sich ebenfalls zur ursprünglichen Antisäure vom Schmelzpunkt 68° zurück, und bleibt auch beim Erhitzen intact.

Die beiden Acetate der stereoisomeren Aethylbenzhydroximsäuren lassen sich also ebensowenig wie die freien Säuren selbst, und im Gegensatze zu vielen anderen stereoisomeren Oximen weder durch Erhitzen noch durch chemische Reactionen in einander überführen.

Die beiden stereoisomeren Aethylbenzhydroximsäuren liefern aber nicht nur verschiedene Ester, sondern auch verschiedene Aether. Dies lässt sich freilich nicht an den einfacheren Alkyläthern, welche zum Theil von Lossen untersucht worden sind, direct nachweisen, weil dieselben ölig sind; wohl aber an den krystallisirenden Paranitrobenzyläthern.

Aethylsynbenzhydroximsäure-Paranitrobenzyläther,

$$NO_2 . C_6H_4 CH_2 O-\underset{\underset{C_6H_5-C-OC_2H_5}{\|}}{N} ,$$

wird erhalten sowohl durch Behandlung von äthylsynbenzhydroximsauren Salzen mit Paranitrobenzylchlorid, als auch durch Behandlung des Silbersalzes vom Paranitrobenzyläther der Benzhydroximsäure mit Jodäthyl.

1. Aus Aethylsynbenzhydroximsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\underset{\underset{KO-N}{\|}}{C}-OC_2H_5 \\ \\ \\ \end{array} + Cl . CH_2 . C_6H_4 . NO_2$$

$$= KCl + \begin{array}{l} \\ \\ NO_2 . C_6H_4 . CH_2O-\underset{\underset{C_6H_5-C-OC_2H_5}{\|}}{N} \end{array}$$

Die Säure wird in der genau berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst und mit der molecularen Menge von Paranitrobenzylchlorid eine halbe Stunde lang auf 60—70° erwärmt, wobei sich Chlorkalium abscheidet. Man verdampft den Alkohol, versetzt mit Wasser und krystallisirt den erst ölig niederfallenden, langsam erstarrenden Aether aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um, wobei eine kleine Menge eines unlöslichen Nebenproductes entfernt wird. Der reine Aether bildet lange flache Nadeln vom Schmelzpunkt 55—56°.

Ber. für $C_{16}H_{15}NO_3$		Gefunden
C	64.00	63.80 pCt.
H	5.33	5.60 »
N	9.33	9.40 »

2. Aus Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther:

$$C_6H_5-C(=N-OAg)-ONO_2C_6H_4CH_2 + J.C_2H_5 = AgJ + C_6H_5-C(=N-OC_2H_5)-ONO_2C_6H_4CH_2$$

Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther wird beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und Jodäthyl nicht äthylirt, sondern nur in Form seines Silbersalzes, welches aus der Lösung in der molecularen Menge von alkoholischem Kali durch Silbernitrat als amorpher weisser Niederschlag gefällt wird. Das getrocknete Silbersalz wird mit entwässertem Aether überschichtet und mit etwas überschüssigem Jodäthyl etwa 4 Tage lang im Dunkeln stehen gelassen.

Der ätherische Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, ergiebt denselben bei 55—56° schmelzenden Paranitrobenzyläther, welcher aus Aethylsynbenzhydroximsäure erhalten wird. Er krystallisirt in flachen, centrisch angeordneten Nadeln.

Aethylantibenzhydroximsäure-Paranitrobenzyläther,

$$C_6H_5-C(=N-OCH_2C_6H_4NO_2)-OC_2H_5$$

wird aus 1 Mol. Antisäure, 1 Mol. Kali und 1 Mol. Paranitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung auf die bei der isomeren Synverbindung angegebene Weise erhalten, indess, wegen der schwächer sauren Natur der Antisäure, nur unter gleichzeitiger Bildung grösserer Mengen von in Alkohol schwer löslichen Nebenproducten. Der durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Nitrobenzyläther der Aethylantibenzhydroximsäure bildet gelbe Blättchen und schmilzt 11° höher als sein Isomeres, nämlich bei 66—67°. Die Analyse hat gut stimmende

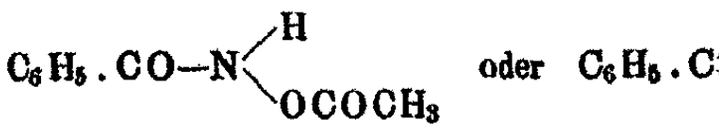
Zahlen ergeben; dieselben sind indess durch Zufall abhanden gekommen und können gegenwärtig leider nicht durch Wiederholung der Analyse ersetzt werden.

Wie bereits erwähnt, sind im Gegensatz zu den bisher besprochenen Derivaten der Benzhydroximsäure diejenigen Derivate der Benzhydroxamsäure nicht in Stereoisomeren bekannt, bei welchen das bewegliche Wasserstoffatom, bez. die tautomere Gruppe

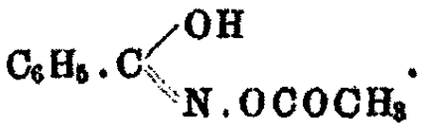
$$C(OH)=N \rightleftarrows CO-NH$$

noch vorhanden ist, weil dadurch die begünstigte Configuration ohne Hinderniss aus der minder begünstigten entstehen kann. Diese bereits durch Lossen's Untersuchungen wahrscheinlich gemachte Thatsache wurde durch genaueres Studium des Acetyl- und Benzoylesters der Benzhydroxamsäure, sowie ihres Paranitrobenzyläthers bekräftigt.

Acetylester der Benzhydroxamsäure,



oder



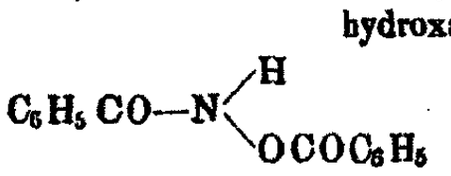
Wird aus Benzhydroxamsäure und Essiganhydrid bei gewöhnlicher Temperatur ohne Schwierigkeit gebildet und aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 125° erhalten.

Ber. für $C_9H_9NO_3$		Gefunden
N	7.8	8.1 pCt.

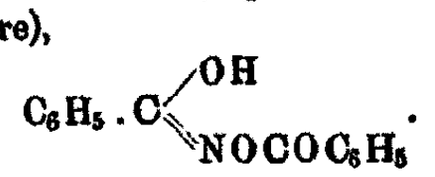
Das Acetat ist in kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol leicht und auch in heissem Wasser ziemlich leicht, aber nur unter teilweiser Zersetzung löslich. Die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallnadeln. Mit Eisenchlorid giebt es, gleich dem bereits bekannten Benzoylester (Dibenzhydroxamsäure), keine Färbung, aber nach dem Erwärmen mit Alkali und nachherigem Ansäuern sofort die intensiv violette Farbenreaction der Benzhydroxamsäure.

Trotz vielen Bemühens konnte kein Anzeichen für die Existenz eines geometrisch isomeren Acetylesters gefunden werden.

Benzoylester der Benzhydroxamsäure (sogen. Dibenzhydroxamsäure),

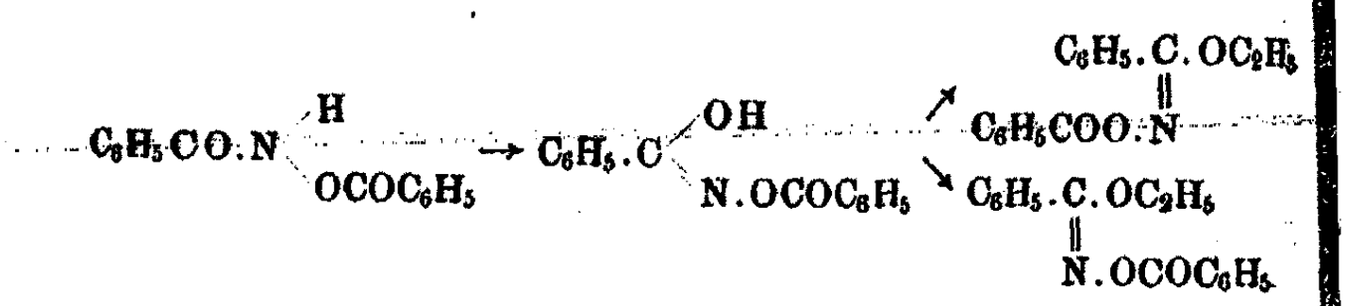


oder

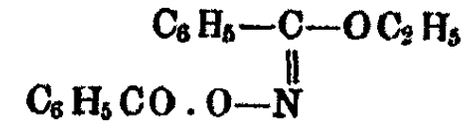


Nach dem Verfahren von Lossen aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin erhalten, schmilzt in reinem Zustande nicht, wie bisher angegeben, bei 153°, sondern bei 161°. Auch ich konnte, ebenso wenig

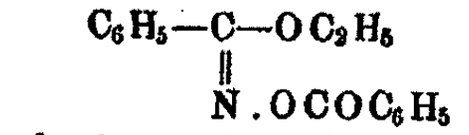
wie Lossen, trotz mannichfach abgeänderter Bedingungen kein zweites Isomere auffinden. Indessen liefert, wie ich nach Lossen ebenfalls bestätigen konnte, auch der reinste Benzhydroxamsäure-Benzoylester durch Verwandlung in das Kalisalz, Silbersalz und schliesslich durch Aethylirung stets ein Gemisch der beiden stereoisomeren Benzoylester der Aethylbenzhydroximsäure, wenn auch vom Ester der Aethylantibenzhydroximsäure nur etwa 1 pCt. Bei der Aethylirung wird eben das bewegliche Wasserstoffatom durch Aethyl ersetzt und dadurch die Existenz der beiden Stereoisomeren ermöglicht. Natürlich reagirt hierbei der Ester der Hydroxamsäure in seiner tautomeren Form als Derivat der Hydroximsäure:



Aus diesen Beziehungen und aus der Configuration der Aethylbenzhydroxamsäuren folgen natürlich auch für diese bisher »α- und β-Dibenzhydroximsäure-Aethyläther« genannten Aethylbenzhydroximsäure-Benzoylester die Configurationen:



Aethylsynbenzhydroximsäure-Benzoylester; Schmelzpunkt 58°;



Aethylantibenzhydroximsäure-Benzoylester; Schmelzpunkt 63°;

denn erstere Verbindung liefert bei der Verseifung die Synbenzhydroximsäure, letztere die Antisäure.

Paranitrobenzyläther der Benzhydroxamsäure, $C_6H_5.CO.NH(OCH_2C_6H_4NO_2)$:

Berechnete Mengen von Benzhydroxamsäure, Paranitrobenzylchlorid und Kalihydrat werden in wässerig-alkoholischer Lösung eine Stunde lang auf 70—80° erwärmt. Alsdann wird von einem ausgeschiedenen Zersetzungsproduct des Nitrobenzylchlorids abfiltrirt, angesäuert und mit viel Wasser ausgefällt. Der abgeschiedene Aether wird trocken einige Male mit etwas Aether ausgewaschen, in siedendem Alkohol gelöst, von einem gelben, pulverigen Körper abfiltrirt und beim Erkalten in glänzenden, gelblich gefärbten Blättern vom Schmelzpunkt 161° erhalten. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2OH$	Gefunden
N 10.3	10.5 pCt.

Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther lässt sich selbst durch kochendes Essiganhydrid nicht acetyliren; in neutraler Lösung giebt er mit Quecksilber- und Silbersalzen weisse, pulverige Niederschläge. — Auch dieser Aether wurde nur in einer einzigen Form beobachtet.

Die Versuche zum Nachweis von Stereoisomerie bei Derivaten des Benzenylchloroxims, $C_6H_5—C\begin{matrix}Cl\\ \diagdown\\ N.OR\end{matrix}$, wurden begonnen mit der

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzhydroxamsäure-Benzoylester (Dibenzhydroxamsäure),

in der Absicht, das Chlorid, $C_6H_5.C\begin{matrix}Cl\\ \diagdown\\ NO.COC_6H_5\end{matrix}$, darzustellen und auf Isomerie zu prüfen.

Durch Destillation von Benzhydroxamsäure-Benzoylester mit Phosphorpentachlorid entsteht nach Lossen Phenylcyanat und Benzoylchlorid. In ätherischer Verdünnung wird der Ester erst bei etwa 10° von dem langsam hinzugefügten Phosphorchlorid angegriffen, wobei der Geruch nach Benzoylchlorid auftritt. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde mit Sodalösung bis zum Verschwinden dieses Geruches gewaschen, wobei im Aether nur Spuren einer gegen 97° schmelzenden Substanz zurückblieben. Aus der concentrirten Sodalösung wurde beim Ansäuern Benzoësäure abgeschieden; die Mutterlauge enthielt Benzhydroxamsäure, die in Form ihres Baryumsalzes isolirt wurde und die Eisenchlorid-Reaction zeigte. Ein anderes Product konnte nicht aufgefunden werden.

Der Benzhydroxamsäure-Benzoylester wird also, wahrscheinlich durch die aus Phosphorchlorid gebildete Salzsäure, in Benzoylchorid und Benzhydroxamsäure gespalten:

$$C_6H_5CO.N<\begin{matrix}H\\ O\,CO\,C_6H_5\end{matrix} + HCl = C_6H_5CO.N<\begin{matrix}H\\ OH\end{matrix} + ClCO.C_6H_5.$$

Die Versuche wurden sodann fortgesetzt am

Benzenylchloroxim-Paranitrobenzyläther,

$$C_6H_5\begin{matrix}\\ Cl\end{matrix}>C = N.OCH_2C_6H_4NO_2,$$

welcher erstens aus Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther und Phosphorchlorid und zweitens aus Benzamidoxim-Paranitrobenzyläther durch Diazotirung in salzsaurer Lösung erhalten wurde.

1. Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther wird mit Phosphorpentachlorid unter stetigem Umrühren erwärmt, bis die anfangs verflüssigte Masse wieder fest geworden ist. Sie wird alsdann vorsichtig in Wasser eingetragen, abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei der reine Aether in kleinen, zu Drusen vereinigten Nädelchen vom Schmp. 92° und nahezu quantitativ gewonnen wird.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_2O_6Cl$		Gefunden		
C	57.90	57.9	—	— pCt.
H	3.78	4.8	—	— »
Cl	12.07	—	12.2	— »
N	9.65	—	—	9.9 »

In den Mutterlaugen ist ein gegen 65° schmelzender Körper enthalten, indess in so geringer Menge, dass nicht einmal eine Analyse ausgeführt werden konnte.

2. Aus Benzamidoxim-Paranitrobenzyläther,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C = N.OCH_2C_6H_4NO_2.$$

Dieser bisher noch unbekannte Aether entsteht durch einstündigen Erwärmen berechneter Mengen von Benzamidoxim, Nitrobenzylchlorid und Kali in wässerig-alkoholischer Lösung. Man dampft ein, zieht den basisch sich verhaltenden Aether mit Salzsäure aus, fällt ihn aus dem Filtrate durch Kali, krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um und erhält ihn so in derben, schwefelgelben Tafeln vom Schmelzpunkt 105—106°.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_3$		Gefunden
N	15.5	15.8 pCt.

Das salzsaure Salz scheidet sich aus der Lösung in warmer Salzsäure in farblosen Nadeln aus, und bildet durch Alkali den ursprünglichen gelben Aether wieder zurück.

Wird dieser Amidoximäther in stark salzsaurer Lösung tropfenweise mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, so scheiden sich alsbald weisse Flocken des Benzenylchloroximäthers ab:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C = N.OCH_2C_6H_4NO_2$$

$$+HNO_2+HCl = 2H_2O+N_2+\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C = N.OCH_2C_6H_4NO_2.$$

Dieselben schmolzen direct bei 65° unter starker Gasentwicklung, gaben bei der Analyse ungenügend stimmende Werthe, erhöhten aber durch Umkrystallisiren aus Alkohol ihren Schmelzpunkt auf 92°, und erwiesen sich nunmehr auch sonst vollständig mit dem oben beschriebenen Aether aus Benzhydroxamsäure als identisch.

Während somit hier die Frage nach der Existenz zweier stereoisomerer Derivate des Benzenylchloroxims offen blieb, wurde sie in bejahendem Sinne entschieden durch Untersuchung der

Benzenylchloroxim-Glycolsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C = N.OCH_2COOH.$$

Löst man die nach Koch dargestellte Benzenylamidoxim-Glycolsäure in Wasser, fügt überschüssige Salzsäure und dann berechnetes Natriumnitrit tropfenweise hinzu, es fällt nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C = N.OCH_2COOH$$

$$+ ONOH + HCl = 2H_2O + N_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C = N.OCH_2COOH$$

die erste Modification der Benenylchloroxim-Glycolsäure in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in ebensolchen Formen vom Schmelzpunkt 134—135° und ist äusserst leicht in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, wenig in Wasser, und gar nicht in Ligroïn löslich:

Ber. für $C_9H_8NClO_2$		Gefunden
C	50.58	50.5 pCt.
H	3.74	3.9 »
N	6.56	6.7 »
Cl	16.60	16.4 »

In mässig concentrirtem Natron löst sie sich zunächst, wird aber bald als seideglänzendes Natronsalz abgeschieden.

Die durch Umkrystallisiren aus dem Rohproducte gewonnene Säure lässt sich wochenlang unverändert aufbewahren; auch die aus dem Natronsalz gefällte Säure zeigt zunächst stets denselben Schmelzpunkt 134—135°. Lässt man sie aber in dieser angesäuerten Flüssigkeit einige Tage stehen, so zerfallen die durchsichtigen Blättchen allmählich zu einem weissen Pulver. Alsdann ist nur noch der kleinste Theil der Substanz in Alkohol leicht löslich und die unveränderte Säure; der grösste Theil bleibt als nahezu unlöslich zurück, schmilzt erst bei 195°, ist aber zufolge der Analyse ebenfalls eine Benzenylchloroxim-Glycolsäure, stellt also die zweite Modification derselben dar:

Ber. fur $C_9H_8NClO_2$		Gefunden
C	50.58	50.5 pCt,
H	3.64	3.8 »
N	6.56	6.8 »
Cl	16.60	16.5 »

Dieses Isomere ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; am besten kann es aus Eisessig in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Es ist ferner eine stärkere Säure als die leicht lösliche Form; denn aus einem Gemisch der alkalischen Lösungen beider wird bei fractionirtem Ansäuern stets zunächst die leicht lösliche, niedrig schmelzende Säure gefällt. Dass diese beiden »Modificationen« ebenfalls Stereoisomere sind entsprechend den Configurationen

$$C_6H_5-C-Cl \qquad C_6H_5-C-Cl$$
$$\quad\;\; \| \qquad\quad \text{und} \qquad\quad \| \quad\;\;$$
$$COOHCH_2O-N \qquad\qquad N-OCH_2COOH$$

ist zwar so gut wie sicher, soll indess durch eingehendere Untersuchung genau nachgewiesen werden.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnikums.

---

3. A. Bertram: Zur Kenntniss des Monophenylthioharnstoffs und der Imidocarbaminthiosäureester [1]).

[Aus dem Berliner Univ.-Laborator. No. DCCCLXXVIII.]

(Eingegangen am 15. December.)

Nachdem Claus 1874 die Eigenartigkeit der Reaction zwischen Thioharnstoff und Halogenalkylen erkannt hatte [2]), wurde dieselbe besonders an disubstituirten Thioharnstoffen eingehend studirt, namentlich von Bernthsen, Will, Rathke, Bielschowsky, Reimarus, Evers, Förster [3]). Ich habe zunächst unternommen einen einfach substituirten Thioharnstoff der Claus'schen Reaction zu unterwerfen und zwar den Monophenylthioharnstoff.

Man erhält Monophenylthioharnstoff leicht nach der von Clermont [4]) angegebenen Methode. Es dürfen ziemlich concentrirte Lösungen des salzsauren Anilins und Rhodanammoniums angewendet werden, jedoch darf man mit der Concentration nicht zu weit

---

[1]) Auszug aus des Verfassers Inaug.-Diss. Berlin 1890.

[2]) Claus, diese Berichte VII, 236; VIII, 41.

[3]) Diese Berichte XI, 492; XII, 574; XIV, 1485; XV, 338; XIV, 1774; XV, 1309; XIX, 1348; XX, 962; XXI, 1857; (ferner kürzlich von G. Noah diese Berichte XXIII.

[4]) Clermont, diese Berichte IX 446.

gehen, weil sonst grössere Mengen von Diphenylthioharnstoff entstehen. Etwa das gleiche Gewicht Wasser wie die verwendeten Materialien anzuwenden, erwies sich als ein vortheilhaftes Verhältniss. Das Umkrystallisiren erfolgt zweckmässig aus kochendem Wasser, nachdem man das zerriebene Reactionsproduct mit kaltem Wasser bis zum Ausbleiben der Rhodanreaction ausgewaschen hat. Die Krystalle werden an der Luft getrocknet; beim Trocknen bei 100° bemerkt man Phenylsenfölgeruch und Gelbfärbung der Krystalle.

Einwirkung von Jodmethyl auf Monophenylthioharnstoff.

Werden je 1 Mol. gepulverter Monophenylthioharnstoff und Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gemischt, so erstarrt das Gemenge nach wenigen Minuten unter freiwilliger bedeutender Temperaturerhöhung zu einem festen Krystallkuchen. Weiteres Erwärmen ist nicht zu empfehlen, ebensowenig wie Mässigung der lebhaften Reaction durch Abkühlen. Das Product ist schon in kaltem Wasser, meist bis auf einen kleinen Rest unveränderten Phenylthioharnstoffs, ziemlich leicht löslich.

Nahezu quantitativ verläuft die Reaction, wenn man dem Gemisch etwas Alkohol hinzufügt und die Reaction durch mässiges Erwärmen einleitet. Aus der zuerst entstehenden gelblich gefärbten Flüssigkeit scheiden sich bald farblose Krystalle aus. Aus der Mutterlauge kann durch Aether der grösste Theil des entstandenen Salzes ausgefällt werden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, leichter durch nochmaliges Auflösen in starkem (96 pCt.) Alkohol und Ausfällen mit Aether wird das Salz in guter Reinheit erhalten und zeigt dann den Schmelzpunkt 147°. — Die Analyse ergab, dass glatt 1 Mol. Jodmethyl zu 1 Mol. des Harnstoffs sich addirt hatte und zwar war das Jodhydrat einer Base entstanden, die, wie folgt, (nach der von Bernthsen vorgeschlagenen, von den übrigen oben genannten Chemikern [1]) gebrauchten Nomenclatur) als Imido-phenyl-carbaminthiosäuremethylester zu bezeichnen ist.

Man erhält die freie Base aus dem Jodhydrat am besten durch Mischen der wässrigen Lösung mit Natriumcarbonatlösung und sofortiges Ausschütteln mit Aether. Die ätherische Lösung der Base muss sorgfältig mit Wasser gewaschen werden, da Gegenwart von Carbonaten der Alkalien, ebenso der Alkalien selbst, baldige Zersetzung der Base herbeiführt. Eine geringe Zersetzung tritt auch bei Anwendung von Natriumcarbonat ein. — Beim langsamen Verdunsten

[1]) Nur G. Noah macht neuerdings eine Ausnahme, indem er den aus Diäthylthioharnstoff erhaltenen Basen die Namen der trisubstituirten Thioharnstoffe beilegt. Diese Berichte XXIII, 2195.

der ätherischen Lösung, am besten unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol, erhält man die Base in farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen; ihr Schmelzpunkt ist 71°.

Herr Dr. Fock hatte die Güte dieselben krystallographischer Untersuchung zu unterziehen und theilte hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.3649 : 1 : 0.8914.$$

$$\beta = 64^0\ 43'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\}\ \infty P,\quad c = \{001\}\ 0P \text{ und } o = \{\bar{1}11\}\ +P.$$

Farblose Krystalle von 5—6 mm Durchmesser, anscheinend Rhomboëder, indem die Flächen des Prismas und der Basis gleichmässig vorherrschen, während die Pyramide O nur selten und dann in ganz untergeordneter Ausbildung auftritt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$78^0\ 2'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$74^0\ 24'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$54^0\ 11'$	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	—	$81^0\ 42'$
$o : m = (\bar{1}11) : (110)$	$66^0\ 50'$	$66^0\ 53'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Prisma m, minder vollkommen nach der Symmetrieebene, welche als Krystallfläche nicht beobachtet wurde.

Die Analyse der Base $C_8H_{10}N_2S$ ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	57.88	57.83 pCt.
H	6.21	6.03 »
N	17.08	16.87 »
S	—	19.27 »

Die Base ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol; wenig in heissem Wasser, kaum in kaltem Wasser und in Ligroïn. In reinem Zustand ist sie völlig geruchlos und hält sich trocken bei Luft- und Lichtabschluss sehr gut.

Salze.

Das Jodhydrat, (Schmelzp. 147°) ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig und krystallisirt daraus in schönen farblosen Nadeln oder Prismen. In Wasser ist es schwerer löslich als das Bromhydrat; das Chlorhydrat ist das am leichtesten lösliche dieser drei Salze[1]).

[1]) Vergl. die Angaben über Löslichkeit einer verwandten Base: Diese Berichte XV, 343.

Mit Schwefelsäure wurden zwei Sulfate erhalten, $C_8H_{10}N_2S'H_2SO_4$ welches saure Reaction zeigte, bei 171° unter Bräunung schmolz, und $2(C_8H_{10}N_2S), H_2SO_4$, von neutraler Reaction, ebenfalls bei 171°, jedoch zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend.

Man erhält alle diese Salze am leichtesten, wenn man die Base in Alkohol löst, concentrirte Säure zufügt und das Salz mittelst Aether ausfällt. So wurde ferner erhalten das Nitrat als weisses krystallinisches Pulver, bei 113° schmelzend, das Acetat vom Schmelzp. 115°. Das Pikrat wird durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit concentrirter, wässriger Pikrinsäurelösung erhalten; es bildet schöne rechteckige Blättchen von tiefgelber Farbe. Schmelzp. 175°.

Das Platindoppelsalz $(C_8H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$ bildet einen krystallinischen, orangefarbigen Niederschlag, es schmilzt und zersetzt sich bei 184°.

Constitution der Base, $C_8H_{10}N_2S$.

Zum Nachweis der Constitution der Base wurde sie zunächst der trockenen Destillation unterworfen. Neben Methylmercaptan wurde hauptsächlich Anilin erhalten. Die Abspaltung von Mercaptan beweist, dass die Methylgruppe bei der Vereinigung des Jodmethyls mit dem Phenylthiobarnstoff sich dem Schwefel angelagert haben musste; dagegen lässt sich ein Schluss, welche der beiden Formeln

$$CH_3S.C.NHC_6H_5:NH \text{ oder } CH_3S.C.NH_2:NC_6H_5$$

der Base zukommt, nicht ziehen.

Das Verhalten der Base gegen Schwefelkohlenstoff gab ebenfalls keinen Aufschluss. Das Reactionsproduct enthielt nur Mercaptan, Anilin, Rhodanwasserstoff und Phenylsenföl; dagegen konnte Phenyldithiocarbaminsäuremethylester[1]) oder Dithiocarbaminsäuremethylester nicht isolirt werden. Es gelang aber der Versuch, die Imidgruppe in der Verbindung durch Sauerstoff zu ersetzen, indem die Base der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (20 pCt.) bei 160° ausgesetzt wurde. Nach vierstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr hatte sich ein schwach gelblich gefärbtes Oel gebildet, das sich in Alkohol leicht löste und aus der Lösung durch Wasser als dünne farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 84—85° ausgefällt werden konnte.

Die Elementaranalyse ergab Werthe, welche auf die Formel C_8H_9NOS stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	57.49	57.61 pCt.
H	5.39	5.19 »
N	8.38	8.71 »

[1]) Will, Diese Berichte XV, 343.

Diese Verbindung ist der von Will[1]) bereits beschriebene Phenylcarbaminthiosäuremethylester von der Constitution $CH_3S.C.NHC_6H_5:O$, dessen Entstehung den Beweis liefert, dass die Base die Constitution $CH_3.S.C.NHC_6H_5:NH$ hatte und demnach, wie schon gesagt, als Imidophenylcarbaminthiosäuremethylester zu bezeichnen ist.

Es wurde sodann untersucht, wie diese neue Base sich bei Behandlung mit Jodmethyl verhält.

Es findet Einwirkung von Jodmethyl auf die Base $C_8H_{10}N_2S$ statt und zwar ausschliesslich im Verhältniss je eines Moleküls.

Nachdem anfangs mässig erwärmt worden, entsteht in lebhafter Reaction ein Additionsproduct $C_9H_{13}N_2SJ$, wiederum das Jodhydrat einer neuen Base. Man erhält das Salz am besten rein, wenn man bei der Darstellung etwas absoluten Alkohol zufügt und später durch vorsichtigen Zusatz von absolutem Aether das Salz aus der Lösung fällt. Aus Wasser ist es schwerer krystallisirt zu erhalten. Die Laugen werden eingedampft und zur Herstellung der freien Base benutzt. Die Analyse des Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden		
C	35.07	35.49	—	pCt.
H	4.22	4.69	—	»
N	9.09	9.12	—	»
J	41.23	40.93	41.04	»

Durch Ausfällen mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether wird daraus die Base $C_9H_{12}N_2S$ gewonnen, die nach dem Verdunsten des Aethers als schwach gelblich gefärbtes Oel zurückbleibt; sie erstarrt bei 0° noch nicht.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	59.61	60.00 pCt.
H	6.68	6.67 »
N	15.88	15.55 »

Die Eigenschaften dieser Base sind, mit Ausnahme des Aggregatzustandes, denen der erstbeschriebenen ganz analog; auch diese zeigt, vollkommen rein, keinen Mercaptangeruch.

Von den Salzen ist das Jodid bereits erwähnt; es schmilzt bei 184°.

Das Pikrat bildet kleine Prismen; es zeigt etwas hellere Farbe als das der Base $C_8H_{10}N_2S$; ebenso zeigt das Platindoppelsalz hellere Farbe, als das der vorigen homologen Base. Eine Platinbe-

[1]) Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

stimmung desselben ergab Pt = 25.51 pCt. Für $(C_9H_{12}N_2S)H_2PtCl_6$ berechnet sich Pt = 25.32 pCt. Sulfate und Acetat wurden krystallisirt nicht erhalten.

Die Constitution der Base $C_9H_{12}N_2S$ konnte entweder $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5:NH$ oder $CH_3S.C.NHC_6H_5:NCH_3$ sein.

Das Verhalten derselben gegen Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur ergab auch hier kein befriedigendes Resultat. Neben Rhodanwasserstoff, Mercaptan, Phenylsenföl wurde aus dem schmierig-harzigen Reactionsproduct nur eine ganz geringe Menge eines bei 84° schmelzenden Körpers erhalten.

Dagegen lieferte dreistündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (20 pCt.) auf 160—170° ein gelblich gefärbtes, beim Abkühlen erstarrendes Oel; nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolzen die erhaltenen dünnen Blättchen bei 54°. Eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab C = 59.31, H = 6.24 pCt.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $C_9H_{11}NOS$, für welche sich C = 59.67, H = 6.08 pCt. berechnen.

Hierdurch erwies sich diese Verbindung als das höhere Homologe des oben genannten Phenylcarbaminthiomethyls und zwar als Methylphenylcarbaminthiosäuremethylester, $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5:O$, dessen Entstehung beweist, dass der angewendeten Base $C_9H_{12}N_2S$ die Constitution $CH_3S.C.N.CH_3C_6H_5:NH$ zukommt und dieselbe somit als Imidomethylphenylcarbaminthiosäuremethylester zu bezeichnen ist.

Jodmethyl hatte demnach auf die Base $CH_3S.C.NHC_6H_5:NH$ so eingewirkt, dass das in der Amidstellung befindliche Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt wurde.

Auch das letzte in der Imidstellung befindliche Wasserstoffatom konnte schliesslich direct durch Behandeln der letzterhaltenen Base mit Jodmethyl durch die Methylgruppe substituirt werden und der Methylimido-methylphenylcarbaminthiosäuremethylester, $C_{10}H_{14}N_2S$, hergestellt werden.

Wurde die Base $C_9H_{12}N_2S$ in Gegenwart von 96 procentigem Alkohol mit Jodmethyl am Rückflusskühler erwärmt, so wurde nur Methylalkohol und das Jodhydrat der angewendeten Base gebildet. Dagegen wirkte Jodmethyl substituirend auf die Base ein, wenn beide Bestandtheile sorgfältig getrocknet wurden und ohne Zusatz aufeinander einwirkten. Die Gewinnung des reinen Jodhydrates, sowie der dritten neuen Base erfolgte in gleicher Weise wie bei den vorigen; ebenso die des Pikrates und Platindoppelsalzes. Acetat und Sulfate wurden gleichfalls nicht krystallisirt erhalten.

Weder tritt bei der Herstellung dieser Base Mercaptangeruch auf, noch erleidet sie bei längerem Aufbewahren eine Veränderung, sie lässt sich sogar bei etwa 265° unter gewöhnlichem Luftdruck destilliren, wobei nur ein kleiner Zersetzung erleidet; sie reagirt stark alkalisch.

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	61.86	61.07	61.14	61.33	—	—	pCt.
H	7.22	7.27	7.19	7.36	—	—	»
N	14.43	—	—	—	14.78	—	»
S	16.49	—	—	—	—	16.88[1])	»

Salze dieser Base.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{14}N_2SHJ$, schmilzt bei ca. 184°. Es ist noch viel leichter löslich als die Jodhydrate der vorigen Basen[2]).

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
J	39.45	39.44 pCt.

Das Pikrat, von citronengelber Farbe, schmilzt bei 126°.

Das Platindoppelsalz schmilzt bei ca. 174° unter Zersetzung.

Constitution der Base $C_{10}H_{14}N_2S$.

Aus $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5:NH$ enstanden, konnte die Base nur die Constitution $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5:NCH_3$ haben, was durch das Verhalten derselben gegen Schwefelkohlenstoff und verdünnte Schwefelsäure bei hoher Temperatur bestätigt wurde.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 160° lieferte die Base neben wenig Mercaptan ein dunkelgefärbtes Product, aus welchem, nach Entfernung des Methylsenföls mittelst Wasserdampf, durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol nahezu farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 88° erhalten wurden, deren Analyse ergab, dass ihnen die Zusammensetzung $C_9H_{11}NS_2$ zukommt.

	Gefunden	Berechnet
C	53.82	54.82 pCt.
H	5.73	5.58 »
N	7.40	7.11 »
S	32.16	32.49 »

[1]) Schwefelbestimmung nach Carius. Vergl. Fresenius, Quant. Anal. VI. Aufl. Bd. II S. 86.

[2]) Ferner zeigte es sich, dass mit den eintretenden Methylgruppen die Schmelzpunkte der Salze niedriger wurden und die Farbe der Pikrate und Platindoppelsalze stufenweis heller wurde.

Die Constitution derselben ist $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5:S$, demnach Methylphenyldithiocarbaminsäuremethylester, das nächst höhere Homologe des von Will dargestellten Methyläthers der Phenyldithiocarbaminsäure, welchem es sich in seinen Reactionen entsprechend verhält. Der Schmelzpunkt liegt dem nahe, welchen das aus der Base $C_9H_{12}N_2S$ mit Schwefelkohlenstoff erhaltene, wohl weniger reine Product zeigte (84°), mit welchem es identisch sein muss, da aus $C_9H_{12}N_2S + CS_2$ ebenfalls nur $C_9H_{11}NS_2$ entstehen kann, neben CSNH.

Erhitzen der Base $C_{10}H_{14}N_2S$ mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° lieferte ebenso wie oben die Base $C_9H_{12}N_2S$ den Methylphenylcarbaminthiosäuremethylester $CH_3S.C.N.CH_3C_6H_5:O$, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 54°.

Imidophenylcarbaminthioäthyl, Imidoäthylphenylcarbaminthioäthyl und Aethylimidoäthylphenylcarbaminthioäthyl.

In derselben Weise wie mit Jodmethyl wurden aus dem Monophenylthioharnstoff die entsprechenden Jodäthyladditionsproducte und Basen dargestellt. Die Reaction verläuft mit Jodäthyl bedeutend träger, als mit Jodmethyl und man muss $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Dampfbade erhitzen. Die Ausbeute ist auch hier befriedigend. Die Salze der entstehenden Basen sind wesentlich leichter in Wasser löslich, als die Methylverbindungen, ebenso in Alkohol und einem Gemisch von Alkohol mit Aether, so dass sie durch Aether aus der alkoholischen Lösung nicht ausgefällt werden können. Die Gewinnung der Additionsproducte und die Darstellung der Basen weicht von der der Methylverbindungen nicht ab, so dass ich darauf verweisen kann.

Addition von Jodäthyl zu Monophenylthioharnstoff.

Analyse des Jodhydrates $C_9H_{13}N_2SJ$.

	Gefunden	Berechnet
J	41.42	41.23 pCt.

Schmelzpunkt 103°.

Die Base $C_9H_{12}N_2S$ bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, spaltet aber durch Alkalien, auch deren Carbonate, leicht Mercaptan ab.

Analyse.

	Gefunden	Berechnet
N	15.84	15.55 pCt.

Die Constitution ist $C_2H_5S.C.NHC_6H_6:NH$; ihr Name

Imidophenylcarbaminthioäthyl.

Salze.

Das Pikrat kann aus verdünntem Alkohol gut krystallisirt erhalten werden; sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

Das Platindoppelsalz $2(C_9H_{12}N_2S)\,H_2PtCl_6$ ist in Wasser wenig löslich.

	Gefunden	Berechnet
Pt	25.30	25.52 pCt.

Die Vereinigung dieser Base $C_9H_{12}N_2S$ mit Jodäthyl erfolgte, ohne dass eine Reaction sichtbar wurde. Das Jodhydrat, $C_{11}H_{16}N_2SHJ$, wurde aus Benzol krystallisirt erhalten.

	Gefunden	Berechnet
J	37.34	37.80 pCt.

Das Pikrat $(C_{11}H_{16}N_2S)\,C_6H_2(NO_2)_3OH$ schmilzt bei 170°.

	Gefunden	Berechnet
C	46.68	46.44 pCt.
H	4.47	4.37 »

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 148° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{32}N_4S_2PtCl_6$
Pt	23.78	23.79 pCt.

Nach Analogie mit der Methylverbindung ist die Constitution der Base $C_2H_5S.C.NC_2H_5\,C_6H_5:NH$, ihr Name:

Imidoäthylphenylcarbaminthioäthyl.

Die Darstellung des

Aethylimidoäthylphenylcarbaminthioäthyls,
$C_2H_5S.C.NC_2H_5\,C_6H_5:NC_2H_5$,

bot dieselben Schwierigkeiten wie die der entsprechenden Verbindung in der Methylreihe. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint eine Einwirkung des Jodäthyls auf die Base $C_{11}H_{16}N_2S$ nicht stattzufinden. Unter Zusatz von Alkohol, wirkte Jodäthyl nicht substituirend ein; dagegen fand Einwirkung statt, wenn nach sorgfältigstem Trocknen das Gemenge der Base mit Jodäthyl etwa eine halbe Stunde auf dem Dampfbade erwärmt wurde.

Aus dem wasserlöslichen Theil wurde die Base $C_{13}H_{20}N_2S$ gewonnen.

	Gefunden	Berechnet
C	66.04	66.10 pCt.
H	8.94	8.47 »
N	11.92	11.87 »

Die Base liess sich fast unzersetzt bei ca. 273° destilliren, sie ist fast geruchlos, von gelblicher Farbe.

Das Pikrat schmilzt bei ca. 96°.

Das Platindoppelsalz, bei 135° schmelzend, zersetzte sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur.

	Gefunden	Berechnet
Pt	22.11	22.28 pCt.

Da sich

$$C_2H_5.S.C.NC_6H_5C_6H_5 : NC_6H_5$$ [1])

aus $C_2H_5S.C.NHC_6H_5 : NC_6H_5$ [2]) ohne Schwierigkeit in alkoholischer Lösung darstellen lässt, so darf aus den in der Methyl- und Aethylreihe erhaltenen Resultaten geschlossen werden, dass sich in in diesen Estern der Imidwasserstoff schwieriger substituiren lässt, als der Amidwasserstoff.

Verhalten trisubstituirter Thioharnstoffe gegen Halogenalkyle.

Grodzki [3]) beschreibt als Tetraäthylthioharnstoff einen Körper, den er aus Triäthylthioharnstoff und Aethyljodid dargestellt hatte. Eine seiner Arbeit angefügte Notiz weist darauf hin, dass der erhaltene Körper seinen Eigenschaften nach wahrscheinlich in die Reihe der Imidocarbaminthiosäureester gehöre. In einigen unserer neuesten Lehr- und Handbücher findet sich dennoch als Tetraäthylthioharnstoff die von Grodzki dargestellte Verbindung aufgeführt. Durch nachfolgenden Versuch sollte bewiesen werden, dass auch trisubstituirte Thioharnstoffe mit Jodalkylen analoge Verbindungen liefern, wie mono- und di-substituirte, und nicht Tetraalkylthioharnstoffe.

Zum Versuch wählte ich den von Gebhard [4]) beschriebenen Methyl-*s*-diphenylthioharnstoff, da es vorauszusehen war, dass dieser mit Jodmethyl: $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5 : NC_6H_5$ liefern würde, woraus dann durch Schwefelkohlenstoff, $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5 : S$, erhalten werden konnte, derselbe Ester, der aus $CH_3S.C.N.CH_3C_6H_5 : NCH_3$ erhalten wurde. Dadurch war dann die Analogie der Constitution der Phenylverbindung mit der Methylverbindung unzweifelhaft erwiesen.

Die Reaction zwischen Methyl-*s*-diphenylthioharnstoff und Jodmethyl tritt freiwillig nach kurzer Zeit schon bei Zimmertemperatur ein und macht das Gemisch zu einem harten Krystallbrei erstarren, der selbst in heissem Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich ist. In der wässerigen Lösung des entstandenen Additionsproductes konnte das Jod durch Silbernitrat direct bestimmt werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}N_2SJ$
J	33.39	33.07 pCt.

Aus der Lösung dieses Jodhydrates in salzsäurehaltigem Wasser wurde durch Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether die freie Base, $C_{15}H_{16}N_2S$, Phenylimidomethylphenylcarb-

---

[1]) Rathke, diese Berichte XIV, 1774.
[2]) Bernthsen und Friese, diese Berichte XV, 567.
[3]) Grodzki, diese Berichte XIV, 2757.
[4]) Gebhard, diese Berichte XVII, 2089.

aminthiomethyl, $CH_3S.C.NCH_3C_6H_5:NC_6H_5$, als schwach gelbliches Oel gewonnen, das nur schwachen Geruch zeigte und sich fast unzersetzt bei einer 300° übersteigenden Temperatur destilliren liess. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2S$
N	11.32	10.94 pCt.

Wurde diese Base mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 160° erhitzt, so konnten aus dem Reactionsproduct feine, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 88° erhalten werden. Durch die Analyse wurde bestätigt, dass diese der erwartete Methylphenyldithiocarbaminsäuremethylester (vergl. S. 55) waren.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NS_2$
C	54.53	54.82 pCt.
H	5.79	5.58 »

Ein solches Derivat hätte aus einem Tetraalkylthioharnstoff nicht entstehen können und ergiebt sich daraus, dass die von Grodzki hergestellte Verbindung nicht als Tetraäthylthioharnstoff, sondern als Aethylimidodiäthylcarbaminthioäthyl zu bezeichnen ist[1]).

Völlig substituirte Thioharnstoffe können nur auf anderem, von dem obigen verschiedenen Wege dargestellt werden. So erhielt Bernthsen[2]) den Tetraphenylthioharnstoff aus Tetraphenylguanidin durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Monophenylthioharnstoff.

Moleculare Mengen Diphenylthioharnstoff und Aethylenbromid vereinigen sich, mit einander erwärmt, unter Bromwasserstoffabspaltung zu dem Brombydrat einer Base von der Constitution

$$CH_2.CH_2.S.C.N.C_6H_5:NC_6H_5$$ [3]).

Es durfte erwartet werden, dass andere Thioharnstoffe Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung liefern würden; doch nur disubstituirte Thioharnstoffe entsprachen dieser Erwartung. — Der nichtsubstituirte Thioharnstoff lieferte mit Aethylenbromid ein von jenen »Hydrosulfhydantoïnen« wesentlich verschiedenes Product[4]),

$$NH:NH_2.C.S.C_2H_4.S.C.NH_2:NH,$$

indem die Reaction in ähnlichem Sinne verlief, wie die zwischen Thioharnstoffen und Alkylhaloïden.

---

[1]) Vergl. Fussnote Seite 49.
[2]) Bernthsen, diese Berichte XV, 1530.
[3]) Will, diese Berichte XIV, 1490.
[4]) Andreasch, Wiener Sitzungsber. d. Ak. 1883, 452.

Gegen Monophenylthioharnstoff verhält sich Aethylenbromid ebenso, wie gegen den nichtsubstituirten Thioharnstoff, und in keiner Weise gelang es, auf directem Wege ein dem Diphenylhydroeulfhydantoïn entsprechendes Derivat zu erzeugen.

Wurden Monophenylthioharnstoff und Aethylenbromid in Mengen von je einem Molekül am Rückflusskühler erwärmt, so liess die bald eintretende Reaction die Hälfte des Aethylenbromids unangegriffen; eine Bromwasserstoffentwickelung fand auch bei wesentlicher Steigerung der Temperatur nicht statt. Das Product war ein nur wenig gebräuntes Salz, aus dessen wässeriger Lösung durch Natriumcarbonat die Base in weissen Flocken ausgefällt wurde. Die Analyse derselben ergab, dass eine Vereinigung nicht gleicher Moleküle, sondern von je zwei Molekülen des Harnstoffs mit einem Molekül Aethylenbromid stattgefunden hatte.

	Gefunden
C	57.46 pCt.
H	5.73 »

Dieselbe Base wurde erhalten, wenn der im genannten Verhältniss hergestellten Mischung der Componenten etwas Alkohol zugesetzt wurde. Selbst aus der im Sieden erhaltenen Lösung scheidet sich das Bromhydrat der neuen Base theilweise aus.

Die Base, durch Natriumcarbonat ausgeschieden, wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und ergab dann bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_4S_2$
C	57.42	58.18 pCt.
H	5.48	5.46 »
N	17.08	16.97 »
S	19.18	19.39 »

Die Base ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt liegt nahe 139°. Schon bei dieser Temperatur, schneller bei höherer zersetzt sie sich unter Abspaltung von Aethylenmercaptan, woraus sich ergiebt, dass auch sie als ein Imidocarbaminthiosäureester zu betrachten ist und nicht als ein Aethylenthioharnstoff. Unentschieden blieb noch, welche der beiden Amidgruppen des Phenylthioharnstoffs die Imidgruppe des Esters gebildet hatte.

Mehrere zur Beantwortung dieser Frage angestellte Versuche (Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und von verdünnter Schwefelsäure bei hoher Temperatur) führten nicht zu dem gewünschten Resultat; es blieb unentschieden, ob der Base die Formel

$$HN : C_6H_5HN.C.S.C_2H_4.S.C.NHC_6H_5 : NH$$

oder

$$C_6H_5N : HHN.C.S.C_2H_4.S.C.NHH : NC_6H_5$$

zukommt, oder gar, ob ein Gemenge beider vorlag. Für letzteres spricht, dass bei wiederholter Darstellung der Base die erhaltenen Mengen nicht constant den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Durch fractionirtes Umkrystallisiren konnten indess zwei Producte von verschiedenem Schmelzpunkt nicht gewonnen werden.

Die Analysen der Salze beweisen auch nur, dass der Base die angegebene Bruttoformel zukommt, entscheiden aber nicht die Constitutionsfrage. — Die experimentelle Untersuchung dieses Gegenstandes musste leider abgebrochen werden. Erwägt man, dass die Addition von Jodmethyl zu Phenylthioharnstoff in der Weise erfolgt, dass die Phenylgruppe in der Amidstellung verbleibt, so dürfte die Annahme berechtigt sein, dass bei der ganz ebenso verlaufenden Addition des Aethylbromids dieses ebenfalls geschieht. Die erhaltene Base wäre daher als

Imidophenylcarbaminthiosäureäthylenester[1])

zu bezeichnen.

Salze dieser Base (Schmp. 139°):

Das Bromid, feine Nadeln, leicht in Wasser löslich, schmilzt bei 214°.

Das Chlorid, dem Bromid ganz ähnlich, schmilzt bei 218°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}S_2N_4Cl_2$
Cl	17.96	17.62 pCt.

Das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{20}N_4S_2PtCl_6$, von hellrothbrauner Farbe, schmilzt, sich unter Aufschäumen zersetzend, bei etwa 150°. Zur Analyse wurde das bei 100° getrocknete Salz verwendet.

	Gefunden	Berechnet
Pt	26 52	26.55 pCt.

[1]) Diese Benennung schliesst sich an die von Andreasch gewählte an, welcher

$$HN:H_2N.C.S.C_2H_4.S.C.NH_2;NH$$

als Imidocarbaminthiosäureäthylenester bezeichnete.

Zu bemerken ist, dass W. Will den Namen Phenylimidophenylcarbaminthiosäureäthylenester für die Verbindung $\begin{matrix}CH_2.CH_2.S.C.NC_6H_5\\ |_____|\end{matrix}$ verwendet, welche er auch Diphenylhydrosulfhydantoïn nennt. (Beilstein [II. Aufl., 2, 283 und 292] nennt sie Aethylenthiocarbanilid.) Andreasch gebraucht nur diese Benennung für die letzte Formel und dementsprechend für

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.S.C.NH:NH\\ |_____|\end{matrix}$$

nur Hydrosulfhydantoïn. Gabriel wiederum nennt letzteres Aethylenpseudothioharnstoff oder nach der Nomenclatur von Hantzsch μ-Imidothiazolidin. (Diese Berichte XXII, 1142.)

Das Pikrat, $C_{16}H_{18}N_4S_2 + 2\,C_6H_2OH(NO_2)_3$, bildet sich als krystallinische Fällung beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten; es schmilzt bei 196°.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	42.43	42.64 pCt.
H	3·47	3.05 »

Einwirkung von Brom auf Imidophenylcarbaminthiomethyl. Dibromphenylharnstoff und Tribromphenylharnstoff.

Unter den Derivaten, welche durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Thioharnstoffe entstehen, war bisher nur der Phenylimidophenylcarbaminthiosäureäthylester auf sein Verhalten gegen Halogene geprüft worden. Rathke[1]) fand, dass dieser Ester gespalten, die Mercaptangruppe oxydirt und ausserdem ein Körper gebildet wurde, welchem er die Constitution $Cl.C.NHC_6H_5:NC_6H_5$ zuschrieb. Diese auffallend erscheinende Reaction war Veranlassung, die Einwirkung eines Halogens auf einen zweiten jener Ester zu untersuchen. Wurde die Lösung des oben (Seite 49) beschriebenen Imidophenylcarbaminthiosäuremethylesters in verdünnter Bromwasserstoffsäure mit Bromwasser versetzt, so entstand sofort ein flockiger, röthlich-weisser Niederschlag; es wurde daher mit dem Zusatz von Bromwasser so lange fortgefahren, wie noch eine Ausscheidung erfolgte und bis die Färbung des Broms längere Zeit bestehen blieb. Die stark saure Flüssigkeit wurde dann von dem Niederschlage getrennt, durch Kalilauge neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstande zog heisser 96 procentiger Alkohol eine Substanz aus, die sich beim Erkalten als lange, sehr dünne, farblose Fasern wieder ausschied. Durch die Analyse wurde sie als das Kaliumsalz der Methylsulfonsäure erkannt.

Gefunden	Ber. für CH_3KSO_3
K 29.24	29.10 pCt.

Demnach war auch hier die Mercaptangruppe abgespalten und zu Sulfonsäure oxydirt worden.

Der erhaltene Niederschlag erwies sich als ein Gemenge verschiedener Körper, indem er Fractionen von verschiedener Löslichkeit in Alkohol und von verschiedenen Schmelzpunkten lieferte.

Zur Erzielung, wenn möglich, eines einheitlicheren Productes wurde in die im Sieden erhaltene, wenig verdünnte Lösung der Base Brom in Dampfform eingeleitet, bis es nicht mehr absorbirt wurde. An der Mündung des Kölbchens, aus welchem der Dampf der sieden-

[1]) Diese Berichte XIV, 1779.

den Lösung ausströmte, setzten sich bei dieser Operation lange, dünne Nadeln an. Das Reactionsproduct, eine braune, weiche Masse, wurde daher zunächst im Wasserdampfstrom von dem flüchtigen Theil befreit. Dieser setzte sich bereits im Kühlrohr fast vollständig ab; getrocknet, zeigten die Nadeln den Schmelzpunkt 121° (Theil a). Der Rückstand im Kölbchen konnte durch Behandeln mit Aether, Umkrystallisiren aus Alkohol und fractionirtes Ausfällen aus der alkoholischen Lösung in vier weitere Fractionen zerlegt werden, welche die Schmelzpunkte 125—150° (b), 270° (c), 200° (d), 180—190° (e) zeigten. Sämmtliche Theile erwiesen sich als schwefelfrei und stark bromhaltig. Das Brom konnte durch Silbernitrat erst nach Zerstörung der Substanz mittelst Salpetersäure nachgewiesen werden.

Theil a erwies sich durch die Analyse als s-Tribromanilin (NH_2 in 1, Br in 2, 4, 6).

	Gefunden im Mittel	Ber. für $C_6H_4Br_3N$
C	21.62	21.82 pCt.
H	1.38	1.21 »
N	4.68	4.24 »
Br	72.29	72.73 »

Theil b und e erwiesen sich als Gemische der Fractionen c und d.

Theil c. Die gefundenen Werthe ergaben zusammen weniger als 100 pCt.; das Fehlende konnte nur Sauerstoff sein. Der Körper wurde als Tribrommonophenylharnstoff erkannt,

$$O:C.NH_2.NHC_6H_2Br_3.$$

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel	
C	22.72	—	—	—	—	22.72	22.52 pCt.
H	1.49	—	—	—	—	1.49	1.34 »
N	—	7.73	7.72	—	—	7.73	7.51 »
Br	—	—	—	63.73	63.78	63.75	64.34 »

Theil d war Dibrommonophenylharnstoff,

$$O:C.NH_2.NHC_6H_3Br_2.$$

	Gefunden	Berechnet
C	28.75	28.57 pCt.
H	2.16	2.04 »
N	9.75	9.52 »
Br	54.39	54.42 »

Es erklärt sich die Einwirkung des Broms in folgender Weise:

Unter Mitwirkung von Wasser wird der Imidophenylcarbaminthiosäuremethylester in Mercaptan und Phenylharnstoff

zerlegt; ersteres wird zu Methylsulfonsäure oxydirt und gleichzeitig werden zwei Wasserstoffatome in der Phenylgruppe des Harnstoffs durch Brom ersetzt. Bei längerer Einwirkung des Broms wird noch ein drittes Wasserstoffatom substituirt und schliesslich wird, besonders bei Siedetemperatur, der Tribromphenylharnstoff zersetzt unter Abspaltung von Tribromanilin.

Die Constitution der beiden bromirten Harnstoffe ergiebt sich aus der des abgespaltenen Tribromanilins. $NH_2CONHC_6H_3Br_2$ hat seine beiden Bromatome in 2 u. 4 (NH in 1), $NH_2CONHC_6H_2Br_3$ seine drei in 2, 4, 6.

Diese bromirten Phenylharnstoffe mussten sich, wie nach der Entstehungsweise bei obiger Reaction anzunehmen war, auch direct aus dem Phenylharnstoff erhalten lassen. Durch den Versuch wurde dies bestätigt und zwar erhält man, wenn man zu der in lebhaftem Sieden erhaltenen wässerigen Lösung dieses Harnstoffs nach und nach vier Atome Brom (als Bromwasser) hinzufügt, fast vollkommen reinen Dibromphenylharnstoff vom Schmp. 201°. Durch längere Einwirkung von Brom auf diesen, auch in der Kälte, entsteht der Tribromphenylharnstoff, dessen Schmp. über 270° liegt. Beide sind bei höherer Temperatur flüchtig und destilliren fast unzersetzt.

Aus dem Imidophenylcarbaminthiomethyl wird ebenfalls reiner Dibromphenylharnstoff gewonnen, wenn der siedenden Lösung nur wenig Bromwasser zugesetzt wird. Die kalte Lösung der Base lieferte dagegen hauptsächlich Tribromphenylharnstoff, wie die Analyse eines so gewonnenen Präparates ergab.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5N_2Br_3O$
C	22.44	22.52 pCt.
H	1.35	1.34 »

Ein Zwischenproduct war in keinem der beschriebenen Versuche entstanden; bereits nach Zusatz geringer Mengen Brom erwies sich der entstandene Niederschlag als ein bromirter Phenylharnstoff.

Nachweis von Methylmercaptan.

Zum Nachweis von Methylmercaptan hatte ich das bei Zersetzung der Imidocarbaminthiosäureester entstehende Gas in Alkohol geleitet, in welchem frisch gefälltes Quecksilberoxyd suspendirt war und hatte so ein Gemenge von Quecksilbermethylmercaptid mit Quecksilberoxyd erhalten. Das Mercaptid durch Auflösen in heissem Alkohol von dem Oxyde zu trennen, war schwierig, da sich selbst in siedendem, absolutem Alkohol nur sehr geringe Mengen davon auflösen.

Obermeyer, der das Quecksilbermethylmercaptid zuerst rein darstellte[1]), bemerkt, dass auch die andern gebräuchlichen Lösungsmittel sich ebenso verhalten.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Mercaptid zersetzt, indem die Hälfte des Mercaptans frei wird und unlösliches CH_3SHgCl entsteht und hätte auf diesem Wege das Mercaptan bestimmt werden können. — Ein besseres Ergebniss war von der Einwirkung von Essigsäure zu erwarten, die das Oxyd lösen konnte, während das Mercaptid unverändert blieb. Das Gemisch ging indessen beim Uebergiessen mit verdünnter Essigsäure leicht und vollständig in Lösung; ein Freiwerden von Mercaptan fand dabei nicht statt.

Die Vermuthung, dass sich eine Doppelverbindung von Quecksilbermethylmercaptid und Quecksilberacetat gebildet hatte, wurde durch folgenden Versuch als richtig erwiesen.

Nach dem von Clason[2]) angegebenen Verfahren wurde zunächst reines Quecksilbermethylmercaptid dargestellt. Von diesem wurden 2.94 g (1 Mol.) mit 2.16 g Quecksilberoxyd (1 Mol.) gemischt und mit verdünnter Essigsäure übergossen. Das Oxyd und ein Theil des Mercaptides löste sich, der Rest blieb auch beim Erwärmen der Mischung unverändert. Als darauf nochmals 2.16 g Oxyd hinzugefügt wurden, löste sich mit diesem das noch vorhandene Mercaptid. Die entstandene Lösung konnte durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, und ebenso konnten die sich ausscheidenden, farblosen, durchsichtigen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Dagegen fand Zersetzung statt, wenn die alkoholische Lösung zum Sieden erhitzt wird. Desgleichen werden die trocknen Krystalle schon bei 100° allmählich zersetzt.

Die Analyse bestätigte, dass eine Vereinigung von 1 Molekül Quecksilbermethylmercaptid mit 2 Mol. Quecksilberacetat stattgefunden hatte.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_{18}Hg_3S_2O_8$
Hg	63.87	64.24	64.52 pCt.

Zum Nachweis der in dem oben genannten Gemisch vorhandenen Menge Mercaptan war dieses Ergebniss noch nicht brauchbar und wurde daher die Einwirkung von Reagentien auf die Doppelverbindung untersucht. Salzsäure bewirkte Ausscheidung eines weissen Niederschlages; ebenso Quecksilberchlorid. Die Analyse des durch letzteres erhaltenen Körpers zeigte, dass dieselbe Verbindung entstanden war,

---

[1]) Obermeyer, diese Berichte XX, 2918.

[2]) Clason, diese Berichte XX, 3410.

wie man sie durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Quecksilberchlorid auf Quecksilbermethylmercaptid, oder von Quecksilberchlorid auf Mercaptan erhält, nämlich CH_3SHgCl,

	Gefunden	Ber. für CH_3SHgCl
Hg	71.35	70.79 pCt.

Diese Umsetzung, durch welche wegen der Schwerlöslichkeit letzterer Verbindung annähernd alles Mercaptan in Form eines Niederschlages erhalten wird, lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$\left[\begin{matrix}CH_3S\\CH_3S\end{matrix}\!\!>\!Hg,\ 2\left(\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}\!\!>\!Hg\right)\right] + HgCl_2$$
$$= 2\left(\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}\!\!>\!Hg\right) + 2\,CH_3SHgCl.$$

Die Menge des gewonnenen Mercaptans konnte nunmehr ermittelt werden, indem die durch Essigsäure erzielte Lösung, welche neben der neuen Verbindung noch überschüssiges Quecksilberacetat enthielt, mit Quecksilberchlorid versetzt wurde. Aus dem Gewicht des ausfallenden CH_3SHgCl ergiebt sich die Menge des Mercaptans.

Zur Bestimmung von Mercaptan dürfte indess der bekannte einfachere Weg zu empfehlen sein, das Gas in Quecksilbercyanidlösung oder Bleiacetatlösung zu leiten; schwer lösliches Quecksilbermercaptid bez. Bleimercaptid fällt dann aus. Der obige Weg wäre nur zu empfehlen, falls ein Gemenge eines Mercaptids mit Quecksilberoxyd vorliegt, in welchem die Menge des Mercaptans ermittelt werden soll.

---

4. J. Lewkowitsch: Zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins.

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

Obermüller's Mittheilung über den in der Ueberschrift angedeuteten Gegenstand (Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1891 p. 143) veranlasst mich aus einer demnächst zu publicirenden Abhandlung technologischen Inhaltes meine schon vor längerer Zeit ausgearbeiteten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins anzuführen. Es lag nahe, die bei der Analyse der Fette gebräuchlichen Methoden anzuwenden, indem man einerseits die Alkoholnatur des Cholesterins berücksichtigt, andererseits der durch die Existenz des Cholesteringibromids (Wislicenus, Moldenhauer, Ann. Chem. Pharm. 146, p. 178) angezeigten Aufnahmefähigkeit für Brom (also auch Jod) Rechnung trägt.

Es war daher nur nöthig zu bestimmen, ob sich Cholesterin quantitativ in das Acetat resp. Dijodid überführen lässt, wobei es gar nicht erforderlich ist, diese Derivate zu isoliren, da man den quantitativen Verlauf der Reactionen aus der Verseifungszahl — nach Köttstörfer — und die Aufnahmefähigkeit für Jod — nach v. Hübl — leicht bestimmen konnte. Die folgenden Angaben zeigen, dass beide Reactionen quantitativ verlaufen und somit sich vorzüglich zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins als solches oder in Gemischen mit anderen die Reactionen nicht beeinflussenden Fettsubstanzen eignen.

I. Acetatmethode.

Reines Cholesterin (von Kahlbaum bezogen) wurde mit der $1^1/_2$fachen Menge Acetanhydrids am Rückflusskühler gekocht, das Reactionsproduct auf dem Filter mit warmem Wasser gewaschen, bis die saure Reaction verschwunden war, und das Filter sammt Niederschlag in einem Kolben mit einer genau gemessenen Menge titrirter alkoholischer Kalilösung gekocht. Das verbrauchte Alkali wurde durch Zurücktitriren des Ueberschusses bestimmt.

I. 1.5681 g Cholesterin in das Acetat übergeführt, verbrauchten bei der Verseifung 8.55 ccm $^1/_2$ norm. Kalilauge; Verseifungszahl: 137.4.
II. 1.9608 g in gleicher Weise behandelt, erforderten 10.3 ccm $^1/_2$ norm. Kalilauge. Verseifungszahl 132.4.

Die Theorie fordert für $C_{26}H_{43}O.C_2H_3O$ die Verseifungszahl 135.5.

II. Jodadditionsmethode.

Das Cholesterin wurde in 50 ccm Chloroform gelöst und mit je 25 ccm einer nach v. Hübl bereiteten Lösung von Jod und Quecksilberchlorid in Alkohol versetzt. Ein blinder Versuch wurde gleichzeitig angestellt.

I. 0.606 g Cholesterin nahmen eine Jodmenge auf entsprechend: 35.9 ccm einer Hyposulfitlösung, von der 17.4 ccm einer Menge von 0.2 g Jod entsprachen, daher Jodzahl 68.09.
II. 0.5617 Cholesterin erforderten 33.65 ccm derselben Hyposulfitlösung; Jodzahl 67.3.

Die Theorie fordert für $C_{26}H_{44}O$ die Jodzahl: 68.3.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Liebermann'sche Cholestolreaction (Essigsäureanhydrid und concentrirte Schwefelsäure) sehr leicht mit der Storch'schen Harzreaction verwechselt werden und somit zu Irrthümern Anlass geben kann.

O. H. Kwasnik: **Ueber das Verhalten des Baryumsuperoxyds gegen Metallsalze.**

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

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

Im Jahre 1890 veröffentlichte der erste Assistent am pharmaceutischen Institut zu Breslau, Dr. Kassner [1]), zwei Methoden zur maassanalytischen Bestimmung des Ferricyankaliums und der Superoxyde der alkalischen Erden, indem er bei der ersteren die Wechselwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Ferricyankalium, bei der letzteren jene des Ferricyankaliums auf Baryumsuperoxyd benutzte. Diese letztere Wechselwirkung gestaltete sich in unerwarteter Weise, indem sich dabei der ganze Sauerstoff des Superoxyds als solcher frei entwickelte ohne jede Bildung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd, aber unter Reduction des Ferricyankaliums nach der Gleichung:

$$BaO_2 + \overset{VI}{Fe_2}Cy_{12}K_6 = O_2 + K_6Ba(FeCy_6)_2.$$

Der Process vollzieht sich so glatt, dass es genügt, äquivalente Mengen von Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium mit kaltem Wasser zu übergiessen, um sofort eine reichliche Entwicklung von reinem Sauerstoff zu erhalten. Man erhält aus 2.3 g 75procentigen Baryumsuperoxyds ca. 240 ccm Sauerstoff, während die Berechnung 236 ccm verlangt.

Im Anschluss daran machte ich die Beobachtung, dass Eisenchlorid mit Baryumsuperoxyd ebenfalls eine reichliche Sauerstoffentwicklung veranlasse, dass hier aber keine Reduction der Ferriverbindung stattfinde und demgemäss auch nur die Hälfte des Sauerstoffes des Baryumsuperoxyds frei werde nach der Gleichung

$$6\,BaO_2 + 2\,Fe_2Cl_6 + 6\,H_2O = 3\,O_2 = 2\,Fe_2(OH)_6 + 6\,BaCl_2.$$

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Poleck habe ich dies Verhalten weiter verfolgt und die Einwirkung einer grossen Anzahl von Metallsalzen auf Baryumsuperoxyd studirt, wobei ich zu neuen und nicht uninteressanten Resultaten gelangte.

Zunächst wurde bei Wiederholung des vorstehend beschriebenen Versuches festgestellt, dass nur die Hälfte des Sauerstoffs des Baryumsuperoxyds sich entwickelt, dabei keine Spur einer Ferroverbindung entsteht, ebenso wenig Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird oder Ozon sich entwickelt. Es stellte sich ferner heraus, dass alle Ferrisalze, Sulfate, Nitrate, Acetate etc. in derselben Weise wirken und dass auch die Ferrosalze die gleiche Wirkung zeigen, nur tritt sie

[1]) Archiv der Pharmacie **228** (1890), 182 und 432.

hier langsamer ein, indem der sich zuerst entwickelnde Sauerstoff die Ferroverbindung höher oxydirt und dann erst die Entwicklung des freien Sauerstoffs erfolgt, hier nur der vierte Theil nach der Gleichung:

$$4\,FeCl_2 + 4\,BaO_2 + 6\,H_2O = 2\,Fe_2(OH)_6 + BaCl_2 + O_2.$$

Was nun im Allgemeinen die Wirkung der Metallsalze auf Baryumsuperoxyd anlangt, so sind die Salze von Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Calcium, Strontium und Baryum ohne jede Einwirkung, auch beim gelinden Erwärmen findet nicht die geringste Gasentwicklung statt; ein Erhitzen bis zum Sieden des Wassers ist zu vermeiden, weil unter solchen Umständen Baryumsuperoxyd für sich Sauerstoff entwickelt.

Die Magnesiumsalze wirken zwar ein, aber die Gasentwicklung beginnt erst nach einiger Zeit, während Zink- und Cadmiumsalze rascher wirken und Cobalt- und Nickelsalze sofort eine kräftige Gasentwicklung liefern. Das Gemisch nimmt im letzteren Falle die Farbe der betreffenden Hydroxyde an. Mangan-, Chrom- und Aluminiumsalze verhalten sich analog dem Eisenchlorid, Kupfersalze geben sofort ohne Reduction eine reichliche Entwicklung von Sauerstoff.

Während die bisher erwähnten Salze die Hälfte des an Baryum gebundenen Sauerstoffs unter gleichzeitiger Bildung ihrer Hydroxyde freimachen, zeigt die Gruppe der edlen Metalle ein wesentlich anderes Verhalten.

Quecksilbersalze geben sofort eine starke Reaction mit Baryumsuperoxyd. Unter Abgabe von Sauerstoff färbt sich das Gemisch immer dunkler, es scheidet sich metallisches Quecksilber als grauschwarzes Pulver ab, welches bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure bisweilen zu metallischen Quecksilberkugeln zusammenfliesst,

$$HgCl_2 + BaO_2 = BaCl_2 + Hg + O_2.$$

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Silbersalze. Unter lebhafter Sauerstoffentwicklung geben sie einen grauschwarzen Niederschlag, der sich nur zum sehr geringen Theil in Ammoniak löst, veranlasst durch kleine Mengen Baryumoxyd, während nach Entfernung des überschüssigen Baryumsuperoxyds durch verdünnte Salzsäure metallisches Silber als graues Pulver zurückbleibt.

Auf gleiche Weise scheidet sich aus Goldsalzen metallisches Gold als braunschwarzes Pulver ab. Bei sehr verdünnten Goldlösungen und bei möglichst langsamem Verlauf der Reaction beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie bei der Reduction der Goldsalze durch Oxalsäure. Die Flüssigkeit nimmt zuerst einen blauen Farbenton an, und nach einiger Zeit wird das Gold in Form eines glänzenden Spiegels an den Gefässwänden abgeschieden.

Während diese Reactionen glatt verliefen, zeigt Platinchlorid ein anderes Verhalten; es wurde nicht zu Metall reducirt, obwohl sich auch hier Sauerstoff entwickelte. Die Flüssigkeit blieb auch bei Zusatz eines grossen Ueberschusses von Baryumsuperoxyd gelb gefärbt, ebenso wenig führte Erwärmen zu einem anderen Resultat. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit absolutem Alkohol gefällt. Der hell orangefarbene Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser gelöst und diese Lösung durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. Diese Krystalle waren, wie die Analyse bewies, $PtCl_4 BaCl_2 + 8 H_2O$. Es wurden 28.24 pCt. Platin gefunden, während die Rechnung 28.73 pCt. verlangte. Zu diesen Versuchen war die gebräuchliche Platinchloridlösung der Laboratorien angewandt worden, welche die Verbindung $PtCl_4 2 HCl$ enthält, wodurch sich die Entstehung der Doppelverbindung leicht erklärt.

$$2 PtCl_4 2 HCl + 2 BaO_2 = 2 PtCl_4 BaCl_2 + 2 H_2O + O_2.$$

Sie verhält sich vollständig indifferent gegen Baryumsuperoxyd, das gleiche Verhalten zeigen aber auch die anderen Platindoppelsalze der Alkalien und alkalischen Erden, aus keinem derselben wird Platin reducirt. Anders dagegen ist die Einwirkung des Baryumsuperoxyds auf reines Platinchlorid und auf die Doppelverbindungen desselben mit Metallsalzen, welche aus Baryumsuperoxyd Sauerstoff freimachen. Wird eine Molekel der Verbindung $PtCl_4 2 HCl$ in wässriger Lösung mit einer Lösung von zwei Molekeln Silbernitrat vermischt, so scheidet sich ein Gemisch von Platinchlorid-Chlorsilber, $PtCl_4 2 AgCl$, und von Chlorsilber aus, während gleichzeitig eine gelbrothe, silberfreie Lösung von Platinchlorid entsteht. Wird dieses Gemisch der Einwirkung von Baryumsuperoxyd ausgesetzt, so findet unter Sauerstoffentwicklung eine Abscheidung von schwarzen Flocken statt, während gleichzeitig bei Einwirkung von überschüssigem Baryumsuperoxyd die überstehende gelbe Flüssigkeit sich entfärbt, wodurch die Zersetzung des Platinchlorids bewiesen wird. In der That besteht der Niederschlag nach Entfernung des überschüssigen Baryumsuperoxyds durch verdünnte Salzsäure nur aus metallischem Platin und Silber, wie durch die Analyse leicht nachzuweisen war.

Der Umstand, dass das in Wasser unlösliche Chlorsilber durch Baryumsuperoxyd unter Entwicklung der ganzen Menge seines Sauerstoffs reducirt wird, führte zur Prüfung anderer unlöslicher Metallsalze. Als Resultat der Untersuchung einer Anzahl unlöslicher Sulfate, Carbonate, Phosphate, Arseniate ergab sich, dass die Wahl der Säure ohne jeden Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist, in allen Fällen entwickelt sich Sauerstoff unter Bildung der betreffenden Hydroxyde, nur ist naturgemäss die Einwirkung hier eine langsamere. Während

bei einigen dieser unlöslichen Salze der Beginn der Einwirkung durch Erwärmen eingeleitet werden muss, findet diese Umsetzung bei anderen, wie Ferriphosphat, Kupfercarbonat, Quecksilberchlorür und Chlorsilber verhältnissmässig leicht statt. Die Reduction von Chlorsilber gestaltet sich nach dieser Methode zu einer leicht ausführbaren Operation.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

---

6. Rud. Weber und E. Sauer: Ueber die Zusammensetzung des für chemische Geräthe geeigneten Glases.

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

Vor einer längeren Reihe von Jahren hat der Eine von uns [1]) eine eingehende Untersuchung über die Beziehung der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Glasfabrikate (Spiegel-, Fenster-, Hohl-, auch optisches Glas) zur chemischen Zusammensetzung veröffentlicht, deren Resultat darin gipfelt, dass die Widerstandsfähigkeit der Gläser nicht an eine chemische Formel, wohl aber an gewisse Normen geknüpft ist. Letztere sind durch die Bestimmung des Glases, ob Spiegel-, Fenster- oder Hohlglas, bedingt.

Im Anschluss an diese Arbeiten sind in letzterer Zeit Versuche speciell über die Zusammensetzung eines für chemische Geräthe geeigneten, genügend widerständigen Glases ausgeführt worden, deren Resultate bereits Anfang April vorigen Jahres publicirt worden sind. [2])

Ein Glasgeräth, welches insbesondere damals Anstoss zu jenen Arbeiten gab, war eine Kochflasche von ca. 1 Liter Inhalt, die bei 800 g Wasserfüllung, 4 Wochen ruhig im Laboratorium stehend, 0.162 g Substanz an das Wasser abgegeben hatte. Dabei war die innere Glasfläche jenes Kolbens mit einer schleimigen Haut bedeckt. Die Analyse dieses Glases ergab:

Kieselsäure	74.19 pCt.
Thonerde	0.40 »
Kalk	5.85 »
Kali	7.32 »
Natron	12.24 »
	100.00 pCt.

[1]) Rud. Weber, Poggend. Anal. neue Folge, Bd. IV pag. 431 (1879).

[2]) Sprechsaal 1891 No. 14. vom 2. April.

Aus diesen Ziffern folgt das Atomverhältniss von Kieselsäure zu Kalk und Alkali:

$$SiO_2 : CaO : \begin{cases} K_2O \\ Na_2O \end{cases}$$
$$11.8 \quad 1 \quad 2.64$$

Beim Auskochen eines Kolbens solchen Glases von 100 ccm Inhalt mit destillirtem Wasser wurde die Abnahme von 0.045 g constatirt. Frühere, oben citirte Untersuchungen hatten bereits einen ähnlichen Fall solchen schlecht zusammengesetzten, höchst angreifbaren Glases gezeigt. Das sehr augenfällige Missverhältniss von 1 Kalk zu 2.64 Alkali ist der Grund der geringen Widerstandsfähigkeit; der hohe Kieselsäuregehalt von ca. 12 Atomen vermag es nicht auszugleichen.

Ein anderes Geräth, bei dem ein geeigneteres Atomverhältniss:

$$SiO_2 : CaO : \begin{cases} K_2O \\ Na_2O \end{cases}$$
$$9.5 \quad 1 \quad 2$$

waltete, ergab einen Kochverlust von 0.013 g; es war dieses also schon wesentlich widerständiger.

Ein drittes Geräth, welches nicht wie die beiden vorhergehenden an der Luft beschlug, sondern sich klar erhielt, und das ohne besonders eingreifende Reinigungsoperation nach 6stündigem Kochen mit Wasser nur 0.008 g abgegeben, hatte die Zusammensetzung:

$$SiO_2 : CaO : \begin{cases} K_2O \\ Na_2O \end{cases}$$
$$7.3 \quad 1 \quad 1.37$$

Diese Ergebnisse liessen es als wünschenswerth erscheinen, eine grössere Zahl von Gläsern einer analogen Untersuchung zu unterziehen, um zu ersehen, wie ziffermässig die Widerständigkeit der Gläser zu der Zusammensetzung bei den stufenweise besseren Gläsern sich stellt. Für diesen Zweck haben wir bei gemeinschaftlicher Arbeit von einer grossen Zahl chemischer Gebrauchsutensilien eine Auswahl getroffen, wobei uns im Wesentlichen das Auftreten eines mehr oder weniger starken Beschlages nach längerem Stehen der Geräthe leitete. Dieses ist ein einfaches Indiz, welches indessen für die Qualitätsbeurtheilung von Glasutensilien, z. B. in einem Glaslager, einen sehr sicheren Anhalt gewährt.

Es erschien uns bei der Prüfung der Gläser als das wichtigste, der Praxis entsprechende Moment: die Bestimmung ihrer totalen Abgabe und zwar an Wasser, dann auch an die gebräuchlichen Reagentien, wie Säuren, alkalische und salzhaltige Flüssigkeiten. Wir haben uns daher nicht darauf beschränkt, die Menge des abgegebenen Alkalis im

Wasser durch Titrirung zu bestimmen, wie es bereits früher[1]) und neuerdings[2]) geschehen ist, zumal man dadurch nicht in der Lage ist, die Wirkung der Reagentien ziffermässig zu eruiren.

Wir schicken unserer nummerischen Aufzählung der Resultate noch eine hiermit besonders betonte Bemerkung voraus, dass nämlich die Angriffsfähigkeit, welche bekanntlich mit der Temperatur sehr stark steigt, gerade hier eine uns unerwartete Rolle spielte, indem das Glas sowohl durch Wasser, als auch durch Säuren und alkalische Flüssigkeiten eine wesentlich stärkere Abnahme dann erfuhr, wenn das Geräth der Praxis gemäss über freiem Feuer erhitzt wird, gegenüber dem Auskochen in Wasserbädern etc. Der Grund liegt darin, dass die Bodenfläche der Geräthe bei directem Erhitzen eine wesentlich höhere Temperatur annimmt, was die stärkere Angreifbarkeit zur Folge hat. Ein Beweis hierfür war die Beobachtung, dass ein zwar wenig widerstandsfähiges Glas nach dem Erhitzen einen höchst augenfälligen Angriff am Boden erfahren hatte, während die Seitenwände intact erschienen.

Für die nachstehenden Versuche benutzten wir Kolben von 100 ccm Inhalt, welche genau unter gleichen Bedingungen, nämlich durch einzelne Gasflammen auf Asbestschälchen 5 Stunden lang mit destillirtem Wasser, 3 Stunden mit den Reagentien von bezeichneter Beschaffenheit zum Kochen erhitzt wurden. Das verdampfende Wasser wurde durch Nachguss ergänzt. Die Kolben wurden vorher mit kochendem Wasser ausgespült; wir nahmen damit absichtlich den praktischen Standpunkt ein, da vor dem Gebrauche von Geräthen ein sorgsames Ausspülen die Regel ist. Dabei haben wir wohl erwogen, dass, wie allbekannt, der Angriff zu Anfang stärker als zuletzt erfolgt, eine Erscheinung, die am Glaspulver am einfachsten demonstrirt wird[3]) und bei der Prüfung von Glasgeräthen früher von anderen Beobachtern, so auch von Emmerling[4]) in Betracht gezogen wurde. Wir haben, um eine für die Praxis im Laboratorium maassgebende Abnahme zu constatiren, die Kochdauer bei Wasser auf 5 Stunden, bei Säuren etc. auf 3 Stunden bemessen.

Die Untersuchung von 10 nach diesem Gesichtspunkte ausgewählten Beispielen von Geräthen ergab die nachstehend aufgeführten Zahlen; dieser Zusammenstellung folgt die Angabe der quantitativen Zusammensetzung der betr. Glasarten mit ihren Atomverhältnissen:

---

[1]) Vergl. Kreusler und Henzold. Liebig's Jahresbericht für 1884, Seite 1554.

[2]) Mylius und Förster, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, September 1891.

[3]) Gmelins' Handbuch, Bd. II, S. 366.

[4]) Vergl. z. B. Liebig's Jahresberichte für 1869, Seite 820.

Glassorten:		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einwirkung von:	Abnahme eines 100ccm-Kolbens in Milligrammen										
Wasser, 5 Stdn.		62½	31½	29½	17	13	9½	7½	7½	5	4½
Schwefelsäure, 25 pCt., 3 Stdn.		—	43½	35	8	7	6½	5½	5	5	3
Salzsäure, 12 pCt., 3 Stdn.		85	—	21	4	2½	1½	1	1	keine	keine
Ammoniak, 10 pCt., 3 Stdn.		—	—	62	11	8½	7½	7½	6	5	5
Phosphors. Natron, 2 pCt., 3 Stdn.		—	—	81	64	40	35½	34	30	15	12½
Kohlens. Natron, 2 pCt., 3 Stdn.		283	160	130	124	50½	45	42	42	26½	25

Bei Kolben No. 1 und 2 fielen einzelne Abkochungen aus, weil diese mangelhaften Kolben nicht alle Operationen ausgehalten hätten.

Analysen:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2 . . .	76.22	74.09	76.39	68.56	74.48	74.69	66.75	74.12	77.07	74.40
Al_2O_3 . . .	—	0.40	0.50	1.85	0.50	0.45	1.31	0.50	0.30	0.70
CaO . . .	4.27	5.85	5.50	7.60	7.15	7.85	13.37	8.55	8.10	8.85
K_2O . . .	—	7.32	4.94	2.24	6.64	8.64	15.50	4.86	3.75	4.40
Na_2O . . .	19.51	12.34	12.67	19.75	11.23	8.37	3.07	11.97	10.78	11.65
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Atomverhältnisse:	17:1:4	11:1:2.6	12.7:1:2	10:1:3	9.5:1:2	8.8:1:1.6	4.5:1:0.80	8:1:1.6	8.8:1:1.5	8:1:1.5

Aus dieser Uebersicht geht hervor, wie die Angreifbarkeit des Glases mit der Zusammensetzung in innigstem Verbande steht, welche Rolle insbesondere das richtige Verhältniss von Kalk zu Alkali spielt, das durch die einfache Ziffer

1 Kalk : 1,3—1,5 Alkali

Ausdruck findet. Hierbei muss aber der Bedingung Rechnung getragen werden, dass auch die Sättigung der Basen durch die Kieselsäure einem Trisilicate entspricht, so dass das Gesammtbild im Grossen und Ganzen der Formel:

$$6\,SiO_2 : 1\,CaO : 1{,}3—1{,}5\ Alkali$$

sich nähert.

Etwas höhere Alkalibeträge können durch Steigerung der Kieselsäure verbessernd influirt werden. Das hat indessen seine baldigen Grenzen, denn selbst sehr saure Gläser bis 12 und mehr Atome Kieselsäure können bei falschem Kalk- und Alkaliverhältniss entschieden mangelhaft sein. Dieses beweisen die sehr schlechten Gläser No. 1—4; No. 5 ist ein Mittelding, besser stufenweise gestalten sich dann die weiteren Proben No. 6 und 8—10. Bei Fenster- und Spiegelgläsern unterschreitet die Atomzahl des Alkalis die des Kalkes; dann wird aber das Glas so schwer schmelzbar und zum Entglasen geneigt, dass es sich nicht vor der Lampe verblasen und verarbeiten lässt. Eine solche, dem Typus der Fenstergläser sich nähernde Glascomposition, welche die letztere Eigenschaft zeigt, ist das Beispiel No. 7. Die Gläser No. 6 und 9 unterscheiden sich durch das Verhältniss vom Kali zum Natron; das mehr angreifbare No 6 enthält wesentlich mehr Kali. Auf die stärkere Angreifbarkeit der Kaligläser hat der Eine von uns bereits in der Abhandlung »Poggend. Anal., neue Folge, Band IV, pag. 449« hingewiesen.

Unsere Reihe zeigt, was auch schon andere Beobachter fanden, dass die Gläser durch Säuren schwächer als durch Wasser angegriffen werden. Ein starker Angriff erfolgt dagegen durch Salzlösungen und ein noch wesentlich stärkerer durch Alkalien, welche selbst unser bestes Glas, sowie Porzellan stark afficiren. Es erhellt ferner, dass die Angreifbarkeit der Gläser durch Reagentien mit der des Wassers nahezu parallel geht.

Wirft man einen Blick auf das ganze Zahlensystem, so ergiebt sich, dass ein Glas von der Zusammensetzung No. 10 eine Resistenz zeigt, wie sie als ausreichend erachtet werden kann. Wohl bewusst, dass ein Glas von der in der Einleitung erwähnten Zusammensetzung bei noch höherem Kalkgehalte eine noch geringere Angreifbarkeit zeigt, müssen wir zugeben, dass der Herstellung solchen Glases im Grossen Schwierigkeiten entgegenstehen. Es ist dadurch eine stets gleichbleibende Qualität wohl nicht in Aussicht zu nehmen; ausserdem

hat auch die Erfahrung und Beobachtung im Grossen gelehrt, dass ... widerstandige Gläser leicht den Uebelstand der Sprödigkeit in bedenklichem Maasse zeigen. Geräthe, dem Schema No. 10 unserer Reihe entsprechend, bilden indessen ein Glasmaterial, das für die meisten Laboratoriumszwecke durchaus geeignet ist.

Ueber die Angreifbarkeit der Gläser durch kaustische Alkalien in der Kälte, für die Aufbewahrung von Titrirflüssigkeiten (wie Kalihydrat, Barythydrat etc.) von Interesse, berichten wir in Kürze; ebenso behalten wir uns weitere Mittheilungen über die Angreifbarkeit der Thonerdegläser vor.

Berlin, im Januar 1892.

7. H. Limpricht: Notiz über die Darstellung von Nitrososulfonsäuren.

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

Schon vor 10 Jahren wurde im hiesigen Laboratorium von W. Henrichsen die *m*-Nitrosobenzolsulfonsäure dargestellt, eine Veröffentlichung der Resultate unterblieb jedoch, weil sie noch der Vervollständigung bedurften. Dazu hat sich erst jetzt Gelegenheit gefunden, und obgleich die Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist, sehe ich mich doch zur Mittheilung dieser Notiz veranlasst, um einige Zeit in Ruhe auf diesem Gebiet arbeiten lassen zu können.

Die von W. Henrichsen befolgte Methode hat sich nicht nur bei der von ihm untersuchten, sondern auch bei andern Sulfonsäuren vollkommen bewährt: In eine concentrirte Lösung des neutralen schwefligsauren Natriums trägt man in kleinen Portionen das Chlorür der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure. Zuerst geht unter schwacher Wärmeentwicklung die Auflösung ziemlich leicht vor sich, später muss die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass die Flüssigkeit nicht saure Reaction annimmt, weil sich dann noch nicht näher untersuchte Zersetzungsproducte bilden. Man prüft von Zeit zu Zeit einen Tropfen mit rothem Lackmuspapier und fügt, falls es nicht mehr deutlich gebläut wird, einige Tropfen concentrirte Natronlauge hinzu. — Auf 1 Mol. des Chlorürs wird etwas mehr als 1 Mol. des schwefligsauren Salzes genommen. — Nach vollständiger Lösung dampft man die Flüssigkeit möglichst weit auf dem Wasserbade ein und zieht den

Rückstand mit siedendem Weingeist von 95 pCt. aus, der das nitrosobenzolsulfonsaure Natrium und geringe Mengen anderer Salze aufnimmt. Das Filtrat wird durch Destillation vom Weingeist befreit, der auf dem Wasserbade getrocknete Rückstand mit heissem absolutem Alkohol behandelt und mit der beim Abdestilliren des Alkohols zurückbleibenden Masse diese Operation so oft wiederholt, als sich noch Schwefelsäure und Chlor nachweisen lassen.

Da alle bis jetzt untersuchten Nitrososulfonsäuren sehr schwer lösliche Silbersalze bilden, kann man schneller zu einem reinen Salze der Säuren gelangen, wenn man nach etwa zweimaliger Behandlung mit Weingeist aus der verdünnten wässrigen Lösung durch Zusatz von wenig Silberlösung das Chlor und aus dem Filtrat das Silbersalz der Nitrososäure fällt.

Die Zusammensetzung des nitrosobenzolsulfonsauren Natriums ist

$$C_6H_4<\begin{matrix}SO_3Na\\NO\end{matrix}$$

und es bildet sich nach der Gleichung

$$C_6H_4<\begin{matrix}SO_2Cl\\NO_2\end{matrix} + Na_2SO_3 + 2NaOH = C_6H_4<\begin{matrix}SO_3Na\\NO\end{matrix} + Na_2SO_4 + NaCl + H_2O$$

Eine quantitative Bestimmung der bei dieser Reaction entstehenden Schwefelsäure ergab die Richtigkeit der Gleichung: Das Nitrobenzolsulfonchlorür muss zur Umwandlung von NO_2 in NO abgeben 7.23 pCt. O, gefunden wurden 7.39 pCt. O.

Nitrosobenzolsulfonsaures Natrium, $C_6H_4<\begin{matrix}SO_3Na\\NO\end{matrix}$, $2\,H_2O$.

Es ist leicht löslich in Wasser, auch in heissem Alkohol, aus dem es nach längerem Stehen in Krusten sich abscheidet, die aus kleinen glänzenden Blättchen zusammengesetzt sind. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verliert es bei 110° noch 2 Mol. Wasser.

Die Auflösung in wenig reiner concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz von Phenol eine schöne blaue Färbung. (Reaction von Liebermann).

Die wässrige Lösung mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, scheidet sogleich Mangansuperoxyd ab unter Bildung von Nitrobenzolsulfosäure. Letztere wurde durch Ueberführung in das Chlorür und Amid identificirt. Ein quantitativ ausgeführter Versuch ergab einen Verbrauch an Permanganat, welchem die Abgabe von 1 Atom Sauerstoff an 1 Mol. der Säure entsprach.

Diese beiden Reactionen liefern den Beweis für das Vorkommen der Nitrosogruppe in der Säure.

Nitrosobenzolsulfonsaures Silber, $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3\,Ag \\ NO \end{matrix}$.

Es fällt in feinen, schwach gelblichen Nadeln auf Zusatz von Silbernitrat zu einer verdünnten Lösung des Natriumsalzes. In kochendem Wasser ist es ziemlich schwer ohne Schwärzung löslich und krystallisirt beim Erkalten in langen feinen Nadeln aus.

Nitrosobenzolsulfonsaures Baryum, $\left[C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3 \\ NO \end{matrix}\right]_2 Ba, H_2O$.

Lange weisse Nadeln, die auch in kaltem Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen.

Die aus dem Silbersalze mit nicht überschüssiger Salzsäure abgeschiedene freie Säure krystallisirt nach der Concentration ihrer Lösung in weissen Nadeln. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zuletzt häufig ein in Wasser unlösliches Harz ab, das namentlich dann in grösserer Menge auftritt, wenn die Lösung Salzsäure oder Schwefelsäure enthält. Diese Zersetzung ist bis jetzt nicht aufgeklärt.

Die aus der *o*-Nitrotoluolsulfonsäure und Nitronaphtalinsulfonsäure auf gleiche Weise dargestellten Nitrososäuren zeigen im wesentlichen dasselbe Verhalten, nähere Angaben behalte ich mir vor.

Die Versuche aus den Salzen statt aus den Chlorüren der Nitrosulfonsäuren mit schwefligsaurem Natrium die Nitrososäuren darzustellen, haben bis jetzt nur negative Resultate ergeben. Auch aus den Chlorüren der *o*- und *m*-Nitrobenzoësäuren entstanden die Nitrososäuren nicht, es wurden die Nitrosäuren wiedergewonnen. Ob die beabsichtigte Reaction durch Modification des Verfahrens erzielt werden kann, müssen weitere Versuche lehren.

Greifswald, den 7. Januar 1892.

---

8. O. Witt: Ueber einige neue Derivate des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromids.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXIX; eingegangen am 11. Januar.]

Bei der Darstellung des *o*-Chloranisaldehyds aus dem *p*-Nitrotoluol wurde von Tiemann[1]) das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid als Zwischenproduct der Synthese gewonnen. Einige Versuche zeigten die grosse Reactionsfähigkeit der Substanz und veranlassten Herrn Professor Tiemann, mich mit der näheren Untersuchung des Körpers zu beauftragen. In der That habe ich einige eigenthümliche Umsetzungen gefunden.

[1]) Diese Berichte XXIV, 699.

Allerdings verliefen die meisten Reactionen in dem nach bekannten Regeln erwarteten Sinne. Auffallend ist der Unterschied in der Einwirkung von methyl- und äthylalkoholischem Kaliumhydrat. Während das erstere den gesuchten Methyläther bildet, entstehen mit äthylalkoholischem Alkali zwei ganz andere Körper, ein Stilben und ein Hydrazobenzylalkohol. Dagegen konnte ich den Aethyläther erhalten, wenn ich statt des Aetzkalis Cyankalium anwandte und dieses mit Aethylalkohol einwirken liess.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchungen über das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid, $C_6H_3.(C\overset{1}{H}_2Br)\overset{2}{Cl}\overset{4}{N}O_2$, lassen sich in folgender tabellarischen Uebersicht zusammenfassen:

A) Einwirkung von Alkalihydrat und Alkoholen.

I. Bei Anwendung von Alkalihydrat und Aethylalkohol entstehen:

1. *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben.
2. *p*-Azoxy-*o*-dichlorstilben.
3. *p*-Hydrazo-*o*-dichlordibenzylalkohol.

Durch nascirenden Wasserstoff entsteht daraus:

4. *p*-Amido-*o*-chlorbenzylalkohol.

II. Bei Einwirkung von Alkalihydrat und Methylalkohol entsteht:

5. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylmethyläther.

III. Bei Einwirkung von Cyankalium und Aethylalkohol entsteht:

6. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläthyläther.

Dieser wird weiter behandelt:

a) Verseift zum:

7. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylalkohol und dieser reduzirt zum *p*-Amido-*o*-chlorbenzylalkohol.

b) Reduzirt zum:

8. *p*-Amido-*o*-chlorbenzyläthyläther.

B) Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

Dabei entsteht:

9. *p*-Amido-*o*-chlortoluol.

C) Einwirkung von Aminen.

I. Von Anilin:

a) Ein Molekül Nitrochlorbenzylbromid auf zwei Moleküle Anilin.

Es entsteht:

10. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylanilin.

b) Ein Molekül Nitrochlorbenzylbromid auf ein Molekül Anilin.

Es entsteht:

11. *p*-Dinitro-*o*-dichlordibenzylanilin.

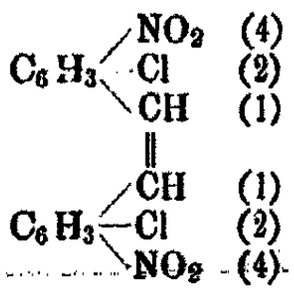
II. Von Ammoniak:

Es entsteht:

12. *p*-Dinitro-*o*-dichlordibenzylamin.

Einwirkung von Alkalihydrat und Alkoholen.

1. *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben.



Zur Darstellung des *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilbens wurde bei den ersten Versuchen nach der Methode von Strakosch[1]) in die alkoholische Lösung des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromids Alkali eingetropft bis zur Rothfärbung der Flüssigkeit, und der ausgeschiedene gelbe Körper abfiltrirt. Es stellte sich jedoch als praktischer heraus, gleiche Moleküle des Ausgangsmaterials und Alkali in Alkohol gelöst zu erhitzen; man erhielt mit dieser Methode bedeutend bessere Ausbeuten.

Eigenthümlicher Weise ging bei dieser Reaction stets nur die Hälfte der angewandten Substanz in das Stilben über, die andere Hälfte hatte sich zu dem unten beschriebenen *p*-Hydrazo-*o*-dichlordibenzylalkohol umgesetzt, welcher in Lösung blieb.

Es wurde dann der Versuch gemacht, das Nitrostilben auch aus dem *p*-Nitro-*o*-chlortoluol darzustellen, was auch bei geeigneten Maassregeln gelang.

Darstellungen.

1. Gleiche Moleküle *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid und Kalium- oder Natriumhydrat liess man in Alkohol gelöst auf einander wirken. Es schied sich ein gelber flockiger Niederschlag aus. Die Ausscheidung wurde durch Kochen beschleunigt.
2. Es wurde zu einer Lösung des Ausgangsmaterials in Alkohol unter Erwärmen langsam eine alkoholische Lösung von Aetzkali hinzugefügt, bis der anfangs gelbe Niederschlag sich röthet. Bei dieser Methode ist die Ausbeute weniger gut und die Umsetzung weniger genau. Durch zu schnelles Hinzufügen von Alkali tritt leicht eine Reduction der Nitrogruppen ein zu dem unten beschriebenen *p*-Azoxy-*o*-dichlorstilben.

[1]) Diese Berichte VI, 328.

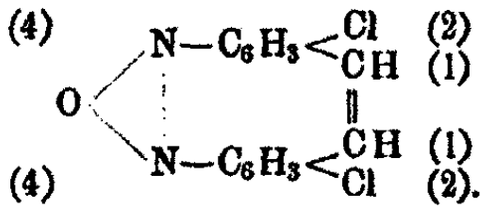
Der erhaltene gelbe Körper ist unlöslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, etwas löslich in heissem Eisessig und sehr leicht in heissem Nitrobenzol, von dem er bei 140° sofort aufgenommen wird. Man erhält ihn daraus in kleinen gelben Nadeln, welche behufs Entfernung des Lösungsmittels mehrere Male mit Aether gewaschen wurden. Sie zeigten den constanten Schmp. 294°.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_{14}	168	49.56	49.60	—	—
H_8	8	2.36	2.70	—	—
N_2	28	8.26	—	8.37	—
Cl_2	71	20.95	—	—	20.79
O_4	64	18.87	—	—	—
	339	100.00.			

Es gelang auf keine Weise, diesen Körper zum Nitroamidodichlorstilben zu reduziren. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure sowohl, wie mit Zinkstaub und Eisessig erhielt man nur Spuren einer Verbindung, welche basische Eigenschaften hatte. Die Methode zur Reduction von Dinitrostilbenen zu Diamidostilbenen nach Strakosch [1]) mit alkoholischem Schwefelammonium hatte keinen Erfolg und lieferte nur Schmieren.

p-Azoxy-*o*-dichlorstilben,



Bei der Darstellung des *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilbens wurde die Beobachtung gemacht, dass oft bei einem kleinen Ueberschuss von Alkali sich ein rother Körper bildete, der in Nitrobenzol unlöslich war. Man könnte hier eine Einwirkung von Alkali auf die Nitrogruppe annehmen, wodurch dieselbe zur Azoxygruppe reducirt würde. Ich fand in der Arbeit von Bender und Schultz (diese Berichte XIX, 3234) eine ähnliche Reaction bei der Einwirkung von überschüssigem Alkali auf *p*-Nitrobenzylchlorid und auf *p*-Nitrotoluol, wobei ein rothes Condensationsproduct entstand, welches sie als ein Azoxystilben charakterisirten.

Es gelang auf analogem Wege, sowohl aus dem *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid wie auch aus dem *p*-Nitro-*o*-chlortoluol durch über-

[1]) Diese Berichte VI, 328.

schüssiges Alkali das entsprechende Azoxystilben zu erhalten. Derselbe Körper bildet sich auch aus dem Zwischenproduct dieser Reaction, dem beschriebenen *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben. Eine neue Darstellungsweise ist die Einwirkung von Alkali auf *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläther. Man hätte vielleicht erwarten sollen, dass hierbei zuerst das *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben entstehen würde, doch konnte dieses bei der Reaction nicht beobachtet werden.

Darstellungen.

1. Das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid oder *p*-Nitro-*o*-chlortoluol wurde in einem grösseren Kolben in Alkohol gelöst und mit einem bedeutenden Ueberschusse von Alkali oder Natriumäthylat, welches man langsam zusetzte, um eine zu heftige Reaction zu verhüten, 8 bis 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Azoxystilben schied sich in grossen Massen aus.

2. Man liess Alkali in grossem Ueberschuss auf das erwähnte *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben, welches in Alkohol suspendirt war, in der Hitze einwirken, indem man es 8—10 Stunden lang am Rückflusskühler kochte.

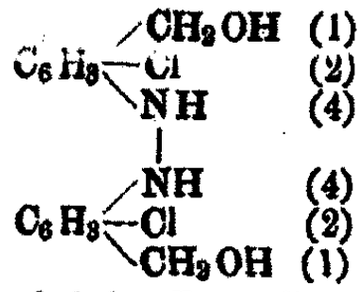
3. Man erhitzte die unten beschriebenen *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläther (Aethyl- und Methyläther) mit Alkali längere Zeit in alkoholischer Lösung.

Bei den beiden letzteren Darstellungsweisen erhielt ich quantitative Ausbeuten. Der auf diese Weisen erhaltene rothbraune Körper ist nur spurenweise löslich in alkalischem Alkohol, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Bei über 300° zersetzt er sich unter theilweiser Sublimation. Da die Substanz so wenig löslich ist und ich sie deshalb nicht durch Umkrystallisiren reinigen konnte, so musste ich, um reines Material zu erhalten, bei der Darstellung grosse Sorgfalt darauf verwenden, dass alle angewandten Gefässe und Substanzen möglichst rein waren. Von eventuell anhaftenden Verunreinigungen wurde der Körper durch nach einander folgendes Auskochen mit Salzsäure, Wasser, Nitrobenzol, Alkohol und Aether befreit. Ebenfalls musste man bei der Verbrennung die grosse Widerstandsfähigkeit in Betracht ziehen und geeignete Maassregeln treffen.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{14}	168	57.73	57.43	57.33	57.17	—	—	—
H_8	8	2.75	3.15	2.89	2.90	—	—	—
N_2	28	9.62	—	—	—	9.76	9.61	—
Cl_2	71	24.40	—	—	—	—	—	75
O	16	5.50	—	—	—	—	—	24
	291	100.00.						

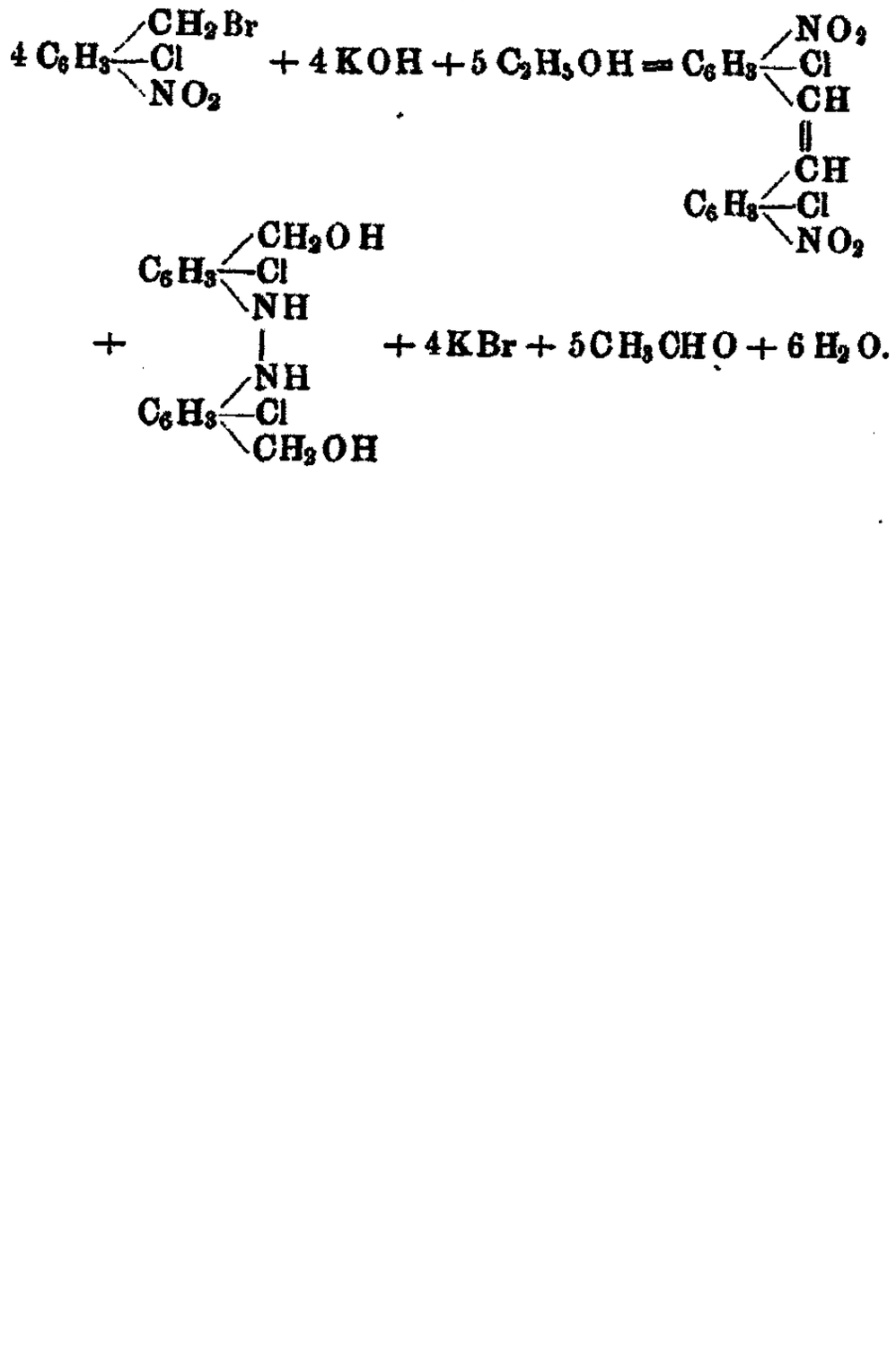
(3) *p*-Hydrazo-*o*-dichlordibenzylalkohol,



Wie erwähnt, bleibt bei der Darstellung des *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilbens durch Einwirkung von Alkali auf *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid ein anderer gleichzeitig entstehender Körper in Lösung. Es gelang, ihn zu isoliren, indem man ihn mit Wasserdampf übertrieb, wobei er als Oel überging, welches bald zu grossen Krystallen erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol hatten sie den Schmelzpunkt 35°. Sie sind ausserdem löslich in Eisessig und Chloroform. Dem Lichte ausgesetzt färben sie sich grün. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. auf $C_{14}H_{14}N_2Cl_2O_2$			Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{14}	168	53.67	53.77	53.86	53.51	—	—	—
H_{14}	14	4.47	4.78	4.51	5.03	—	—	—
N_2	28	8.95	—	—	—	9.62	9.56	—
Cl_2	71	22.69	—	—	—	—	—	22.4
O_2	32	10.22	—	—	—	—	—	—
	313	100.00.						

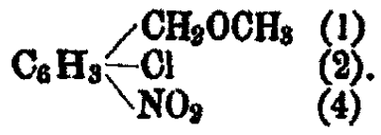
Zur Aufklärung der Constitution wurden folgende Betrachtungen und Untersuchungen angestellt. Der Körper bildet sich nur aus dem *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid bei der Einwirkung von Alkali und Aethylalkohol. Er hat keine basischen Eigenschaften, es ist folglich keine Amidogruppe am Kern vorhanden. Mit conc. Salzsäure konnte man keine Abspaltung von Alkohol constatiren. Es lag also kein Aether vor. Die Berechnungen der Analyse wiesen auf eine Substanz von folgender Zusammensetzung hin: C_7H_7NClO. Verdoppelt man diese Formel, so erhält man $C_{14}H_{14}N_2Cl_2O_2$. Diese Formel stimmt auf den *p*-Hydrazo-*o*-dichlordibenzylalkohol. Man kann dann folgende Gleichung für die Reaction aufstellen:



Es gelang nicht, vermittelst conc. Salzsäure im Rohr bei hoher Temperatur ein Benzidin darzustellen. Es ist dies erklärlich aus dem Umstande, dass die Parastellung zur Imidgruppe am Benzolkern nicht frei ist. Dann wurde versucht, wie es bei einigen Hydrazokörpern beobachtet worden ist, durch Einwirkung von Benzaldehyd, ein Hydrazoïn darzustellen. Jedoch konnte ich keine Veränderung an dem Körper wahrnehmen. Dagegen gelangte ich durch Reduction zum *p*-Amido-*o*-chlorbenzylalkohol, den man auch auf anderem Wege aus dem weiter unten beschriebenen *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläther durch Abspalten von Alkohol und Reduction des entstandenen *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylalkohols erhielt.

Hieraus ergiebt sich, dass in der That der entstandene Körper ein *p*-Hydrazo-*o*-dichlordibenzylalkohol ist.

p-Nitro-*o*-chlorbenzylmethyläther,



Während sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat und äthylalkoholischem Kalihydrat auf das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid in keiner Weise, wie eigentlich zu erwarten war, ein Aethyläther bildete, sondern höchstens in einem Theile der angewandten Substanz die Einführung einer Hydroxylgruppe an Stelle des Broms eintrat, bei gleichzeitiger Reduction der Nitrogruppe bis zur Hydrazogruppe, so konnte durch Einwirkung von Natriummethylat und methylalkoholischem Aetzkali leicht der Methyläther erhalten werden.

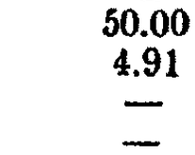
Zur Darstellung wurden gleiche Moleküle *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid und Aetzkali oder Natrium in Methylalkohol gelöst, etwa 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und dann der gebildete Methyläther mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Umkrystallisiren erhielt man ihn in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 54°.

Er ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser. Am Lichte färbt er sich schwach grünlich.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	47.64	47.56	—	—
H_9	8	3.97	4.14	—	—
Cl	35.5	17.62	—	—	17.70
N	14	6.95	—	7.35	—
O_3	48	23.82	—	—	—
	201.5	100.00.			

p-Nitro-*o*-chlorbenzyläthyläther,



Zur Darstellung des Aethyläthers konnte man nach den gemachten Erfahrungen nicht denselben Weg einschlagen, wie bei der Gewinnung des Methyläthers; man musste, da äthylalkoholisches Alkali zu stark reducirend wirkte und entweder die Nitrogruppe angriff oder ein Stilben bildete, eine weniger reducirende Alkaliverbindung anwenden. Eine solche wurde in Cyankalium gefunden.

Es wurden gleiche Moleküle *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid und Cyankalium mit Aethylalkohol in ein Rohr eingeschlossen und 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Dann ging mit Wasserdampf ein Oel über, welches bald erstarrte. Nach mehrmahligem Umkrystallisiren haben die gut ausgebildeten Nadeln den Schmelzpunkt 33°. Sie sind löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

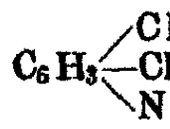
Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_9	108	50.12	50.00	49.94	—	—	—
H_{10}	10	4.64	4.91	4.85	—	—	—
N	14	6.50	—	—	6.64	6.72	—
Cl	35.5	16.47	—	—	—	—	16.64
O_3	48	22.27	—	—	—	—	—
	215.5	100.00.					

Bei dieser Art der Darstellung sollte eigentlich das Brom durch die Cyangruppe ersetzt werden, also ein Nitril und nicht ein Aethyläther entstehen.

Die Annahme der Bildung eines Nitrils wird bereits durch die bei der Analyse erhaltenen Zahlen ausgeschlossen, ausserdem giebt die Substanz keine der für Nitrile charakteristischen Reactionen. Dahingegen konnte leicht nachgewiesen werden, dass sie ein Aether sei, denn mit concentrirter Salzsäure längere Zeit im Einschlussrohr erhitzt, spaltete sie Alkohol ab unter Bildung von *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylalkohol, woraus man durch Reduction den auch auf anderem Wege von mir dargestellten *p*-Amido-*o*-chlorbenzylalkohol erhielt. Ausserdem habe ich durch directe Reduction des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläthyläthers den entsprechenden Amidoäther erhalten.

p-Amido-*o*-chlorbenzyläthyläther,



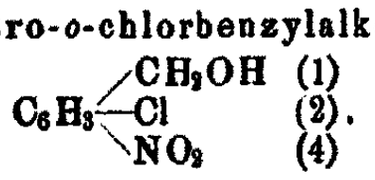
Man gelangt zu diesem Körper durch Reduction des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläthyläthers mit Zinn und Salzsäure. Er ist ein Oel, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Wegen Mangels

an Substanz konnte ich es nicht reinigen. Zur Analyse wurde das salzsaure Salz dargestellt, da die Platin- und Zinnchloriddoppelverbindungen leicht zersetzlich sind. Dasselbe erhält man nach mehrfachem Reinigen mit Thierkohle und Auskrystallisiren aus concentrirter heisser wässeriger Lösung in langen weissen Nadeln, welche bei 240° unter theilweiser Zersetzung sublimiren.

Elementaranalyse:

		Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C_9	108	48.65	48.45	—	—
H_{13}	13	5.86	5.93	—	—
N	14	6.30	—	6.56	—
Cl_2	71	31.99	—	—	32.20
O	16	7.20	—	—	—
	222	100.00.			

p-Nitro-*o*-chlorbenzylalkohol,

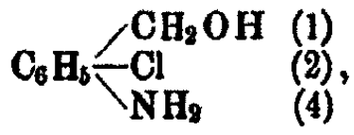


Ferner wurde der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläthyläther im Rohr mit rauchender Salzsäure behandelt, indem man es längere Zeit auf 100° erhitzte.

Es spaltete sich Alkohol ab, und man erhielt den *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylalkohol als ein Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Aus Mangel an Substanz konnte es nicht gereinigt und analysirt werden. Es wurde vielmehr versucht, irgend ein festes Derivat daraus darzustellen, welches durch Krystallisation analysenrein zu erhalten war. Ich führte es durch Reduction mit Zinn und Salzsäure über in den:

p-Amido-*o*-chlorbenzylalkohol,



welcher allerdings auch ein Oel ist, dessen Salze jedoch feste Körper sind. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab folgende Resultate:

		Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C_7	84	43.30	43.07	—	—
H_9	9	4.64	4.79	—	—
N	14	7.21	—	7.58	—
Cl_2	71	36.60	—	—	36.91
O	16	8.25	—	—	—
	194	100.00.			

Dieselbe Verbindung erhielt ich auch aus dem erwähnten *p*-Hydrazo-*o*-dichlorbenzylalkohol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen salzsauren Salzes gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_7	84	43.30	43.12	—
H_9	9	4.64	4.92	—
N	14	7.21	—	7.40
Cl_2	71	36.60	—	—
O	16	8.25	—	—
	194	100.00.		

Das salzsaure Salz bildet weisse, breite Nadeln, welche sich an der Luft sehr schnell gelb färben. Es ist löslich in Wasser, Salzsäure und Alkohol. Unlöslich in Aether. Bei 254° zersetzt es sich unter theilweiser Sublimation.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

p-Amido-*o*-chlortoluol,



Unterwirft man das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid der stärkeren Reduction mit Zinn und Salzsäure, so geht unter Reduction der Nitrogruppe auch das Brom fort, und man erhält *p*-Amido-*o*-chlortoluol. Dasselbe ist von Lellmann schon auf anderem Wege dargestellt worden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein Oel, welches in der Kälte zu Krystallen erstarrt, die bei 26° schmelzen. Die Analyse wurde vom salzsauren Salz gemacht. Man erhält dieses auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Base und Umkrystallisiren aus Wasser in weissen Nadeln. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

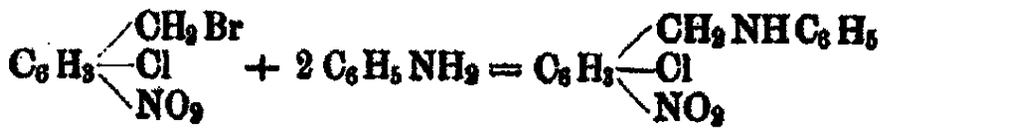
Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_7	84	47.19	47.01	—	—
H_9	9	5.06	5.22	—	—
N	14	7.86	—	8.41	—
Cl_2	71	39.89	—	—	39.52
	178	100.00.			

Einwirkung von Aminen.

p-Nitro-*o*-chlorbenzylanilin,

Zur Darstellung dieses Körpers liess ich 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid einwirken. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

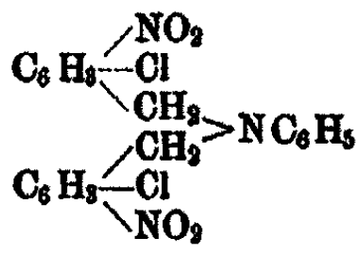


Ich erhitzte ein Gemisch obiger Körper in alkoholischer Lösung circa 4 Stunden lang am Rückflusskühler. Aus der Flüssigkeit schied sich auf Wasserzusatz ein gelbliches Pulver aus, welches auf dem Filter gesammelt und mit viel concentrirter Salzsäure gekocht wurde, wobei theilweise Lösung eintrat. Es bildet sich nämlich bei der Reaction gleichzeitig das unten weiter beschriebene *p*-Dinitro-*o*-dichlordibenzylanilin in kleinen Mengen, welches in Salzsäure nicht löslich ist; während das salzsaure Salz der secundären Base, des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylanilins in heisser Chlorwasserstoffsäure ziemlich leicht in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisirt es in durchsichtigen, weissen Blättern, welche sich schnell roth färben. Auf Zusatz von Wasser zersetzen sie sich zur freien Base. Diese wird in Alkohol gelöst, aus dem sie sich in gelben Blättern ausscheidet. Ausserdem ist sie löslich in Aether und Eisessig. Schmelzpunkt 73°.

Elementaranalyse:

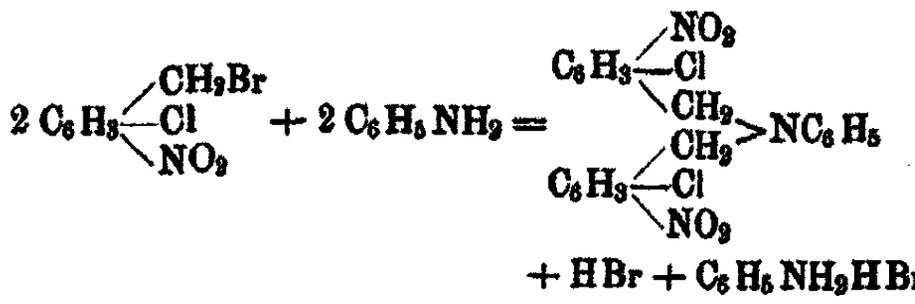
	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	59,43	59,19	—	—
H_{11}	11	4,19	4,40	—	—
N_2	28	10,67	—	10,97	—
Cl	35,5	13,52	—	—	13,65
O_2	32	12,19	—	—	—
	262,5	100,00			

p-Dinitro-*o*-dichlordibenzylanilin.



Analog der Darstellung des vorhergehenden Körpers erhielt ich

diese Verbindung durch Einwirkung gleicher Moleküle Anilin und Nitrochlorbenzylbromid nach folgender Gleichung:



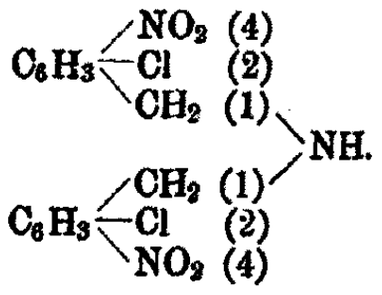
$$2\,C_6H_3(CH_2Br)(Cl)(NO_2) + 2\,C_6H_5NH_2 = [C_6H_3(NO_2)(Cl)CH_2]_2NC_6H_5 + HBr + C_6H_5NH_2HBr.$$

Die Reaction geht etwas schwieriger vor sich, auch sind die Ausbeuten weniger gute. Die alkoholische Lösung beider Substanzen musste bedeutend länger erhitzt werden. Nach etwa 8stündigem Kochen am Rückflusskühler schieden sich kleine gelbe Krystalle aus, welche sich beim Abkühlen noch vermehrten. Sie wurden mit concentrirter Salzsäure gekocht, um etwaige Beimengungen der Monoanilinverbindung zu lösen und dann aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Schmelzpunkt 172°. Der Körper ist ausserdem etwas löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Er bildet mit Säuren keine Salze.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_{20}	240	55.56	55.30	—	—
H_{15}	15	3.47	3.62	—	—
N_3	42	9.72	—	10.28	—
Cl_2	71	16.44	—	—	16.72
O_4	64	14.81	—	—	—
	432	100.00.			

p-Dinitro-*o*-dichlordibenzylamin.



$$[C_6H_3(NO_2)_{(4)}(Cl)_{(2)}(CH_2)_{(1)}]_2NH.$$

Liess man Ammoniak auf die zum Kochen erhitzte, alkoholische Lösung des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromids einwirken, indem man es einleitete, so bildete sich nach einiger Zeit ein weisses Pulver neben Schmieren. Auf Wasserzusatz vermehrte sich die Ausscheidung der Substanz. Das Gemenge wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht, welche die Verunreinigungen nicht aufnimmt. Auf Zusatz von Wasser, noch besser von Alkalihydrat fällt dies Pulver wieder aus. Eine vorläufige Analyse liess es als ein Gemenge von viel *p*-Dinitro-*o*-dichlordibenzylamin mit wenig *p*-Trinitro-*o*-trichlortribenzylamin

erkennen. Die erste Base ist weniger leicht in Alkohol löslich, wodurch eine Trennung beider Körper bewirkt werden kann. Aus Alkohol fällt sie sofort auf Zusatz von etwas Wasser in weissen mikroskopischen Nadeln aus. Schmelzpunkt 120°. Sie ist löslich in Alkohol, Chloroform und concentrirten Säuren, mit welchen sie leicht zersetzliche Salze bildet. Wenig löslich ist sie in Aether und unlöslich in Wasser.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_{14}	168	47.19	47.02	—	—
H_{11}	11	3.09	3.32	—	—
N_3	42	11.80	—	12.06	—
O_2	71	19.94	—	—	20.50
O_4	64	17.98	—	—	—
	356	100.00.			

Die Reindarstellung des erwähnten substituirten Tribenzylamins ist bis jetzt nicht gelungen.

9. C. Liebermann: Ueber die Umlagerungswärme des Opianoximsäureanhydrids.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Gelegentlich meiner Entdeckung des Opianoximsäureanhydrids (diese Berichte XIX, 2924) habe ich bereits auf die enorme Reactionswärme aufmerksam gemacht, welche die Umlagerung dieser Verbindung in Hemipinimid begleitet, und die sie für einen Vorlesungsversuch zur Demonstration der Energiemengen, welche eventuell bei isomeren Umlagerungen frei werden können, besonders geeignet macht. In jüngster Zeit hat nun Hr. Prof. F. Stohmann die Güte gehabt, behufs genauerer Feststellung der hier zur Geltung kommenden Energiegrösse, an von mir herrührenden Präparaten von Opianoximsäureanhydrid und Hemipinimid die Verbrennungswärme zu ermitteln. Hr. Prof. Stohmann fand:

Opianoximsäureanhydrid . . .	1152.3 Cal. pro g Mol.
Hemipinimid	1099.7 » » » »
	52.6 Cal. pro g Mol.

Der Unterschied von 52.6 Cal. pro g Mol. stellt demnach die Wärmemenge dar, welche bei der Umlagerung von Opianoximsäureanhydrid zu Hemipinimid frei wird.

Eine so enorme Wärmemenge ist, wie mir Hr. Prof. Stohmann mittheilt, bei der Umlagerung isomerer Verbindungen bisher noch nie beobachtet worden.

Ein Vergleichspunkt ergiebt sich daraus, dass diese Wärmemenge die moleculare Umlagerungsenergie der Allozimmtsäure zu Zimmtsäure um das 10-fache und die der Maleïnsäure zu Fumarsäure um mehr als das 8-fache übertrifft.

10. C. Liebermann: Zur Kenntniss der stereoisomeren und polymeren Zimmtsäuren.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Herr Prof. F. Stohmann hat die Güte gehabt, an von mir gelieferten Präparaten die Verbrennungswärmen der Allozimmtsäure, des α- und β-Truxillsäure- und des Polyzimmtsäureäthers zu messen, und sie mit der der Zimmtsäure (resp. ihrer Ester) zu vergleichen. Da diese jetzt abgeschlossenen Versuche nur einen Theil einer umfassenden Arbeit des Herrn Stohmann über Verbrennungswärmen bilden, die er erst später im Zusammenhange zu veröffentlichen beabsichtigt, so hat mir Herr Stohmann gütigst gestattet, die auf obige Verbindungen bezüglichen Zahlen, welche in sehr lehrreicher Weise mit meinen früheren Constitutionsbetrachtungen dieser Verbindungen übereinstimmen, bereits hier mitzutheilen.

Bezüglich der folgenden Zahlen bemerke ich Namens des Herrn Stohmann noch, dass dieselben stets das Mittel aus mehreren Versuchen darstellen, die im Einzelnen von dem Mittel meist um nicht mehr als einige Zehntausendstel des Werthes abweichen.

Von den oben genannten Verbindungen ergiebt die labilste, die Allozimmtsäure, auch den höchsten Wärmewerth, nämlich 1047.6 Cal., während der Wärmewerth der Zimmtsäure nur 1042.3 Cal., also 5.2 Cal. weniger beträgt.

Ganz ähnliche Differenzen der Wärmewerthe zeigen die labilen gegenüber den stabileren Modificationen auch bei anderen Stereroisomeren, wie dies früher schon von Stohmann[1]) erkannt worden ist,

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2], 42, 373.

und wie dies folgende, zum Theil noch nicht publicirte Zahlen aus Stohmann's Untersuchungen bestätigen:

		Diff.
Allozimmtsäure	1047.5	5.2
Zimmtsäure	1042.3	
Erucasäure	3297.2	7.1
Brassidinsäure	3290.1	
Angelicasäure	635.1	8.5
Tiglinsäure	626.6	
Maleïnsäure	326.3	6.2
Fumarsäure	320.1	
Citraconsäure	479.7	2.5
Mesaconsäure	477.2	

Die Bestimmung des Wärmewerthes der Truxillsäuren bot insofern erhebliche Schwierigkeiten, als dieselben beim Verbrennen im Sauerstoff gewaltsam explodirten, wobei Theile der in der kalorimetrischen Bombe umhergeschleuderten Substanz der Verbrennung entgingen. Diese Schwierigkeiten zwangen dazu, für diese Versuche statt der Säuren die Ester zu verwenden. Von diesen verbrannte der Methylester der β-Säure durchaus ruhig und gab scharf stimmende Resultate, während der Aethyläther der α-Säure auch hier dadurch Schwierigkeiten bereitete, dass bei den meisten Verbrennungen beträchtliche Mengen von Russ abgeschieden wurden. Von fünf Bestimmungen desselben war nur eine soweit günstig verlaufen, dass ihr Werth zur Aufstellung einer Näherungszahl, die etwa um 2 bis 3 Cal. zu tief liegen mag, verwendbar blieb.

β-Truxillsäuremethylester[1]) $C_{18}H_{14}(CH_3)_2O_4 = (C_9H_7(CH_3)O_2)^2$ gefunden für constanten Druck 2422.9 Cal = 2 . 1211.45 Cal. Da

[1]) Bei dieser Gelegenheit habe ich auch den β-Truxillsäureäthylester von neuem dargestellt. Denselben habe ich früher, (diese Berichte XXI, 2348), als Oel beschrieben. Unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln erhält man ihn aber, wie ich jetzt gefunden habe, fest. Zu dem Zweck muss man aus dem Reactionsgemisch von β-Truxillsäure und salzsäuregesättigtem Aethylalkohol den Ester nicht wie früher durch Wasser, sondern durch Aufgiessen auf Eis fällen, auf dem er nach einiger Zeit fest wird. In Aether oder Benzin aufgenommen, scheidet er sich beim Verdunsten zwar wieder als Oel aus, erstarrt aber durch einen hineingeworfenen Krystall. Der Schmelzpunkt liegt bei 47—48°. Es besteht demnach für den Aethyl- und Methylester der β-Truxillsäure genau derselbe Schmelzpunktsunterschied wie für dieselben beiden Ester der α-Truxillsäure:

		Diff.
α-Truxillsäuremethylester, Schmp.	174°	28°
α-Truxillsäureäthylester, »	146°	
β-Truxillsäuremethylester »	76°	28—29°
β-Truxillsäureäthylester »	47—48°	

die Differenz für Zimmtsäure zu Zimmtsäuremethylester 171.3 Cal. beträgt, so ergiebt sich für

$$\beta\text{-Truxillsäure } 2422.9 - 2 \,.\, 171.3 = \frac{2080.3}{2} = 1040.1 \text{ Cal.}$$

d. h. 1040.1 Cal. auf die Formel: $C_9 H_8 O_2$.

α-Truxillsäureäthylester, $C_{18} H_{14} (C_2 H_5)_2 O_4 = (C_9 H_7 (C_2 H_5) O_2)^2$ gefunden für constanten Druck: 2720.9 Cal. Hiernach berechnet sich der Werth der Säure, wenn man den Werth des Aethylalkohols mit Berthelot zu 324.5 Cal. und die Bildungswärme des Esters nach anderen Analogien zu 1.4 Cal. annimmt, zu 2070.5 Cal. oder zu 1035.3 Cal für die Formel der Säure: $C_9 H_8 O_2$.

Für Polyzimmtsäureäthylester $(C_9 H_7 (C_2 H_5) O_2)^x$ wurde nach Umrechnung auf die einfache Formel, $C_9 H_7 (C_2 H_5) O_2$, 1346.9 Cal. gefunden, dies ergiebt für die Polyzimmtsäure den Werth 1021.0 Cal. auf die Formel: $C_9 H_8 O_2$.

Die polymeren Zimmtsäuren besitzen also beträchtlich geringere Wärmewerthe als die Zimmtsäure; den geringsten Werth von allen zeigt die stabilste und höchstmoleculare Polyzimmtsäure.

Die Relation der Wärmewerthe aller obigen Verbindungen, bezogen auf $C_9 H_8 O_2$, zeigt folgende Uebersicht:

Allozimmtsäure	1047.6	Cal.
Zimmtsäure	1042.3	»
β-Truxillsäure	1040.1	»
α-Truxillsäure	1035.3	»
Polyzimmtsäure	1021.0	»

Für die im Vorstehenden angeführten Versuche sowie andere hier benutzte Zahlenangaben bin ich Herrn Prof. Stohmann zu aufrichtigem Danke verpflichtet, den ich demselben auch an dieser Stelle abstatten möchte.

Aus dem Verhältniss der Verbrennungswärmen von Zimmtsäure und Allozimmtsäure im Vergleich zu demjenigen, welches zwischen anderen stereochemisch isomeren ungesättigten Säuren herrscht, erscheint es auf den ersten Blick vielleicht einfach, die noch streitige Frage zu entscheiden, welche der beiden Raumformeln:

I. $C_6 H_5 - C - H$ / $H - C - CO_2 H$ (‖) und II. $C_6 H_5 - C - H$ / $HO_2 C - C - H$ (‖)

der Zimmtsäure und welche der Allozimmtsäure zukommt. Ich benutze daher diese Gelegenheit namentlich auch im Hinblick auf pri-

vate Anfragen verschiedener Fachgenossen, weshalb ich im Gegensatz zu Wislicenus in meinen letzten Publikationen die sterische Formel der Allozimmtsäure als

$$C_6H_5-C-H$$
$$\|$$
$$HO_2C-C-H$$

angenommen habe, mich etwas näher über diese Frage auszulassen.

Mir scheint nämlich aus einer eingehenderen Betrachtung der einschlägigen Verhältnisse hervorzugehen, dass weder die physikalischen noch die chemischen Eigenschaften der Zimmtsäuren bisher die sichere Entscheidung für die eine oder die andere Formel zulassen.

Vergleicht man nämlich die Zimmtsäuren mit den stereochemischen Isomeren in der Oelsäurereihe, so entspricht offenbar physikalisch (Verbrennungswärme und elektrisches Leitvermögen, soweit untersucht) wie chemisch das Verhältniss Allozimmtsäure : Zimmtsäure dem Verhältniss Erukasäure : Brassidinsäure, Angelikasäure : Tiglinsäure, Isokrotonsäure : Crotonsäure. Da nun nach Wislicenus' wohlbegründeter Annahme, die in den von Holt [1]) in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Eruka- und Brassidinsäurederivate neuerdings eine sehr willkommene experimentelle Bestätigung gefunden hat, den Oelsäuren die axialsymmetrische (I), den Elaïdinsäuren die planesymmetrische (II) Formel:

(I) $\begin{matrix} X-C-H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix}$ (II) $\begin{matrix} X-C-H \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{matrix}$

zukommt, so sollte man annehmen, dass der Allozimmtsäure die Formel (I), der Zimmtsäure die planesymmetrische Formel (II) gebühre. Zu dieser Annahme gelangt auch Wislicenus für die Zimmtsäure, freilich von andern Gesichtspunkten aus, da zur Zeit des Erscheinens seiner Abhandlung die Allozimmtsäure noch unbekannt war.

Geht man aber näher auf den Grundgedanken der Wislicenusschen Theorie ein, wonach die Drehung der Kohlenstoffsysteme, auf welche die stereoisomeren Umlagerungen zurückgeführt werden, eine Folge der gegenseitigen chemischen Anziehung der mit ihnen verbundenen Radikale ist, sodass ein positives Radikal des einen Kohlenstoffs ein negatives Radikal des anderen anzieht und umgekehrt, so fällt es sofort auf, dass sich die Zimmtsäuren von den Oelsäuren prinzipiell unterscheiden. Denn während in den Letzteren das Alkyl als positiv gilt, muss das Radikal Phenyl der Zimmtsäuren als entschieden negativ, also von entgegenge-

[1]) Diese Berichte XXIV, 4120.

setztem Effekt, angesehen werden. Von diesem Gesichtspunkt gelangt man dazu, die Zimmtsäuren statt mit den isomeren Oelsäuren, mit solchen ungesättigten Säuren zu vergleichen, in welchen die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffe je mit einem Wasserstoffatom und einer negativen Gruppe verbunden sind. Als Analoge der Zimmtsäuren erscheinen daher, von diesem Standpunkte aus, viel eher die Fumar- und Maleïnsäure, bei denen zudem kein Zweifel obwaltet, welche sterische Formel der einen oder der andern zukommt.

Nach physikalischen und chemischen Beziehungen erweist sich nun hier Allozimmtsäure der Maleïn-, Zimmtsäure der Fumarsäure in so hohem Maasse analog, wie dies nur überhaupt für derartig verschiedene Verbindungen erwartet werden darf. Hiernach gelangt man daher für die Allozimmtsäure zur plansymmetrischen (II) für die Zimmtsäure zur axialsymmetrischen (I) Formel, d. h. zu der entgegengesetzten sterischen Formel wie vorher. Es ist daher klar, dass auf diesem Wege die Raumformeln der Zimmtsäuren nicht sicher feststellbar sind und dazu andere Wege gesucht werden müssen.

Derartige Wege hat auch Wislicenus bereits in Betracht zu ziehen versucht. Von grösster Wichtigkeit für die vorliegende Frage wird es sein, die bereits bekannten 4 Monobromzimmtsäuren

$$C_6H_5-C_2HBr-CO_2H$$

darauf zu untersuchen, welcher Zimmtsäure jedes von ihnen als Substitutionsproduct angehört[1]). In gleicher Richtung würde die Untersuchung der dihalogenirten Zimmtsäuren, welche aus der Phenylpropiolsäure durch Addition von Halogen entstehen[2]), von besonderer Wichtigkeit sein.

Für diese Untersuchungen bieten allerdings die Zimmtsäuren, gegenüber den glatten Vorgängen bei den Brassidin- und Erukasäurederivaten, gewisse Schwierigkeiten dar. Namentlich darin, dass die Reduction (Resubstitution) sich nicht unter allen Umständen, z. B. in alkalischer Lösung bei der Stufe der Zimmtsäure festhalten lässt, sondern meist bis zu der keinen Anhalt mehr bietenden Hydrozimmtsäure fortschreitet, und ferner darin, dass die Allozimmtsäure in saurer Lösung sich so leicht in Zimmtsäure umlagert. In Rücksicht auf diese Möglichkeit stattgehabter Umlagerungen müssen die in der Lite-

---

[1]) Für die eine dieser Säuren ist dies bekanntlich durch Erlenmeyer (diese Berichte XXIII, 3130) vor Kurzem geschehen.

[2]) Sonderbarer Weise giebt die Addition von 1 Mol. Brom zu Phenylpropiolsäure zwei isomere Dibromzimmtsäuren (Roser und Haseloff, diese Berichte XX, 1576). — Phenylpropiolsäuredichlorid hat Herr stud. Nisten soeben in meinem Laboratorium dargestellt.

ratur bereits vorhandenen Angaben über die Reduction einiger substituirter Zimmtsäuren und über die Reduction der Phenylpropiolsäure zu Zimmtsäure[1]) bis nach eingehender Revision dieser Beobachtungen mit Vorsicht aufgenommen werden.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

11. Moritz Traube: Ueber die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Berthelot[2]) und Hugh Marshal[3]) haben nunmehr nachgewiesen, dass es in der That eine Ueberschwefelsäure, $H_2S_2O_8$, giebt. Beide Forscher hielten sich hierdurch auch für berechtigt, die von mir nachgewiesene Existenz der Verbindung SO_4[4]) ohne Nachprüfung meiner Versuche in Abrede zu stellen. Ich hielt deshalb eine Wiederholung meiner Versuche für erforderlich, die, da ich gegenwärtig im Laboratorium zu arbeiten verhindert bin, Herr W. Traube zu übernehmen die Freundlichkeit hatte. Die früheren Ergebnisse wurden völlig bestätigt.

Die Lösung des in Rede stehenden Körpers in Phosphorsäure wurde, wie früher, dadurch erhalten, dass man die elektrolysirte 70procentige Schwefelsäure mit überschüssigem Baryumphosphat behandelte. Sein activer Sauerstoff, d. h. derjenige, welcher Ferrosulfat oxydirt, wurde mit einer Lösung dieses Salzes titrirt. Der Niederschlag von Baryumsulfat, den man durch Kochen der phosphorsauren Lösung mit Salzsäure[5]) und Chlorbaryum erhielt, wurde zur Entfernung des mit niedergerissenen Baryumphosphats in einigen Fällen mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, in anderen in der Kälte mit verdünnter Sodalösung und dann erst mit Salzsäure behandelt.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1181.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 112, 1481.

[3]) Hugh Marshal, Chem. Soc. 1891, 771.

[4]) M. Traube, diese Berichte XXIV, 1764 (1891).

[5]) Das Kochen mit Salzsäure wurde, wie ich schon in der vorigen Abhandlung angab, so lange fortgesetzt, bis die Chlorentwicklung aufhörte und eine Tüpfelprobe Jodzinkstärke nicht mehr bläute, (was ich, da es Marshal entgangen zu sein scheint, hier nochmals hervorhebe.)

Wasserstoffsuperoxyd war, wenn die elektrolysirte Säure frisch zur Analyse verwendet wurde, nicht vorhanden, oder wurde, wenn es sich nach mehrtägigem Stehen in geringer Menge gebildet hatte, wie schon früher, durch die erforderliche Menge Permanganat vor der Bestimmung des activen Sauerstoffs zerstört.

Die Analysen von drei verschiedenen phosphorsauren Lösungen des Körpers ergaben folgende Resultate:

	Activer Sauerstoff gefunden		Baryumsulfat gefunden	SO_3 gefunden	$0 : SO_3$
1.)	14.5 mgr 15.2 » 15.3 »	Mittelwerth 15.0 mg	226 mg	77.5 mg	1 : 5.1
2.)	18.5 mgr 17.5 » 17.9 »	Mittelwerth 18.1 mg	270 » 275 »	92.7 » 94.4 »	1 : 5.1 1 : 5.2
3.)	15.7 15.7		235.3 » 233 »	80.64 » 80 »	1 : 5.1 1 : 5.1

Sechs Gewichtstheile der Schwefelverbindung gaben also unter Abgabe von einem Gewichtstheile Sauerstoff 5 Gewichtstheile SO_3.

Es existirt demnach zweifellos ausser der Ueberschwefelsäure $H_2S_2O_8$ noch eine sauerstoffreichere Schwefelverbindung SO_4 mit oder ohne die Bestandtheile des Wassers.

Letztere wird aus der elektrolysirten Schwefelsäure durch Baryumphosphat, erstere (die Ueberschwefelsäure) durch Sättigung mit starken Basen, Alkalien oder Baryt, (Berthelot) dargestellt. Es ist überraschend und konnte wohl kaum vorausgesehen werden, dass aus ein- und derselben Lösung bei anscheinend kaum differirender Behandlung zwei verschiedene Körper erhalten werden.

Es ist kaum zweifelhaft, dass in der elektrolysirten Schwefelsäure nicht Ueberschwefelsäure, sondern der Körper SO_4 präexistirt. Denn man kann nicht annehmen, dass eine so indifferente Substanz, wie Baryumphosphat eine Spaltung der Ueberschwefelsäure in SO_4 und H_2SO_4 sollte bewirken können. Dagegen ist es leicht begreiflich, dass sich bei Sättigung der elektrolysirten Schwefelsäure mit starken Basen unter deren Einfluss SO_4 mit H_2SO_4 zu Ueberschwefelsäure vereinigt.

In meiner früheren Arbeit war ich durch Versuche mit der durch Alkali neutralisirten elektrolysirten Schwefelsäure zu der Schlussfolgerung gelangt, dass SO_4 indifferent ist. Ich war dabei von der

selbstverständlich erscheinenden Voraussetzung ausgegangen, dass auch die neutralisirte Lösung SO_4 enthält. Wie aber bereits erwähnt, bildet sich bei der Sättigung elektrolysirter Schwefelsäure mit Alkali ein überschwefelsaures Salz.

Die Frage, ob SO_4 indifferent ist, muss demnach durch neue Versuche entschieden werden[1]).

Auf Grund von Versuchen[2]) habe ich SO_4 — was nunmehr auch für die Ueberschwefelsäure gilt — den Verbindungen vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds, den Holoxyden[3]) angereiht, weil es erstens sehr leicht Wasserstoffhyperoxyd bildet, zweitens, wie dieses selbst, mit den Hyperoxyden des Bleies, Mangans und Silbers bei Gegenwart von Säuren Sauerstoff entwickelt, drittens auch in Berührung mit Platin, ebenfalls bei Gegenwart von Säuren, sich unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt.

Berthelot und Marshal schreiben dagegen der Ueberschwefelsäure dieselbe Constitution zu, wie der Uebermangansäure und Ueberchlorsäure, obgleich diese letzteren jene für die Holoxyde charakteristischen Reactionen nicht zeigen, Uebermangansäure sogar Wasserstoffhyperoxyd energisch zerstört, und Marshal selbst gefunden hat, dass überschwefelsaures Kalium nicht isomorph ist mit überchlorsaurem Kalium.[4])

Berlin, im Januar 1892.

---

12. F. Mylius und F. Foerster. Ueber die Beurtheilung der Glasgefässe zu chemischem Gebrauche.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Das Referat über unsere Arbeit: Ueber die Beurtheilung der Glasgefässe zu chemischem Gebrauche. Das Verhalten von Glasoberflächen zu Wasser (diese Berichte XXIV, 893 Ref.) bedarf folgender Ergänzung:

---

[1]) Vorläufige Versuche mit der phosphorsauren Lösung des Körpers scheinen seine indifferente Natur zu bestätigen.

[2]) Diese Berichte XXII, 1518.

[3]) Wie die Ueberschwefelsäure beweist, muss ein Holoxyd nicht nothwendig indifferent, sondern kann auch sauer sein; das Charakteristische für die Holoxyde ist lediglich der Gehalt an zwei in eigenthümlicher, von mir mehrfach erörterter Weise gebundenen Sauerstoffatomen.

[4]) In einer persönlich gehaltenen, rein theoretischen, »vorläufigen Mittheilung« meint Carnegie (Chem. News. 64, 150), der in Rede stehende

Die Gefässe, welche sich bei unseren Versuchen über die Einwirkung des Wassers am widerstandsfähigsten gezeigt haben (von 22 aus dem Handel als besonders gut bezogenen Sorten), hatten gemäss der Analyse die folgende Zusammensetzung. Dieselbe wird hier verglichen mit derjenigen der Gefässe, welche die Herren R. Weber und E. Sauer[1]) bei ihrer im heutigen Hefte mitgetheilten Untersuchung als sehr geeignet für den chemischen Gebrauch bezeichnen.

	Gefässe von Mylius u. Foerster	Gefässe von Weber u. Sauer
CaO	9.9	8.85
K_2O	4.4	4.40
Na_2O	9.3	11.65
Al_2O_3, Fl_2O_3	1.0	0.70
LiO_2	75.4	74.40
	100.0	100.00
	Kieselsäure zu Kalk zu Alkali wie 7.2 : 1 : 1.1	Kieselsäure zu Kalk zu Alkali wie 8 : 1 : 1.5

Unsere Gefässe gaben (nach dreitägiger Vorbehandlung mit Wasser) bei einer dreitägigen Berührung mit Wasser von 20° für je 100 qcm

---

Körper sei, (wenn meine Analysen richtig wären) vielleicht eine moleculare Verbindung $S_2O_7 . H_2O_2$. Diese Hypothese ist falsch, da der Körper bei einem Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd Uebermangansäure reduziren müsste, was nicht der Fall ist. Carnegie bezweifelt überhaupt, dass das beim Kochen der neutralisirten Lösung entstehende SO_3 sich zum activen Sauerstoff wie 5 : 1 verhält. Inzwischen hat jedoch Berthelot dies Verhältniss bereits bestätigt. Carnegie hält ferner die Anwesenheit kohlensaurer Alkalien bei der Jodbestimmung durch unterschwefligsaures Natrium für einflusslos, vergleiche jedoch »Mohr Titrirmethode, 5. Aufl., 244« und Topf »Zeitschrift für analyt. Chem. 26, 137, 278«, wo ausdrücklich das Gegentheil festgestellt ist. Carnegie hält auch meine quantitative Bestimmung des SO_3 als Baryumsulfat für ungenau. In der einen Analyse hatte ich nämlich das Verhältniss von O zu $SO_3 = 1 : 5.14$, in der zweiten Analyse mit der Theorie übereinstimmend $= 1 : 5$ gefunden. Das wäre, meint Carnegie, eine Differenz von 2.8 pCt.; indessen irrt er hier in der Berechnung. Denn nimmt man an, dass SO_4 nicht auch noch die Bestandtheile des Wassers enthält, so wäre die procentische Zusammensetzung nach:

	Analyse I	Analyse II	Ber. für SO_4
O	16.29	16.67	16.67 pCt.
SO_3	83.71	83.33	83.33 pCt.

Dies ist eine Differenz von kaum 0.4 pCt. wobei noch zu berücksichtigen, dass Baryumsulfat, aus phosphorsaurer Lösung gefällt, nur schwierig rein zu erhalten ist. Carnegie verspricht baldige Veröffentlichung von neuen Versuchen, auf die man gespannt sein darf.

[1]) Seite 70.

Oberfläche so viel Alkali ab, als 0.001 mg Natron (Na_2O) äquivalent ist. Bei darauf folgender einstündiger Behandlung mit Wasser 80° erhielt man 0.0067 mg Alkali (als Na_2O berechnet).

Da das von den Herren Weber und Sauer untersuchte gute Glas in seiner Zusammensetzung von dem von uns untersuchten etwas abweicht, so lässt sich ein directer Vergleich der Ergebnisse beider Untersuchungen nicht durchführen. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der beiderseitigen Gefässe spricht aber dafür, dass Glasgefässe, welche sich gegen Wasser widerstandsfähig erweisen, auch von den verschiedenen Reagentien wenig angegriffen werden, und dass man daher durch die von uns untersuchte Methode im Stande ist, die Glasgefässe auf ihre Brauchbarkeit zu chemischen Zwecken zu prüfen. Natürlich bedarf diese Annahme einer genauen Begründung. Wir sind daher im Auftrage der Physik.-techn. Reichsanstalt auch mit Versuchen über die Einwirkung von Alkalien und Säuren auf Glas beschäftigt, deren Abschluss noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird. Dies wird bemerkt, da auch Weber und Sauer die Fortsetzung ihrer Versuche ankündigen. Ausser den genannten Forschern sind auch noch die Herren F. Kohlrausch und E. Pfeiffer mit Versuchen über die Widerstandsfähigkeit des Glases beschäftigt; es ist natürlich, dass über einen so wichtigen Gegenstand von verschiedenen Seiten gearbeitet wird.

Charlottenburg, den 13. Januar 1892.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ONSAY

---

18. A. K. Dambergis: Ueber die Mineralquellen von Aedepsos.

(Eingegangen am 23. November; vorgetragen von Herrn Gabriel.)

I. Aedepsos und seine Thermen.

Am südlichen Meeresufer der nordwestlichen Ecke Euböas, unweit des Städtchens Aedepsos, entspringen die wegen ihrer heilkräftigen Wirkung berühmten warmen Quellen von Aedepsos.

Seit uralter Zeit ist ihr vorzügliches Wasser bekannt und findet sich bei vielen griechischen Schriftstellern angeführt; es entspringt aus Quellen, welche längs einer Spalte der Erdrinde liegen, welche Spalte, überaus reich an Thermen, bei Hypate beginnt, durch die Thermopylen und von da durch die Südspitze der Halbinsel Lichos bei Gefalontra verläuft und von dort weiter bis Aedepsos; von hier folgt sie der Südrichtung Euböas bis Limai, durchsetzt die Insel von Limai jenseits Mantudion, steht durch das Aegäische Meer mit Chios in Verbindung und setzt sich weiter bis Kleinasien fort.

Die Quellen von Aedepsos liegen innerhalb eines Raumes, der sich 600 m von Ost nach West und 500 m von Nord nach Süd erstreckt und entquellen aus der Tiefe des aus Schiefer- und Kalksteinen bestehenden hügligen Terrains, dessen Meereshöhe 120—150 m beträgt.

Die Anzahl der Mineralquellen von Aedepsos beträgt mehr als 60. Rechnet man noch die kleinen Spalten hinzu, welche in der Nähe der eigentlichen Quellen sich befinden und aus denen ebenfalls warmes Wasser fliesst, so mag sich die Anzahl auf mehr als 100 belaufen. Doch lässt sich die Anzahl derselben nie genau festsetzen, weil dieselbe veränderlich ist, indem an einigen Stellen manche verschwinden, weil die Ausflussöffnungen mit den Abscheidungsproducten das Wasser versperren, an anderen Stellen wieder neue auftauchen, da sich im Bereiche des Quellengebietes neue Risse bilden. Die Quellen sind an verschiedenen Stellen, die nicht weit von einander entfernt sind, zerstreut; das aus denselben quellende Wasser an manchen Stellen reichlich und durchsichtig klar springbrunnenartig sich erhebend und dichte Wasserdämpfe in der Luft zerstreuend, an andern Stellen wieder spärlich unter Ausströmen von Gasen; an einigen Orten tritt diese letztere Erscheinung in solcher Masse zu Tage, dass es den Anschein hat, als ob das ausströmende Wasser im beständigen Sprudeln wäre.

Die Quellen von Aedepsos treten an Stellen zu Tage, welche im Maximum 48.78 m, im Minimum 5.60 m. Meereshöhe besitzen. Die höher gelegenen Quellen weisen, wie es zumeist der Fall ist, eine niedrigere Temperatur auf und liefern weniger Wasser, wohingegen die tiefer gelegenen reichlicheres Wasser liefern und auch eine verhältnissmässig höhere Temperatur besitzen.

Zur ausführlichen Beschreibung der zahlreichen Quellen von Aedepsos ist es unbedingt nothwendig, sie in Gruppen einzutheilen, und wir wollen im Nachfolgenden 6 solcher Gruppen aufstellen.

I. Gruppe.

Zu dieser Gruppe gehören 6 kleinere Quellen, deren heisseste 55° C., die relativ kälteste 36° hat, die Temperaturen der anderen sind 44°, 45°, 48°, 49°. Die aus allen diesen Quellen ausfliessende Wassermenge ist eine verhältnissmässig geringe. Fast aus allen diesen Quellen entströmen Gasblasen, das Wasser von einigen scheidet einen röthlichgelben oder auch rothbraunen Niederschlag ab, der fast aus reinem Eisenhydroxyd besteht.

Zur I. Gruppe rechnen wir auch die am Rande dieses Quellengebietes gelegene Quelle, welche zugleich die wichtigste der I. Gruppe ist, wegen der Reichlichkeit und Klarheit ihres Wassers. Dieselbe liegt 6.08 m über der Meeresfläche und besitzt eine zwischen 43° und 44° schwankende Temperatur; sie liefert pro Minute 228 Liter Wasser, oder 415 Kubikmeter pro Tag. Zur Unterscheidung wollen wir diese Quelle mit dem Buchstaben A bezeichnen.

II. Gruppe.

Zu dieser Gruppe rechnen wir eine der wichtigsten Quellen von Aedepsos, deren Wasser beim Fliessen über die Bodenwand in einem besonderen Abkühlungsraume abgekühlt und mit dem Wasser der innerhalb der Badhäuser gelegenen Quelle gemischt wird und so vereinigt das Wasser für die heut zu Tage benutzten Bäder liefert.

Diese Quelle ist die heisseste unter allen der II. Gruppe, ihre Temperatur schwankt zwischen 71°—72°; sie liefert 120 Liter Wasser pro Minute oder 173 Kubikmeter täglich. Die Meereshöhe der Quelle beträgt 42.70 m, ihr Wasser, welches sprudelnd emporfliesst, stösst eine Menge Gase aus und bildet in der Luft starke Wolken aus Wasserdampf. Die Ausscheidungsniederschläge dieser Quelle sind reichlich und bald von gelblicher, bald von gelbrother Farbe. In Folge ihrer Eigenschaften ist diese Quelle als eine der wichtigsten der II. Gruppe zu betrachten, wir bezeichnen sie in der Folge zur Unterscheidung mit B.

Eine andere Quelle von gleicher Wichtigkeit wie die eben angeführte tritt innerhalb der Räume des Bades zu Tage und sie liefert im Verein mit der früher erwähnten Quelle das für das jetzige Bad nöthige Wasser. Ihre Temperatur ist 47°, die von ihr gelieferte Wassermenge jedoch beläuft sich auf kaum 2 Kubikmeter pro Stunde, d. h. kaum $^1/_3$ des Wasserquantums der vorhergehenden Quelle, welche in derselben Zeit 7 Kubikmeter liefert. Das Wasser dieser Quelle, welche in einer Meereshöhe von 22.10 m gelegen ist, scheidet manchmal gelben oder gelbrothen, manchmal wiederum braunen Niederschlag ab. Der Geruch des Wassers erinnert manchmal an den des Schwefelwasserstoffes, aber äusserst schwach. Wir bezeichnen diese Quelle der Unterscheidung wegen mit C.

III. Gruppe.

Die Quellen dieser Gruppe liegen an der Meeresküste und sind von weitem sichtbar in Folge des massenhaft ausströmenden Wasserdampfes und des reichlich ausströmenden Wassers, welches mit Kraft und Geräusch, gleich einem Wasserfall, in's Meer sich ergiesst.

Die grösste Quelle der III. Gruppe tritt in der relativ niedrigsten Meereshöhe von allen Quellen von Aedepsos zu Tage, nämlich 5.60 m, fliesst über die Felsen in's Meer ab und setzt reichliche Niederschläge auf den Felsen ab. Ihre Temperatur schwankt zwischen 77°—78°; sie stösst dichte Wolken von Wasserdampf und vielfach zugleich mit dem Wasserdampf in sehr geringer Menge Schwefelwasserstoffgas aus. Die von dieser Quelle gelieferte Wassermenge ist eine ungemein grosse, wenigstens 75 Liter in der Secunde, was für den Tag 6480 Kubikmeter beträgt. Einige nebenan befindliche Erdöffnungen scheinen wenig Wasser, aber um so reichlicheren Wasserdampf auszustömen. Die Temperatur dieses letzteren Wassers lässt sich nicht bestimmen, da dasselbe von

dem Wasser der grösseren Quelle ganz überschüttet wird. Etwas unterhalb der Ausflussöffnung dieser Quelle hangen die zur Incrustation verfertigten Gegenstände, welche sich in 4—5 Tagen mit einer dichten und festen Schicht umziehen, die hauptsächlich aus kohlensaurem Calcium besteht. Zur Unterscheidung wollen wir diese Quelle mit dem Buchstaben D bezeichnen und werden sie als die wichtigste Quelle der III. Gruppe betrachten.

IV. Gruppe.

Die Quellen dieser Gruppe entspringen in der Nähe der bekannten Ruinen der Bäder Syllos; das wenige Wasser, welches sie liefern, verschwindet rasch, da es vom Erdboden aufgesogen wird. Die Quellen, welche man heutzutage auf diesem Raume bemerkt, sind 5 an der Zahl mit einer äusserst geringen Wassermenge; eine besitzt die Temperatur von 49°; 3 andere, welche etwas über den Bädern Syllos gegen Süden dem Boden entquellen, besitzen eine Temperatur von 33°, die letzte in den Bädern Syllos befindliche in der Meereshöhe von 18.38 m hat 44° Temperatur.

V. Gruppe.

In dieser Gruppe ist nur eine einzige Quelle erwähnenswerth und zwar ist es die hinter der Kapelle des Heiligen Anarychron befindliche Quelle, welche auch Quelle der Heil. Anarychron genannt wird. Ihr Wasser tritt in 32.65 m Meereshöhe unter Brodeln zu Tage und besitzt eine zwischen 76 und 77° wechselnde Temperatur; die Ausflussmenge beläuft sich auf 562 Kubikmeter pro Tag. Meistentheils strömen gleichzeitig mit dem Wasser auch Gase aus und Wasserdämpfe, welche sich über der Ausflussöffnung zu Wolken verdichten. In das Wasser getauchte Blumensträusse oder Skizzsachen werden rasch mit einer Steinkruste überzogen und haben die Incrustate meist eine weissliche, seltener eine gelbliche Farbe. Das Wasser dieser Quelle, welche wir mit dem Buchstaben E bezeichnen, dürfte in Folge ihrer relativ bedeutenderen Meereshöhe bei einer dereinst zu gründenden Wasserheilanstalt zur Douche benutzt werden können.

VI. Gruppe.

Es lassen sich in diesem Bereiche 13 Quellen unterscheiden. Die am östlichsten gelegene in einer Meereshöhe von 42 m besitzt ein sehr gasreiches Wasser mit einer Temperatur von 28°. Neben ihr befindet sich eine andere Quelle, ebenfalls reich an Gasen und auf einer Temperatur von 32°. Eine dritte Quelle liegt im Bette des Thermopotamos. Unweit von diesen liegen 3 Quellen mit lauwarmem Wasser, das aus diesen 3 Quellen abfliessende Wasser vereinigt sich und mündet in den Thermopotamos. Daneben sind 2 andere, welche übrigens sehr wenig Wasser liefern. Nahe dabei

befinden sich zwei andere Quellen mit den resp. Temperaturen 48° und 51°. Eine andere ober dieser Gruppe angehörige Quelle, welche mitten in schlammartigem Terrain liegt, ist in hohem Grade gashaltig und hat eine Temperatur von 34°. Sie liefert reichlicher Wasser, das jetzt zu Bädern benutzt wird, da es viel Schlamm liefert. Diese Quelle wollen wir als die Hauptsächlichste der VI. Gruppe betrachten und mit F bezeichnen.

II. Menge und Temperatur des Wassers.

Nach vorgenommenen Messungen vertheilt sich die Menge des aus sämmtlichen Quellen ausfliessenden Wassers auf die einzelnen Gruppen in folgender Weise:

Die I. Gruppe liefert pro Minute 353 Liter
» II. » » » » 286 »
» III. » » » » 4500 »
» IV. » » » » 46 »
» V. » » » » 390 »
» VI. » » » » 360 »

Im Ganzen beläuft sich somit das von sämmtlichen heissen Quellen von Aedepsos gelieferte Wasser auf ungefähr 100 Liter in der Secunde, was einer Menge von 6 Kubikmeter pro Minute, 360 pro Stunde und 8640 Kubikmeter in 24 Stunden gleichkommt; einer Menge, die zur Speisung von Bädern der grössten Wasserheilanstalt genügend wäre.

Thermometrische Beobachtungen, welche am 5., 6., 7., 8. Juni 1889 angestellt wurden, ergaben, dass die Temperatur der Quellen der 6 Gruppen zwischen 28° und 78° schwankt und zwar in der Weise:

der I. Gruppe zwischen 36—55°
» II. » » 44—72°
» III. » » 28—78°
» IV. » » 33—49°
» V. » » 76—77°
» VI. » » 28—51°

Die in grösserer Höhe gelegenen Quellen sind wie gewöhnlich die relativ kälteren und die tiefer gelegenen die heisseren.

In Folge von Beobachtungen, welche im Monate Juni 1890 zu verschiedenen Stunden des Tages angestellt wurden, bleiben die Temperaturen der wichtigsten Thermen von Aedepsos fast constant und zwar erklärt sich dies aus der grossen Tiefe, aus der das Wasser hervorkommt. Die Quellen von Aedepsos gehören zu den heissesten Thermen von Europa, indem sie sich unmittelbar den Quellen von Island, welche Temperaturen von 95.5—100°, und denen von Chandesaigues in Frankreich mit 81° Temperatur anreihen. Wenn

wir aus ihrer Temperatur einen Schluss auf die Tiefe ziehen wollen, aus der sie stammen, und dabei berücksichtigen, dass eine Temperaturzunahme von 1° C. der Erdschichten einer Tiefe von 32 Metern entspricht, so finden wir, dass die heissen Quellen von Aedepsos aus einer Tiefe heraufsteigen, welche ungefähr 3000 m unter dem Meeresspiegel gelegen ist.

III. Physikalische Eigenschaften und Specifisches Gewicht des Wassers.

Das Wasser der heissen Quellen von Aedepsos ist beim Ausflusse durchsichtig. Die meisten derselben scheiden an der atmosphärischen Luft durch Abgabe der aufgelösten Kohlensäure und durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft Niederschläge aus.

Der Geschmack der verschiedenen Wasser ist in hohem Grade salzig und etwas bitterlich. Die zugleich mit dem Wasser der heisseren Quellen ausströmenden Wasserdämpfe verbreiten manchmal den Geruch von faulen Eiern, der für Schwefelwasserstoff charakteristisch ist, aber das Wasser selbst ist geruchlos und giebt, wenn man es in Gläser giesst, beim Ausfliessen Gasblasen von sich

Das specifische Gewicht des Wassers der wichtigsten Quellen der verschiedenen Gruppen verglichen mit destillirtem Wasser von 25° ist folgendes:

Der	A	Quelle	von	der	I.	Gruppe 1.0168
»	B	»	»	»	II.	» 1.0192
»	C	»	»	»	II.	» 1.0193
»	D	»	»	»	III.	» 1.0194
»	E	»	»	»	V.	» 1.0190
»	F	»	»	»	VI.	» 1.0192

IV. Gase der Quellen, Niederschläge, Sprudelsteine, Incrustate, Gasemanationen, Mineralschlamm.

Fast alle Quellen von Aedepsos scheiden grosse Mengen Gas ab, selten jedoch lösen sich solche in Form von kleinen Gasblasen los. Die aus dem Wasser ausgeschiedenen Gase bestehen nach den vorgenommenen chemischen Untersuchungen fast ganz aus reiner Kohlensäure, die manchmal kleine Mengen von Sauerstoff und Stickstoff enthält. Ein ungeheures Quantum solcher Gase mit sehr geringer Menge von Schwefelwasserstoff und reichlichem Wasserdampf strömen die heisseren Quellen von Aedepsos aus, welche schon von Weitem sichtbar sind wegen des gewaltigen aus ihnen strömenden Wasserdampfes.

Das Wasser besitzt in Folge der in ihm enthaltenen grossen Mengen gelöster Kohlensäure und in Folge der höheren Temperatur eine sehr bedeutende zersetzende Kraft, die sich bei den Gesteins-

schichten, welche es durchbricht, namentlich bei den Kalksteinen Eingang.

Kaum gelangt das Wasser an die Ausflussöffnung, so entlässt es in Folge Entwicklung des grössten Theils der Kohlensäure und Einwirkung der Luft die gelöst in denselben enthaltene Kohlensäure, Salze des Calciums, Magnesiums und die Eisenverbindungen in Form von Niederschlägen, Tuffen, Sprudelsteinen und Incrustaten.

Einige Thermen von Aedepsos liefern röthliche Niederschläge, die fast aus reinem Eisenhydroxyd bestehen, andere wiederum gelbliche, welche hauptsächlich aus eisenhaltigem kohlensauren Calcium bestehen. Andere bilden gelbliche Tuffe und Sprudelsteine und andere wiederum ganz weisse. Erstere bestehen in der Hauptsache aus eisenhaltigem kohlensauren Calcium, letztere wie auch die weissen Einschlüsse, Incrustationen und Versteinerungen von Aedepsos aus reinem kohlensauren Calcium, das nur äusserst geringe Mengen von Kohlensäure, Magnesium, schwefelsaurem Calcium, phosphorsaurem Calcium, Thonerde und Eisenoxyd enthält.

Aus vielen Spalten, welche in der Nähe der heissen Quellen von Aedepsos liegen, findet eine Ausströmung heisser Gase statt, die aus Luft, Kohlensäure und ein wenig Wasserdampf bestehen. Unter allen diesen Gasemanationen sind zwei als die wichtigsten anzusehen; die eine in der Nähe der Quelle des Heiligen Anarychron (der V. Gruppe) in einer Entfernung von 10 m gelegen, besitzt eine Temperatur von 62°, die zweite, welche sich zwischen den Quellen der VI. Gruppe am Thermopotamos befindet, hat die Temperatur von 46°. Diese beiden Gasquellen, sowie vielleicht noch andere, welche bei einmal vorzunehmenden Felssprengungen gefunden werden dürften, können zur Herstellung von Gasbädern benutzt werden, wie solche in vielen Wasserheilanstalten Europas gegen manche Leiden mit Erfolg angewendet werden. Ausser diesen Gasbädern können in der Zukunft auch Schlammbäder in Aedepsos hergestellt werden, welche sich ebenfalls für specielle Zwecke der Therapie sehr nützlich erweisen. Der hiezu erforderliche Schlamm kann aus dem vorwiegend schlammreichen Wasser der Quellen der VI. Gruppe genommen werden. Obwohl das aus diesen Quellen stammende Wasser keinen Schwefelwasserstoff enthält, so bildet sich doch, wenn es auf der Erdoberfläche sich ausbreitet und Vertiefungen derselben ausfüllt, ziemlich rasch ein schwarzer, Schwefelwasserstoff erzeugender Schlamm. Die Menge des sich bildenden Schlammes, sowie seine Farbe hängen von der Dicke des stagnirenden Wassers ab; es ist also wohl möglich, durch Studium an Ort und Stelle die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen sich der für Schlammbäder erforderliche Mineralschlamm bester Art und ausreichendster Menge gewinnen lässt.

V. Allgemeine Resultate der quantitativen Analyse der wichtigsten Quellen von Aedepsos.

Temperatur	43.5°	71.5°	47°	77.5°	76.5°	34°
Vorhandene Bestandtheile in 1000 ccm	A. Quelle der I. Gruppe Gramm	B. Quelle der II. Gruppe Gramm	C. Quelle der II. Gruppe Gramm	D. Quelle der III. Gruppe Gramm	E. Quelle der V. Gruppe Gramm	F. Quelle der VI. Gruppe Gramm
Kohlensäure, gesammte	0.5610	0.6660	0.6650	0.6730	0.6620	0.6400
» der Bicarbonate	0.1177	0.1696	0.1712	0.1723	0.1626	0.1664
» , völlig freie	0.3256	0.3268	0.3226	0.3284	0.3368	0.3072
Schwefelwasserstoff	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
—	—	—	—	—	—	—
Chlornatrium	18.3408	26.4748	26.7191	26.9025	25.5184	25.9854
Chlorkalium	0.4654	0.6700	0.6761	0.6808	0.6458	0.6576
Chlorcalcium	1.7525	2.5224	2.5461	2.5636	2.4317	2.4662
Chlormagnesium	0.8516	1.2254	1.2372	1.2457	1.1816	1.2032
Brommagnesium	0.0235	0.0339	0.0342	0.0344	0.0326	0.0332
Schwefelsaurer Kalk	1.1687	1.6824	1.6980	1.7046	1.6217	1.6513
Kohlensaurer Kalk	0.2654	0.3822	0.3857	0.3883	0.3664	0.3751
Kohlensaure Magnesia	0.0020	0.0029	0.0029	0.0029	0.0028	0.0028
Eisenoxyd	0.0017	0.0025	0.0026	0.0026	0.0024	0.0025
Thonerde	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

V. Allgemeine Resultate der quantitativen Analyse der wichtigsten Quellen von Aedepsos.

Temperatur	43.5°	71.5°	47°	77.5°	76.5°	34°
Vorhandene Bestandtheile in 1000 ccm	A. Quelle der I. Gruppe Gramm	B. Quelle der II. Gruppe Gramm	C. Quelle der II. Gruppe Gramm	D. Quelle der III. Gruppe Gramm	E. Quelle der V. Gruppe Gramm	F. Quelle der VI. Gruppe Gramm
Kieselsäure	0.0349	0.0503	0.0508	0.0511	0.0485	0.0448
Organische Stoffe	0.0017	0.0024	0.0025	0.0025	0.0023	0.0024
Ammoniakverbindungen	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphorsäureverbindungen	»	»	»	»	»	»
Salpetersäureverbindungen	»	»	»	»	»	»
Jodverbindungen	»	»	»	»	»	»
Fluorverbindungen	Geringe Spur	Geringe Spur	Geringe Spur	Geringe Spur	Geringe Spur	Geringe Spur
Lithiumverbindungen	»	»	»	»	»	»
Summe der festen Bestandtheile	22.9582	33.0502	33.3552	33.5840	31.8542	32.4291

Athen, den 15. October 1891.

14. Arnold Reissert: Ueber Julole[1]).

II. Mittheilung.

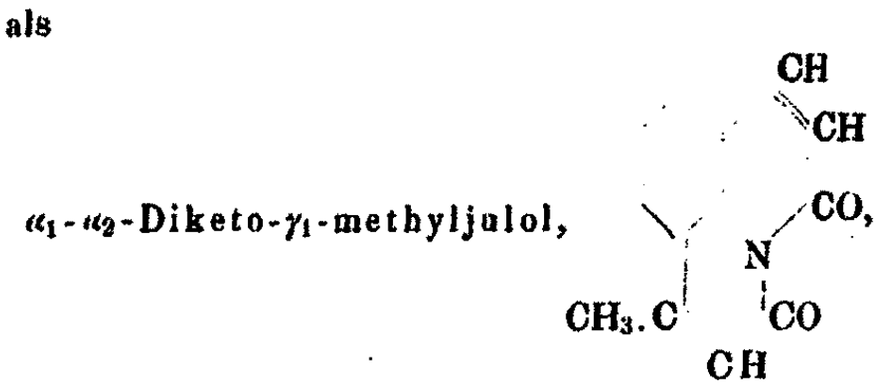
[Aus dem I. Berliner Univers.-Laboratorium No. DCCCLXXX.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Im Folgenden seien die Ergebnisse beschrieben, welche die weitere Untersuchung des in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Condensationsproductes von Acetessigester und Tetrahydrochinolin[2]) geliefert hat.

Oxydation des α_1-Keto-γ_1-methyljulolins.

In meiner ersten Mittheilung habe ich bereits einer Verbindung gedacht, welche aus dem Ketomethyljulolin bei der Oxydation mit Permanganat neben der Oxylepidincarbonsäure entsteht und sich von letzterer durch Behandlung mit Ammoniak, in dem sie unlöslich ist, abscheiden lässt[3]). Dieser Körper, welchen ich jetzt in etwas grösserer Menge gewonnen habe, hat sich bei näherer Untersuchung als



erwiesen.

Zur Gewinnung der Verbindung oxydirt man ganz in der früher beschriebenen Weise. Eine Verminderung der Menge des Oxydationsmittels hat nicht, wie man das erwarten sollte, eine Verbesserung der

[1]) Die Herren Bamberger und Wulz sind der Ansicht (diese Berichte XXIV, 2050), die Julole stellten keine »neue Körperklasse« dar, speciell sei das Ketomethyljulolin nichts als ein tricyclisches Pseudocarbostyril. Mir scheint, dass das Vorhandensein gleicher und analog reagirender Atomgruppen in zwei sonst verschiedenartig gebauten Substanzen deren Einreihung in dieselbe Körperklasse nicht rechtfertigt. So ist z. B. der Unterschied zwischen Ketomethyljulolin und Methyllepidon genau derselbe wie zwischen Hydrochinolin und Methylanilin; auch die letzteren beiden Basen reagiren in den meisten Fällen ganz gleich, dennoch gehören sie in zwei ganz verschiedene Körperklassen. Wir würden das ganze jetzt herrschende Prinzip der Eintheilung organischer Substanzen durchbrechen, wenn wir die Hydrochinoline nicht an die Chinoline, sondern an die allerdings vielfach mit ihnen gleich reagirenden Alkylaniline anreihen wollten.

[2]) Diese Berichte XXIV, 841.

[3]) loc. cit. S. 853.

Ausbeute an diesem Körper zur Folge, obgleich derselbe als ein Zwischenproduct der Oxydation aufzufassen ist. Zur Gewinnung etwas grösserer Mengen der Verbindung musste eine verhältnissmässig sehr grosse Menge des Julolins in Portionen von je 2 g der Oxydation unterworfen werden. Das aus der vom Manganniederschlag abfiltrirten Oxydationsflüssigkeit auskrystallisirte Gemenge wurde mit Ammoniak behandelt, das Ungelöste abfiltrirt und wiederholt aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Man erhält so das α-α-Diketo-γ-methyljulol in kleinen, schwach gelblich gefärbten sehr voluminösen Nädelchen, welche leicht stark elektrisch werden, was ihre Behandlung sehr erschwert. Sie schmelzen, wie bereits angegeben wurde, bei 245° corr.

Wie die Analyse zeigt, ist der Körper durch Absprengung von 4 Atomen Wasserstoff und Eintritt eines Sauerstoffatoms aus dem Ketomethyljulolin entstanden. Er besitzt demnach die Formel: $C_{13}H_9NO_2$.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{13}	156	73.93	73.28	73.97	—	pCt.
H_9	9	4.27	4.80	4.60	—	»
N	14	6.63	—	—	7.03	»
O_2	32	15.17	—	—	—	»
	211	100.00				

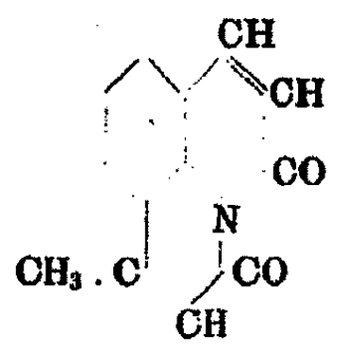
Das Diketomethyljulol löst sich leicht in Alkohol, aus dem es auf Zusatz von Wasser in kleinen Nadeln auskrystallisirt, leicht auch in Eisessig, sehr leicht in Chloroform, etwas schwerer in kaltem Benzol; aus letzterer Lösung wird es durch Ligroïn, in dem es fast unlöslich ist, gefällt. Wasser löst in der Siedehitze geringe Mengen der Substanz. In concentrirten Mineralsäuren löst die Verbindung sich auf, Wasser fällt sie jedoch aus diesen Lösungen sogleich aus.

Dass dem Körper die obenerwähnte Constitution zukommt, geht aus folgendem klar hervor. Zunächst hat man das Diketomethyljulol, wie schon oben angedeutet wurde, als ein Zwischenproduct bei der Oxydation des Ketomethyljulolins zu betrachten, wie sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zeigt. Wird 1 Theil der Verbindung in verdünnter Schwefelsäure suspendirt, hierzu 2 Th. Kaliumpermanganat in 5procentiger Lösung langsam zugegossen, rasch zum Sieden erhitzt und filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten des Filtrates Oxylepidincarbonsäure aus, welche unter den innegehaltenen Bedingungen das Endproduct der Oxydation des Ketomethyljulolins darstellt. Die Oxylepidincarbonsäure wurde an ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, sowie an ihrem Schmelzpunkt erkannt.

Demnach hat die Oxydationswirkung sich nur auf den aus dem Tetrahydrochinolin stammenden hydrirten Pyridinring oder genauer

auf die Gruppe $-CH_3-CH_2-CH_2-$ desselben erstreckt, indem diese Gruppe in C_3H_2O übergegangen ist. Dieser Uebergang kann aber unter Berücksichtigung der sonstigen Lagerungsverhältnisse innerhalb der Molekel des Ketomethyljulolins nur in der Weise verlaufen sein, dass ein Complex von der Form $-CH:CH.CO-$ entstanden ist, und es bleibt nur noch die Frage offen, ob in diesem Complex die CO-Gruppe die α- oder die γ-Stellung in Beziehung zum Stickstoff einnimmt, d. h. ob ein α_1-α_2-Diketo-γ_1-methyljulol oder ein α_1-γ_2-Diketo-γ_1-methyljulol entstanden ist. Um dies zu entscheiden, wurde die Verbindung etwa eine Stunde lang mit der äquimolecularen Menge Phenylhydrazin in 50procentiger Essigsäure gekocht. Auf Zusatz von Wasser zu der Lösung entstand dann eine dunkelrothe Fällung mit einem Stich ins blaue, welche aus kleinen Kryställchen bestand. Beim Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wird der Körper immer heller, und der Schmelzpunkt, welcher anfangs bei ca. 240° lag, steigt auf 245° corr., also auf den Schmelzpunkt der Ausgangssubstanz. Noch leichter gelangt man zu der reinen Verbindung vom Schmelzpunkt 245°, wenn man das Reactionsproduct mit Salzsäure auskocht, wobei eine Abspaltung von Phenylhydrazin nicht constatirt werden konnte. Eine Stickstoffbestimmung in der nicht umkrystallisirten Verbindung ergab 7.32 pCt. Stickstoff, während ein Phenylhydrazon des Diketomethyljulols 13.95 pCt. verlangen würde.

Das Diketomethyljulol bildet also mit Phenylhydrazin k e i n Hydrazon, wie man das von einer γ-Ketoverbindung erwarten sollte; mithin ist dem Körper die folgende Formel:



und die Bezeichnung α_1-α_2-Diketo-γ_1-methyljulol beizulegen.

Da die Ausbeuten an Oxylepidincarbonsäure sowohl als namentlich an Diketomethyljulol bei der Oxydation des Ketomethyljulolins mit Kaliumpermanganat sehr gering sind, so habe ich auch die Einwirkung der Chromsäure auf letztere Verbindung geprüft.

Bringt man zu einer schwefelsauren Lösung von Ketomethyljulolin eine Kaliumbichromatlösung hinzu, so krystallisirt sofort das Chromat in gelben Nadeln aus. Dieses Salz ist jedoch sehr zersetzlich, es lässt sich nicht umkrystallisiren, beim Kochen mit Wasser oder

verdünnten Säuren zersetzt es sich unter Reduction der Chromsäure. Zur Analyse wurde die Verbindung daher nur mit warmem Wasser gewaschen, um die in Lösung befindlichen Substanzen zu entfernen. Die Chrombestimmung zeigte, dass das normale chromsaure Ketomethyljulolin, $(C_{13}H_{14}NO)_2CrO_4$, vorlag:

	Theorie	Versuch
Cr	10.09	9.73 pCt.

Zur Oxydation des Ketomethyljulolins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 2 g der Base werden in 12 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, die mit dem 4—5fachen Volum Wasser verdünnt ist, hierzu wird eine wässrige Lösung von 8 g Kaliumbichromat (entsprechend 8 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekel Base) zugesetzt und das Gemisch so lange gekocht, bis seine Farbe rein grün geworden ist. Alsdann giesst man von geringen harzigen Ausscheidungen, welche sich während des Kochens gebildet haben, ab und lässt erkalten. Man erhält so eine gelbe krystallinische Masse, die mit Ammoniak behandelt grösstentheils in Lösung geht. Der ungelöste Theil erwies sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren als reines bei 245° corr. schmelzendes Diketomethyljulol, während die ammoniakalische Lösung beim Ansäuern Oxylepidincarbonsäure abschied.

Bei der Oxydation des Ketomethyljulolins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhält man also ganz dieselben Producte wie bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat, auch waren die Ausbeuten an beiden Oxydationsproducten in beiden Fällen etwa die gleichen.

Reduction des α_1-Keto-γ_1-methyljulolins.

Die Base ist gegen saure Reductionsmittel ausserordentlich widerstandsfähig. Ihre salzsaure Lösung wurde 6 Stunden lang mit Zinn gekocht, vom Ungelösten abfiltrirt und erkalten lassen. Es entstand eine reichliche krystallinische Ausscheidung, welche jedenfalls das Zinndoppelsalz des Ketomethyljulolins darstellt, denn beim Kochen mit viel Wasser ging sie in Lösung und beim Erkalten krystallisirte sehr reines, bei 129.8° corr. schmelzendes Ketomethyljulolin aus, während die Lösung reichliche Mengen von Zinnchlorid enthielt.

Auch längeres Kochen des Ketomethyljulolins mit Zinkstaub und Essigsäure veränderte dasselbe nicht.

Die Destillation des Ketomethyljulolins über erhitzten Zinkstaub lieferte neben stark zersetzten schmierigen Producten lediglich unverändertes Material. Anders verhält sich die Base gegenüber der Einwirkung von Natriumamalgam in essigsaurer Lösung, sowie von Natriumamalgam und Alkohol und Natrium und Alkohol. Diese drei Reductionsmittel greifen das Ketomethyljulolin an, indem jedes derselben ein anderes Product erzeugt, und zwar:

1. Natriumamalgam und Essigsäure liefert gleichzeitig zwei verschiedene Verbindungen,

das Bisketomethyljulolidyl, $(C_{18}H_{14}NO)_2$

und das Ketomethyljulolidin, $C_{18}H_{16}NO$.

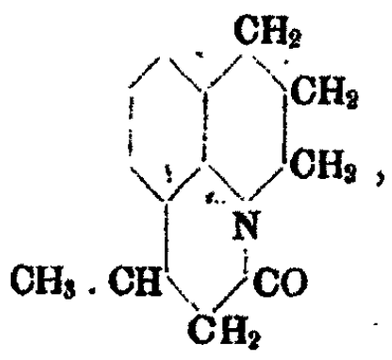
2. Natriumamalgam und Alkohol lässt eine Verbindung entstehen, welche wahrscheinlich das α_1-Oxy-γ_1-methyljulolin darstellt, ein Körper, welcher mit dem Ketomethyljulolidin isomer ist und gleich diesem die Formel $C_{18}H_{15}NO$ besitzt.

3. Natrium und Alkohol reducirt das Ketomethyljulolin unter Elimination des Sauerstoffs bis zum γ-Methyljulolidin, $C_{18}H_{17}N$.

1. *Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure.*

Ketomethyljulolin wird in viel starker Essigsäure gelöst und 3procentiges Natriumamalgam in grossem Ueberschuss (100 g Amalgam auf 2 g Base) allmählich zugesetzt, wobei ziemlich starke Erwärmung eintritt, die man jedoch nicht durch Kühlung vermeidet. Von Zeit zu Zeit werden neue Mengen Essigsäure zugesetzt, so dass die Lösung stets sehr stark sauer bleibt. Ist alles Natriumamalgam eingetragen, so wird filtrirt und das Filtrat alkalisch gemacht, wodurch ein Gemenge von unverändertem Ketomethyljulolin mit den Reductionsproducten zur Abscheidung gelangt. Man behandelt dieses Gemenge zunächst mit verdünnter Salzsäure, welche nur das Unveränderte aufnimmt, und löst den Rückstand in Eisessig. Auf Zusatz von viel Wasser entsteht bei längerem Stehen in der Lösung ein aus äusserst kleinen Kryställchen von mattem rein weissem Aussehen bestehender Niederschlag, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure verzweigte kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 242° corr. bildet. Die Analyse, sowie die Moleculargewichtsbestimmung, welche im Beckmann'schen Apparat in Eisessiglösung vorgenommen wurde, zeigten, dass die Verbindung durch Eintritt zweier Wasserstoffatome in die Molekel des Ketomethyljulolins entstanden war. Unter der Voraussetzung, dass diese Wasserstoffaddition unter Sprengung der doppelten Bindung im unvollständig hydrirten Pyridinring des Ketomethyljulolins vor sich gegangen ist, hat man das Product als

α_1-Keto-γ_1-methyljulolidin,



anzusprechen.

Analyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{13}	156	77.61	77.30	77.42	—	pCt.
H_{15}	15	7.46	7.56	7.76	—	»
N	14	6.97	—	—	6.91	»
O	16	7.96	—	—	—	»
	201	100.00.				

Moleculargewichtsbestimmung:

	Theorie	Versuch
Mol.-Gew.	201	227

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Essigsäure, schwer in Ligroïn und ist fast unlöslich in Wasser.

Bis-α_1-Keto-γ_1-methyljulolidyl, $(C_{13}H_{14}NO)_2$.

Wird die essigsaure Mutterlauge vom Ketomethyljulolidin mit Alkali übersättigt, so entsteht eine zweite der ersteren sehr ähnliche Krystallisation. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren dieser Substanz aus sehr verdünnter Essigsäure erhält man sie in sehr harten, glänzenden Kryställchen, deren Aussehen von dem des Ketomethyljulolidins gänzlich verschieden ist und die bei 257.5°corr. schmelzen. Die Lösungsverhältnisse dieser Verbindung sind fast dieselben, wie beim Ketomethyljulolidin.

Analyse:

	Theorie		Versuch
C_{26}	312	78.00	77.69 pCt.
H_{28}	28	7.00	7.10 »
N_2	28	7.00	— »
O_2	32	8.00	— »
	400	100.00.	

Die Moleculargewichtsbestimmung der Substanz zeigte, dass sie in der That durch Zusammentreten zweier Molekeln Ketomethyljulolin entstanden war.

	Theorie	Versuch
Mol.-Gew.	400	412

Ein der soeben beschriebenen Verbindung analoges Reductionsproduct ist von Knorr[1]), sowie von Knorr und Klotz[2]) bei der

[1]) Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 109.
[2]) Knorr und Klotz, diese Berichte XIX, 3299.

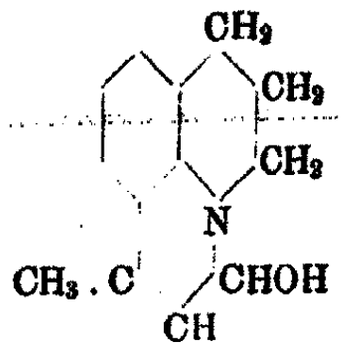
Reduction des dem Ketomethyljulolin in seiner Structur so ähnlichen Methyllepidons erhalten worden, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

$$\underset{\text{Methyllepidon}}{C_{11}H_{11}NO} \rightarrow \underset{\text{Reductionsproduct}}{(C_{11}H_{13}NO)_2}$$

$$\underset{\text{Ketomethyljulolin}}{C_{13}H_{13}NO} \rightarrow \underset{\text{Reductionsproduct.}}{(C_{13}H_{14}NO)_2}$$

2. *Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol.*

α_1-Oxy-γ_1-methyljulolin,



5 g Ketomethyljulolin werden in 200 g 98procentigen Alkohols gelöst und zu der siedenden Lösung 150 g 8procentiges Natriumamalgam in Portionen von je 30 g zugesetzt unter jedesmaligem Abwarten, bis alles Amalgam zersetzt ist. Die Reduction nimmt, in dieser Weise ausgeführt, etwa 20 Stunden in Anspruch. Nach dem Erkalten der Reductionsflüssigkeit wird dieselbe filtrirt, mit etwas Wasser und darauf mit Salzsäure bis zur neutralen Reaction versetzt und der Alkohol abgedampft. Dem wässrigen Rückstand wird nöthigenfalls noch etwas Wasser zur Lösung etwa ausgeschiedenen Kochsalzes zugesetzt und darauf mit Aether extrahirt. Hierauf wird der Aether zum grösseren Theile durch Abdestilliren entfernt, die rückständige Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt.

Nachdem aller Aether übergegangen ist, steigt die Temperatur rasch über 300°, und darauf geht oberhalb der Thermometergrenze ein farbloses Oel über, das im Exsiccator sehr bald zu weissen, sich fettig anfühlenden Krystalldrusen erstarrt, welche den constanten Schmelzpunkt 45° corr. zeigen. Die entstandene Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, wird aus denselben jedoch immer ölig abgeschieden. Concentrirte Mineralsäuren lösen sie auf, Wasser fällt sie aus diesen Lösungen gleichfalls ölig aus. In Alkalien löst sich die Substanz nicht.

Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung lassen keinen Zweifel, dass hier ein Isomeres des Ketomethyljulolidins, ein Körper von der Formel $C_{13}H_{15}NO$ vorliegt:

Analyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C_{13}	156	77.61	77.31	—	pCt.
H_{15}	15	7.46	7.87	—	»
N	14	6.97	—	7.17	»
O	16	7.96	—	—	»
	201	100.00			

Moleculargewichtsbestimmung:

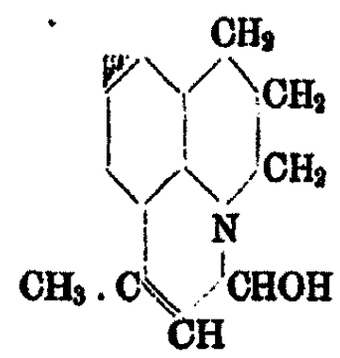
	Theorie	Versuch
Mol.-Gewicht	201	204

Die Ausbeute an diesem Reductionsproduct des Ketomethyljulolins ist eine quantitative.

Was die Constitution der Verbindung vom Schmelzpunkt 45° betrifft, so ist zunächst zu bemerken, dass sie, wie weiter unten ausführlich gezeigt wird, noch die Fähigkeit besitzt, zwei Atome Brom zu addiren, eine Fähigkeit, welche auch dem Ketomethyljulolin zukommt und welche wohl nicht anders gedeutet werden kann als durch die Annahme, das Reductionsproduct besitze ebenso wie das Ketomethyljulolin noch eine doppelte Bindung ausserhalb des Benzolkerns. Es fragt sich nun, an welcher Stelle die Addition der zwei Wasserstoffatome stattgefunden haben kann, wenn dieselben nicht zur Sprengung der doppelten Bindung verwendet worden sind.

Da unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen eine Aufspaltung eines der drei Ringe im Ketomethyljulolin ausgeschlossen erscheint, so ist die Wasserstoffaddition wohl nur so zu deuten, dass dieselbe eine Ueberführung der im Ausgangsmaterial enthaltenen CO-Gruppe in die secundäre Alkoholgruppe CHOH bewirkt hat.

Ich will hier gleich bemerken, dass es mir in keiner Weise gelungen ist, eine Hydroxylgruppe in dem Körper vom Schmelzpunkt 45° nachzuweisen; gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Benzoylchlorid, Jodmethyl und Natrium erwies sich derselbe durchaus nicht reactionsfähig. Trotzdem haben mich die obigen Erwägungen veranlasst, der Verbindung die Bezeichnung Oxymethyljulolin und die Formel



beizulegen. Die Indifferenz der darin vorausgesetzten Hydroxylgruppe

lässt sich vielleicht durch die eigenthümliche Bindungsart der Gruppe CHOH an ein tertiäres Stickstoffatom erklären.

Vielleicht werden sich diese Verhältnisse durch das Studium der Reductionsproducte der Pseudocarbostyrile näher aufklären lassen.

α_1-Oxy-γ_1-methyl-β_1-γ_1-dibromjulolidin, $C_{13}H_{15}NOBr_2$.

Zur Darstellung des Dibromides löst man das Oxymethyljulolin in der 10fachen Menge Eisessig und setzt eine Eisessiglösung von 1 Mol. Brom unter Umschütteln langsam hinzu. Jeder zufliessende Tropfen erzeugt eine beim Umschütteln sogleich wieder verschwindende Trübung. Nach einigem Stehen der mit Brom versetzten Lösung beginnt sich in derselben eine Ausscheidung von kleinen gelben Kryställchen zu bilden. Dieselben wurden abgesaugt und getrocknet. Sie färben sich im Capillarrohr erhitzt dunkel und schmelzen nicht ganz glatt unter Zersetzung bei circa 141.5°. Diese Krystalle enthalten, wie man schon mit blossem Auge erkennen kann, eine geringe Menge grösserer rother Krystalle beigemengt. Dieselben stellen das weiter unten beschriebene unbeständige Dibromid des Monobromoxymethyljulolins dar, dessen Bildung bei der Bromirung sich nicht vollständig vermeiden lässt.

Demgemäss ergab die Analyse auch einen etwas höheren Bromgehalt, als ihn die Formel $C_{13}H_{15}NOBr_2$ erwarten lässt:

	Theorie	Versuch
Br	44.42	47.33 pCt.

Da das Dibromid des Oxymethyljulolins in keiner Weise unzersetzt umkrystallisirt werden konnte, so war eine Reindarstellung desselben nicht zu erzielen. Dagegen gelingt es leicht, aus dem bei der Bromirung erhaltenen Gemenge ein reines

α_1-Oxy-β_1-brom-γ_1-methyljulolin, $C_{13}H_{14}NOBr$,

zu gewinnen. Diese Verbindung bildet sich sowohl aus dem Dibromid des Oxymethyljulolins, als auch aus demjenigen des Bromoxymethyljulolins beim Kochen mit Wasser, wobei erstere Verbindung Bromwasserstoff, letztere aber Brom abspaltet. Kocht man das direct erhaltene Gemenge der beiden Bromide mit Wasser, so wird dasselbe sehr bald rein weiss, während gleichzeitig deutlich erkennbar Bromdämpfe entweichen und das Wasser stark saure Reaction annimmt.

Beim Kochen mit Alkohol bildet sich dieselbe Verbindung, nur dass in diesem Falle das freiwerdende Brom natürlich nicht als solches auftritt, sondern durch den Alkohol zu Bromwasserstoff reducirt wird. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man nach längerem Stehen der Lösung das Bromoxymethyljulolin in kleinen,

schneeweissen, weichen, schwach glänzenden Kryställchen, welche bei 80.5° corr. schmelzen.

Eine kleine Menge desselben Körpers lässt sich auch beim Versetzen der essigsauren Mutterlauge vom Dibromid mit Wasser gewinnen.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{13}	156	55.71	55.45	—	—	pCt.
H_{14}	14	5.00	5.48	—	—	»
N	14	5.00	—	5.35	—	»
O	16	5.72	—	—	—	»
Br	80	28.57	—	—	28.37	»
	280	100.00.				

Die Verbindung löst sich äusserst leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und warmem Ligroïn, äusserst schwer in Wasser.

Dass das Brom in dieser Verbindung die β-Stellung einnehmen muss, geht aus derselben Erwägung hervor, wie ich sie bei Besprechung des Bromketomethyljulolins angestellt habe [1]).

α_1-Oxy-$\beta_1\beta_1\gamma_1$-tribrom-γ_1-methyljulolidin, $C_{13}H_{14}NOBr_3$.

Setzt man zu einer essigsauren Lösung von 1 Mol. des soeben beschriebenen Bromproductes eine ebensolche Lösung von 1 Mol. Brom und lässt die Mischung einige Zeit stehen, so bildet sich eine Ausscheidung kleiner gelblichrother Krystallnadeln, welche unscharf unter Zersetzung bei circa 140° schmelzen. Bei dem Versuch, sie im Exsiccator zu trocknen, gaben sie Brom ab, indem sie sich heller färbten; diese Bromabgabe lässt sich vervollständigen, wenn man die Substanz mit Wasser kocht. Es treten hierbei Bromdämpfe in reichlicher Menge auf und das zurückbleibende rein weiss gewordene Product schmilzt wiederum bei 80.5° corr., stellt also das regenerirte Bromoxymethyljulolin dar.

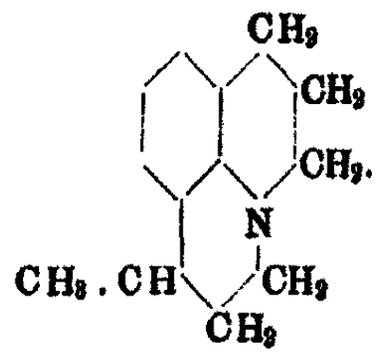
Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass die rothe Verbindung das Dibromid des Bromoxymethyljulolins oder das Tribromoxymethyljulolidin darstellt, obgleich die Verbindung ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht hat zur Analyse gebracht werden können.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 849.

3. Reduction mit Natrium und Alkohol.

γ-Methyljulolidin,



Zur Gewinnung dieser Verbindung löst man 10 g Ketomethyljulolin in 250 g absoluten Alkohols, erhitzt im Wasserbade zum Sieden und fügt zu der siedenden Lösung allmählich 25 g Natrium in dünnen Scheiben zu. Nach dem Abkühlen wird die Masse, in welcher sich festes Natriumäthylat ausgeschieden hat, mit Wasser versetzt, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Es geht dabei ein trübes gelbes Oel mit den Dämpfen über; dasselbe wird in Aether aufgenommen, der Aether zum Theil abdestillirt, der Rückstand mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Nachdem der Aether übergegangen ist, steigt das Thermometer rasch auf 280° und zwischen 280 und 290° geht die Hauptmenge des Reactionsproductes über. Bei nochmaliger Rectification siedete der Körper bei 283—287° uncorrigirt unter geringer Zersetzung. Die neue Verbindung besitzt einen charakteristischen, sehr unangenehmen, alkaloïdartigen Geruch. Sie ist äusserst unbeständig, selbst als sie in ein vorher mit Wasserstoff angefülltes und fest verschlossenes Gefäss gebracht war, färbte sie sich nach wenigen Tagen dunkelbraun, während sie frisch destillirt eine hellgelbe Farbe besitzt. Zur Analyse wurde daher ein Theil der Substanz sofort nach der Destillation in Glaskügelchen eingeschmolzen. Sie ist sehr schwer verbrennlich, da ein Kohleanflug, welcher sich im Innern der Glaskügelchen bildet, nur sehr schwer zur vollständigen Verbrennung zu bringen ist.

Die Analysenresultate zeigen, dass diese energische Reductionsmethode nicht nur eine Sprengung der Doppelbindung im Ketomethyljulolin, sondern auch einen Ersatz des darin enthaltenen Sauerstoffs durch Wasserstoff bewirkt hat. Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_{13}H_{17}N$ des γ-Methyljulolidins:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{13}	156	83.42	82.97	—	pCt.
H_{17}	17	9.09	9.15	—	»
N	14	7.49	—	7.84	»
	187	100.00			

Das γ-Methyljulolidin stellt eine starke Base dar, die sich leicht in Mineralsäuren löst. Diese Salzlösungen geben mit Lösungen der Schwermetallsalze schwerlösliche, aber grösstentheils äusserst unbeständige Doppelsalze. Die freie Base wird von Eisenchloridlösung sofort blutroth gefärbt. Mehrfache Versuche zur Gewinnung von Salzen des γ-Methyljulolidins scheiterten an der grossen Zersetzlichkeit, welche allen diesen Verbindungen ebenso wie der freien Base eigen ist.

Nur das Pikrat, $C_{13}H_{17}N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, konnte in reinem Zustande gewonnen werden. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine alkoholische Lösung der destillirten Base mit der berechneten Menge alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Nach kurzer Zeit schiessen breite gelbe Spiesse an; dieselben lassen sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren, beim Trocknen auf 100° verfärben sie sich etwas, bei 130—140° tritt Schwärzung unter gleichzeitiger Zersetzung und theilweisem Schmelzen ein. Die Analyse des bei 80° getrockneten in obiger Weise bereiteten Pikrats ergab die zu erwartenden Werthe:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{19}	228	54.81	54.77	—	pCt.
H_{20}	20	4.81	5.17	—	»
N_4	56	13.46	—	13.91	»
O_7	112	26.92	—	—	»
	416	100.00			

15. Arnold Reissert: Ueber die Entstehung von Farbstoffen aus Ketomethyljulolin und Methyllepidon.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXI.]

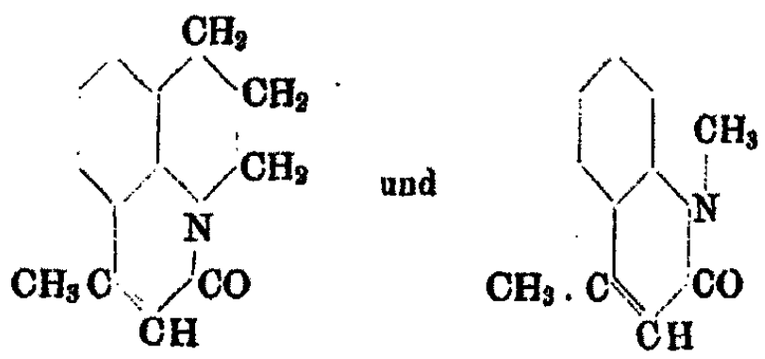
(Eingegangen am 13. Januar.)

Bei dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Ketomethyljulolin, welches ich vornahm in der Erwartung, der Sauerstoff der genannten Verbindung werde sich durch Chlor ersetzen lassen, zeigte sich, dass die Reaction in durchaus unerwarteter Weise und zwar unter Bildung eines chlorhaltigen violetten Farbstoffes verläuft, welcher durch Zusammentreten von 3 Molekeln Ketomethyljulolin entsteht und die Formel $C_{39}H_{36}N_3O_3Cl$ besitzt.

Durch Kochen mit Natronlauge lässt sich diesem Farbstoff das Chlor vollkommen in Gestalt von Chlorwasserstoff entziehen und es bildet sich ein neuer Farbstoff, dessen Nuance von derjenigen der chlorhaltigen Verbindung sehr wenig abweicht, nur sind die mit dieser Substanz erhaltenen Färbungen weniger rein und leuchtend als die, welche mit dem chlorhaltigen Farbstoff entstehen. Die Formel des chlorfreien Farbstoffes unterscheidet sich von der des zuerst entstehenden Productes durch den Mindergehalt einer Molekel Chlorwasserstoff, sie ist also $C_{39}H_{35}N_3O_3$.

Der chlorhaltige Farbstoff ist wasserlöslich und indifferent, ich bezeichne ihn als Julolviolet; der daraus entstehende chlorfreie Farbstoff löst sich selbst in heissem Wasser nur wenig, die Färbungen wurden mit essigsauren Lösungen hergestellt; er ist basischer Natur und daher im Folgenden als Julolvioletbase bezeichnet.

Die vollkommene Structuranalogie, welche zwischen dem Ketomethyljulolin und dem durch Condensation von Methylanilin mit Acetessigester entstehenden Methyllepidon besteht, wie sie in den Formeln der beiden Körper



Ketomethyljulolin — Methyllepidon

hervortritt, liess erwarten, dass auch die letztgenannte Verbindung bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid einen Farbstoff bilden werde. In der That entsteht, wenn man Methyllepidon mit Phosphorchlorid zur Reaction bringt, ein Farbstoff, welcher gleich dem aus Ketomethyljulolin bei der gleichen Behandlung entstehenden Product chlorhaltig und durch Condensation von 3 Molekeln Methyllepidon gebildet ist.

Die Nuance dieses gleichfalls violetten Farbstoffes unterscheidet sich kaum von der des Julolviolets und Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse beider Körper sind fast die gleichen, obgleich die Constitution nicht ganz der jenes Farbstoffes analog ist. Das Lepidonviolet, wie ich den neuen Körper nenne, enthält nicht 3, sondern nur 2 Sauerstoffatome und nicht ein, sondern 2 Chloratome in der Molekel, ist also durch weitergehende Chlorirung des nach Analogie des Julolviolets zu erwartenden Productes entstanden; es hat die Formel $C_{33}H_{29}N_3O_2Cl_2$. Bei Anwendung grösserer Mengen Phosphor-

pentachlorid entsteht ein Rothviolet, welches wahrscheinlich ein noch höher chloriries Product darstellt.

Wird das Lepidonviolet mit Natronlauge längere Zeit gekocht, so tritt vollständige Elimination des Chlors ein unter Bildung der Lepidonvioletbase, $C_{33}H_{27}N_3O_2$, welche wiederum im Aussehen, der Färbung und den Löslichkeitsverhältnissen von der Julolvioletbase kaum zu unterscheiden ist.

Julolviolet, $C_{39}H_{36}N_3O_3Cl$.

Zur Darstellung dieses Farbstoffes werden 4 g Ketomethyljulolin mit 3 g Phosphorpentachlorid innig gemischt, das Gemisch in ein Siedekölbchen gebracht, mit Phosphoroxychlorid befeuchtet und im Oelbade langsam erhitzt, bis die Temperatur des Bades circa 150° beträgt. Es findet alsdann sehr bald Dunkelfärbung, Schmelzen und Aufschäumen der Reactionsmasse statt, wobei Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid überdestilliren. Nach Beendigung des Blasenwerfens und der Destillation löst man die dunkelvioletschwarze Masse in concentrirter Salzsäure, wobei man eine braune Lösung erhält (die violette Färbung tritt erst bei starker Verdünnung der Farbstofflösungen in überschüssigen Mineralsäuren hervor). Man filtrirt nun, verdünnt mit Wasser und fällt mit Natronlauge, wodurch ein schwarzbrauner voluminöser Niederschlag entsteht. Derselbe wird abgesaugt und durch wiederholtes Verreiben mit wenig Wasser von anorganischen Beimengungen möglichst befreit. Darauf löst man ihn in siedendem Wasser, filtrirt die erkaltete Lösung und verdampft zur Trockne. Man erhält so ein Product, welches noch circa 1 pCt. Asche enthält. Der Farbstoff stellt eine violette, stark metallisch glänzende, in Wasser leicht lösliche Masse dar. Die Analyse lieferte Zahlen, welche zur Formel $C_{39}H_{36}N_3O_3Cl$ führen. Die im Folgenden gegebenen Zahlen sind auf den aschefreien Farbstoff umgerechnet worden:

	Theorie		Versuch						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C_{39}	468	74.34	74.26	74.19	74.25	—	—	—	pCt.
H_{36}	36	5.72	6.62	6.14	6.04	—	—	—	»
N_3	42	6.67	—	—	—	7.15	—	—	»
O_3	48	7.63	—	—	—	—	—	—	»
Cl	35.5	5.64	—	—	—	—	5.78	5.88	»
	629.5	100.00.							

Das Julolviolet löst sich leicht in Wasser, Natronlauge fällt den Farbstoff aus dieser Lösung aus, es löst sich ferner in Alkohol, Benzol, Essigsäure mit schön violetter Farbe, in überschüssigen Mineralsäuren mit brauner Farbe, schwer löslich ist es in Ligroïn und Aether.

Das Julolviolet besitzt nach einer Mittheilung der Direction der Höchster Farbwerke, welche die Freundlichkeit hatte, den Farbstoff untersuchen zu lassen, nur etwa $^1/_{10}$ der Farbstärke der Triphenylmethanfarbstoffe.

Julolvioletbase, $C_{39}H_{35}N_3O_3$.

Beim Kochen des Julolvioletes mit Natronlauge verwandelt sich dasselbe in eine schwarzbraune, glanzlose, amorphe Masse, welche in Wasser nur noch spurenweise löslich ist. Die gesättigte Lösung in siedendem Wasser zeigt eine hellroth-violette, sehr schwache Färbung. In Alkohol, Essigsäure und Mineralsäuren löst sich die Base leicht, die Lösungen in den beiden erstgenannten Solventien sind schön violet gefärbt, in Aether ist die Substanz schwer löslich. Die essigsaure Lösung der Base färbt die Faser schmutzig violet an. Die Analyse bestätigte die oben gegebene Formel:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{39}	468	78.92	78.87	—	pCt.
H_{35}	35	5.90	6.38	—	»
N_3	42	7.08	—	7.34	»
O_3	48	8.10	—	—	»
	593	100.00.			

Das Platindoppelsalz, $(C_{39}H_{35}N_3O_3)H_2PtCl_6$, wird erhalten, wenn man die concentrirte salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt. Es stellt ein dunkelblaues amorphes Pulver dar. Die obige Formel, welche sich aus der Analyse ergiebt, zeigt, dass die Julolvioletbase als eine zweisäurige Base fungirt.

Analyse:

	Theorie für $C_{39}H_{37}N_3O_3PtCl_6$	Versuch I.	Versuch II.
Pt	19.63	19.89	19.64 pCt.

Lepidonviolet, $C_{33}H_{29}N_3O_2Cl_2$.

4 g Methyllepidon werden mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid in beim Julolviolet angegebener Weise erhitzt. Die Reactionserscheinungen sind genau die gleichen wie dort. Die Masse wird wieder in concentrirter Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, durch Natronlauge gefällt, darauf durch Verreiben mit Wasser das Kochsalz entfernt, der zurückbleibende Farbstoff in siedendem Wasser gelöst, die erkaltete Lösung filtrirt und eingedampft.

Der Farbstoff zeigt, wie erwähnt, alle Eigenschaften des Julolviolets. Die Analyse führte, nach Umrechnung auf aschefreie Substanz, zu folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	
C_{33}	396	69.47	69.94	—	—	—	pCt.
H_{29}	29	5.08	5.80	—	—	—	»
N_3	42	7.37	—	7.91	—	—	»
O_2	32	5.62	—	—	—	—	»
Cl_2	71	12.46	—	—	11.30	11.40	»
	570	100.00.					

Diese Zahlen stimmen nur annähernd auf die Formel

$$C_{33}H_{29}N_3O_2Cl_2;$$

sie deuten darauf hin, dass dem Farbstoff von dieser Zusammensetzung noch eine geringe Menge einer chlorärmeren Substanz beigemengt sein muss, welche wahrscheinlich das dem Julolviolet analoge monochlorirte Product von der Formel $C_{33}H_{30}N_3O_3Cl$ ist.

Lepidonvioletbase, $C_{33}H_{27}N_3O_2$.

Wird das Lepidonviolet einige Zeit mit Natronlauge gekocht, so entsteht ein wasserunlösliches, schwarzbraunes, amorphes Product, welches in allen Stücken der Julolvioletbase ähnelt; es stellt, wie jene, einen schmutzig violet färbenden Farbstoff dar und hat, wenigstens der Hauptmenge nach, die obige Formel.

Analyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	
C_{33}	396	79.68	79.98	—	pCt.
H_{27}	27	5.43	5.93	—	»
N_3	42	8.45	—	8.71	»
O_2	32	6.44	—	—	»
	497	100.00.			

Das Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{27}N_3O_2)H_2PtCl_6$, wird ganz in derselben Weise erhalten, wie das entsprechende Salz der Julolvioletbase. Eine Platinbestimmung zeigte, dass auch dieser Verbindung die Functionen einer zweisäurigen Base zukommen:

	Theorie	Versuch
Pt	21.70	21.28 pCt.

18. P. Jannasch und F. Elz: Ueber quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrome.

(Eingegangen am 14. Januar).

II. Die Trennung von Wismuth und Blei.

Nachdem wir bei der Trennung von Wismuth und Cadmium in einem Brom-Luftstrome, welche Methode wir jüngst an dieser Stelle (diese Berichte XVIV, 3746) veröffentlichten, so günstige Resultate erzielt hatten, versuchten wir nun auf die gleiche Weise eine nicht minder wünschenswerthe zuverlässige quantitative Scheidung von Wismuth und Blei zu erreichen. Es bestätigte sich hier die von dem einem von uns festgestellte Thatsache, dass die Verflüchtigungsproducte der Metallbromide relativ weiter auseinander liegen, als diejenigen der entsprechenden Chloride, auf das Vollkommenste, so dass es bei Verwendung eines Bromstromes nicht die mindeste Schwierigkeit verursacht, Wismuth neben Blei durch blosses Erhitzen ihrer Sulfide in bromhaltiger Luft mit einer etwa anderthalbzollhohen Gasflamme zu verflüchtigen. Man ist daher nach unserer Methode im Stande, beide Metalle in einfachster Art direct nebeneinander zu bestimmen, was mit Chlor, wo diese Trennung nur innerhalb sehr geringer Temperatur-Differenzen (360—370°) [1]) gut gelingt, nicht annähernd so leicht und bequem geschehen kann.

Die Trennung von Wismuth und Blei in einem Chlorstrome ist ganz neuerdings auf Veranlassung von Victor Meyer von W. Remmler [2]) in eine absolut sicher auszuführende Form gebracht worden, indem Remmler die Sulfide der beiden Metalle in einem Chlorstrome je eine Stunde zuerst im Victor Meyer'schen Xylolkocher und darauf in einem Schwefelbade erhitzte, unter welchen Bedingungen sich alles Wismuthchlorid verflüchtigt, während das Bleichlorid quantitativ zurückbleibt. Da hierbei das gebildete Wismuthchlorid in die Luft gejagt, das Wismuth also nicht direct bestimmt wird, so gehört jedoch diese Methode zu den sogenannten indirecten quantitativen Analysen. Uebrigens wird es, durch eine kleine Modification des Apparates, leicht sein, das Meyer-Remmler'sche Verfahren in ein directes umzuwandeln, worüber gelegentliche Versuche angestellt werden sollen.

Beschreibung der Ausführung unserer Methode. — Metallisches Wismuth und reines Bleinitrat wurden in verdünnter Salpeter-

---

[1]) Vogel, Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 61.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3554.

säure gelöst, die Metallsalze zur Trockne verdampft, mit Wasser und und der nöthigen Menge Salzsäure wieder aufgenommen, heiss in ziemlich verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, die niedergeschlagenen Sulfide bei 100° getrocknet und in einem vorher abgewogenen Porzellanschiffchen im Brom-Luftstrome erhitzt [1]), wobei Wismuthbromid vollständig überdestillirt und Bleibromid geschmolzen im Schiffchen zurückbleibt, und zwar, wie die Wägung des letzteren ergab, in einem für die quantitative Bestimmung des Bleis genügend reinen Zustande. In den Vorlagen zur Auffangung des Wismuthbromids befand sich diesmal an Stelle der früher genommenen Salzsäure sehr verdünnte Salpetersäure.

Zum Gelingen der in Rede stehenden Trennung sind die im Nachfolgenden zusammengefassten Vorsichtsmaassregeln unerlässliche Bedingung. Zunächst ist es nothwendig, die mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfide nicht längere Zeit stehen zu lassen, weder in der Flüssigkeit, noch in den Trichtern u. s. f., sondern thunlichst bald weiter zu verarbeiten. Wir haben hier die Erfahrung gemacht, dass eine zu lange andauernde Einwirkung der Luft auf das Sulfidgemisch (cf. weiter unten) entschieden nachtheilig ist, ja unter Umständen sogar zu völlig unbrauchbaren Resultaten führen kann, indem solche Präparate bei der späteren Erhitzung im Bromstrome nicht glatt die reinen Bromide geben, sondern auch gleichzeitig basische Verbindungen liefern, ein Umstand, welcher die vollständige Verflüchtigung des Wismuths mehr oder weniger verhindert. Wir richteten es deshalb immer so ein, dass wir Abends die Lösung zum Einleiten des Schwefelwasserstoffgases fertig stellten, am andern Morgen ohne Verzug die Fällung vornahmen, dieselbe abfiltrirten, darauf vorsichtig aus dem Trichter herauszogen und schliesslich den Niederschlag zunächst auf einer flachen Porzellanschale und dann erst im Filterglas trockneten, so dass wir also jedes Mal am folgenden Nachmittag nach Beginn der Analyse die Erhitzung im Bromstrome auszuführen in der Lage uns befanden. Am allerschönsten gelang die Austreibung des Wismuths durch Brom, wenn sich der Schwefelwasserstofffällung eine ziemlich reichliche Menge Schwefel beigemengt hatte, und dürfte es somit von Vortheil sein, der salzsauren Metalllösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases einige Tropfen rother rauchender Salpetersäure zuzufügen.

Vor dem Hineinbringen des mit dem Sulfidgemisch beschickten Porzellanschiffchens in das Kaliglasrohr berücksichtige man ja eine hinreichende Zerkleinerung, sowie eine gleichmässige Vertheilung der Substanz vermittelst eines Platinstäbchens, um einerseits eine recht durchgreifende und rasche Einwirkung des Broms zu erzielen, anderer-

---

[1]) a. a. O. 3747.

seits das Spritzen der Masse zu verhüten, was bei Gegenwart grösserer Stückchen vorzukommen pflegt.

Weiterhin wollen wir darauf aufmerksam machen, den Bromstrom gleich vom Anfang der Operation an ziemlich geschwind zu nehmen (ca. 300 Gasblasen in der Minute aus einem 6 mm weiten Glasrohr), da ein gewisser Brom-Mangel die Bildung des flüchtigen Wismuthtribromids offenbar beeinträchtigt. [1]) Erst am Schluss der Bromirung und während des Erkaltens des Rohres wird man natürlich den Gasstrom entsprechend mässigen.

Da es sich als unzweckmässig herausstellte (cf. etwas weiter oben), das Sulfidgemisch allzulange im Trockenschranke bei 100° zu erwärmen, es sich vielmehr als rationeller erwies, das Trocknen einzustellen, wenn sich die Gewichts-Abnahme der schon einige Zeit getrockneten Substanz nach weiterer ungefähr viertelstündiger Erhitzung nur noch in den Grenzen weniger Milligramme bewegte [2]), trat nunmehr an uns die Nothwendigkeit heran, vor Beginn der Bromirung zunächst einen getrockneten Luftstrom über die Substanz im Schiffchen zu leiten und dabei äusserst gelinde zu erhitzen, bis sich das noch vorhandene Wasser in Form kleiner Tröpfchen am Rohr condensirt hatte, worauf es in die Vorlage getrieben wurde. Jedenfalls kann dieses Wasser den normalen Verlauf der Reaction stören, und es spricht für die Richtigkeit unserer Annahme die Erfahrung, dass von jetzt ab, wo wir alle Feuchtigkeit möglichst ausgeschlossen hatten, im Verbrennungsrohr nur noch ein minimaler Anflug von nichtflüchtiger Wismuthverbindung auftrat, während derselbe bei unseren allerersten Versuchen häufig recht bedeutend war.

Schliesslich muss noch besonders beachtet werden, eine unnöthig starke Hitze bei der Austreibung des Wismuths in einem Bromstrome zu vermeiden. Schon mit einer 8 cm langen Flamme des Bunsenbrenners gelingt es vollkommen mühelos das Wismuth überzudestilliren. Man verfahre dabei in der folgenden Art: Mit der Flamme fächelnd erhitzt man das Rohr erst vor dem Schiffchen, um ein Rückwärtssublimiren zu verhüten, und geht dann zum Schiffchen selbst über. Hier erhitzt man ganz allmählich so lange, bis schliesslich

---

[1]) Auch gilt es besonders im Anfange einer Rückwärtssublimation wirksam vorzubeugen.

[2]) Für die Zurückwägung des auf dem Filter verbliebenen Sulfidrestes, welcher schliesslich völlig trocken gewogen wird, bleibt obige besondere Vorsichtsmaassregel ohne Belang, da die Menge dieses Rückstandes der Gesammtquantität gegenüber eine zu geringe ist (1—2 g Hauptmasse gaben durchschnittlich 0.0050—0.0200 Rest-Substanz). Sobald uns die directe Sulfurirung des Ausgangsmaterials im Porzellanschiffchen selbst gelungen sein wird, kommt auch diese einzig noch vorhandene kleine Unregelmässigkeit in Wegfall.

das zurückbleibende Bleibromid schmilzt, was leicht zu beobachten ist, und wendet sich dann weiter dem Sublimationsproducte zu. Hat man nun alles Wismuth möglichst nach vorn gedrängt, so kehrt man mit der Flamme zurück an das Schiffchen, erhitzt wieder bis zum Schmelzen und sieht, ob dabei noch gelber Anflug im Rohre erscheint. Zwei- bis dreimal wird dies meist geschehen; sieht man aber bei der Schmelztemperatur des Bleibromids nichts mehr übergehen, so erhitze man keinenfalls stärker, sondern lasse jetzt ruhig im Bromstrome erkalten. Der ganze oben beschriebene Vorgang dauert $^3/_4$ Stunden bis 1 Stunde.

Die Wägung des Bleis und des Wismuths. Das Blei wurde einmal direct im Porzellanschiffchen als Bromid gewogen und später endgültig als Sulfat, in welche letztere Form dasselbe durch Erwärmung des Bromids mit gesättigtem Chlor-Wasser und Fällen der erhaltenen Lösung von Bleichlorid durch Schwefelsäure übergeführt wird. Gegen Salpetersäure verhielt sich das erhaltene geschmolzene Bleibromid äusserst widerstandsfähig, so dass eine Lösung damit nicht bewerkstelligt werden konnte. Wismuth war in dem Präparat nicht nachweisbar.

Die salpetersaure Wismuthlösung aus den Vorlagen wird nach entsprechender Concentration in der Kochhitze mit Ammoncarbonat gefällt und als Wismuthoxyd gewogen. Das geglühte Oxyd übergiesst man zweckmässig mit etwas Ammoncarbonatlösung, verdampft auf dem Wasserbade, erhitzt sodann im Luftbade stärker und glüht am Ende, um auf diese Weise geringe Mengen beigemengter Schwefelsäure zu entfernen. In dem gewogenen Wismuthoxyd konnte kein Blei nachgewiesen werden.

Resultate der Analysen.

I. Analyse.

0.4642 g $Pb(NO_3)_2$ und 0.3060 g met. Wismuth gaben 0.5156 g $PbBr_2$ = 0.2908 g Blei; ferner 0.4250 g $PbSO_4$ = 0.3127 g Bleioxyd und 0.3406 g Bi_2O_3 = 0.3054 g Bi.

II. Analyse.

0.4954 g $Pb(NO_3)_2$ und 0.2998 g met. Wismuth lieferten 0.5474 g $PbBr_2$ = 0.3087 g Blei; ferner 0.4491 g $PbSO_4$ = 0.3304 g Bleioxyd und 0.3335 Bi_2O_3 = 0.2990 g Bi.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Pb	62.64 [1]	62.31	62.50 pCt.
PbO	67.36 [2]	66.70	67.34 »
Bi	99.80	99.73	100.00 »

[1] Aus dem im Schiffchen gewogenen Bleibromid berechnet.

[2] Aus dem gewogenen Bleisulfat berechnet.

17. Ernst Täuber: Neue Synthese des aus Carbazol erhältlichen Diamidocarbazols und Constitution desselben.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor mehreren Jahren liess sich die Bad. Anilin- und Soda-Fabrik ein Verfahren zur Darstellung von Diamidocarbazol patentiren[1]). Das Verfahren besteht in der Nitrirung von Carbazol in Eisessig mit Salpetersäure und Reduction der dadurch gewonnenen Dinitroverbindung. Das so dargestellte Diamidocarbazol besitzt ein technisches Interesse, indem die daraus erhältliche Tetrazoverbindung mit Salicylsäure einen gelben Farbstoff erzeugt, welcher u. a. die Eigenschaft besitzt, Baumwolle ohne Beize zu färben und der als »Carbazolgelb« in den Handel kommt.

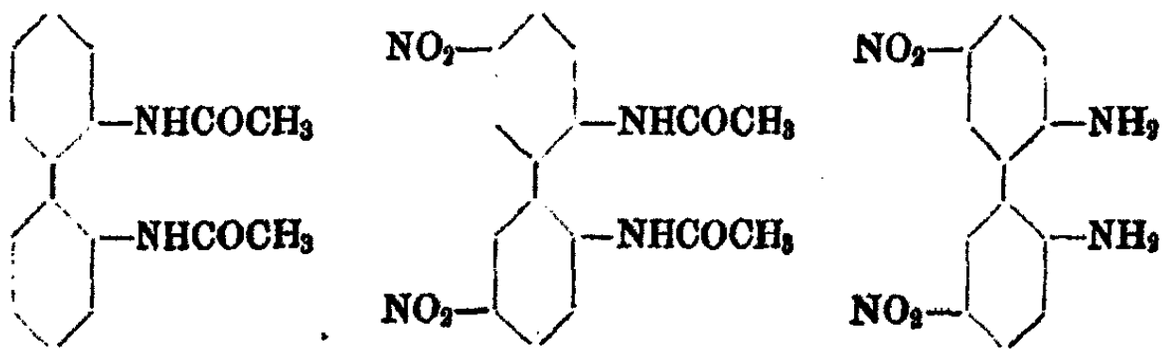
Ueber die Constitution des Diamidocarbazols liegen keine Angaben vor, doch neigte man wohl wegen der erwähnten Eigenschaft der davon abgeleiteten Tetrazofarbstoffe ungebeizte Baumwolle zu färben, zu der Ansicht hin, dass es dem Benzidin ähnlich constituirt sei, d. h. dass die beiden Amidogruppen die beiden Parastellen zur Diphenylbindung einnähmen.

Diese Vermuthung hat sich indessen nicht bestätigt, denn das Diamidocarbazol der eben bezeichneten Constitution wurde später[2]) von mir aus Benzidin dargestellt und erwies sich als verschieden von demjenigen des D. R.-P. 46438.

Neuerdings ist mir auch eine Synthese des letzteren Diamidocarbazols gelungen, die über seine Constitution sicheren Aufschluss giebt.

Ich habe nämlich die Acetverbindung des Di-*o*-amidodiphenyls[3]) nitrirt, die so gewonnene Nitracetverbindung verseift und dabei ein Di-*p*-nitranilin erhalten, das durch Reduction in Di-Paraphenylendiamin und durch Erhitzen des letzteren mit Salzsäure in ein Diamidocarbazol übergeführt wurde. Dieses erwies sich in allen Eigenschaften mit demjenigen des genannten Patentes als identisch.

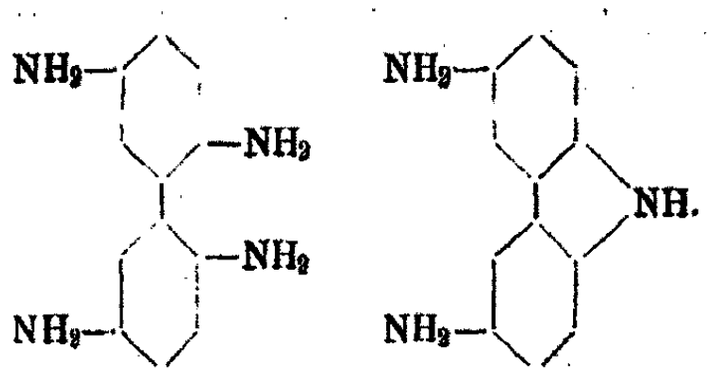
Am anschaulichsten dürfte die neue Synthese dieses Carbazolderivats durch folgende Formelbilder wiedergegeben werden:



[1]) D. R.-P. 46438 vom 23. August 1888.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3266 ff.

[3]) Diese Berichte XXIV, 199.



Di-*m*-nitro-di-*o*-amidodiphenyl.

Die Acetylirung des Di-*o*-amidodiphenyls wurde früher[1]) bereits beschrieben. Heute sei nur erwähnt, dass man zur Darstellung der Acetylverbindung sehr reines Diamidodiphenyl verwenden muss, und dass es sich empfiehlt dem Eisessig etwa $^1/_3$ seines Gewichtes an Essigsäureanhydrid zuzufügen. Verfährt man auf diese Weise, so erhält man die Acetverbindung beim Eingiessen in Wasser sogleich als ziemlich rein weisse krystallinische Masse, während man im anderen Falle häufig grosse Mühe hat, die Verbindung zum Krystallisiren zu bringen.

Die getrocknete Acetverbindung wird in der 5fachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung aufgelöst und die Lösung bei etwa 10° unter gutem Umrühren mit der für 2 Mol. berechneten Menge fein gepulverten Kalisalpeters versetzt. Wenn das Thermometer keine Reactionswärme mehr anzeigt, giesst man die Lösung in Wasser, wodurch die Nitracetverbindung als gelblich-weisse Masse abgeschieden wird. Man übersättigt sodann mit Kalilauge und erwärmt auf dem Wasserbade.

Dabei geht die Nitracetamidverbindung in die Nitroamidoverbindung über, die sich als gelbbraunes Pulver am Boden des Gefässes absetzt. Man reinigt dieselbe, indem man sie in etwa 20procentiger heisser Salzsäure auflöst und durch Wasser wieder abscheidet. Dann krystallisirt man sie aus einem Gemenge von Phenol und Alkohol um. Man erhält sie dabei in kleinen goldgelben Prismen mit violettem Flächenschimmer. Der Schmelzpunkt liegt bei 285°, aber schon wenig über 250° färbt sich die Verbindung dunkler und nimmt von 280° an eine theerartige Beschaffenheit an.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_4$
H	3.83	3.64 pCt.
C	52.83	52.56 »

[1]) Diese Berichte XXIV, 199.

Die Verbindung ist in Aether, Benzol, Toluol und Ligroïn unlöslich, in Wasser und Chloroform nur spurenweis und auch in Alkohol sehr schwer löslich, leicht löslich ist sie dagegen in siedendem Phenol. Ihre Basicität ist, wie sich erwarten liess und wie schon angedeutet wurde, eine sehr geringe. Die Constitution ergiebt sich mit Sicherheit aus derjenigen seines Reductionsproductes.

Di-Paraphenylendiamin.

Reducirt man obige Nitrobase mit Zinn und Salzsäure, so gewinnt man das Di-Paraphenylendiamin. Man erhält zunächst das leicht lösliche salzsaure Salz, aus dessen wässriger Lösung die Base durch starke Kalilauge krystallinisch gefällt wird. Durch Ammoniak oder verdünnte Kalilauge wird sie dagegen nicht abgeschieden, da sie in Wasser sehr leicht löslich ist. Man krystallisirt sie am besten aus siedendem Toluol um, wobei man sie in farblosen zu Büscheln vereinigten Nädelchen vom Schmp. 168° erhält.

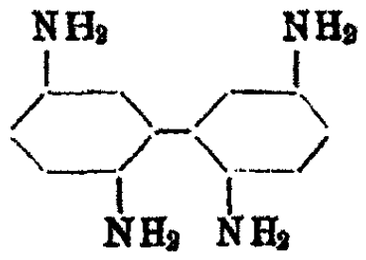
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_4$
N	26.25	26.17 pCt.

Ausser in Wasser ist die Base auch in Alkohol leicht löslich, ferner löst sie sich reichlich in Chloroform, schwer in siedendem Benzol und Toluol sowie in Aether, in kaltem Benzol und Toluol und namentlich in Ligroïn ist sie fast unlöslich.

Die Constitution der Base geht aus ihrem Verhalten unzweideutig hervor. Mit Orthodiketonen, wie Benzil, Dioxyweinsäure, reagirt sie nicht. Durch diese Eigenschaft wird die Orthostellung zweier Amidogruppen zu einander ausgeschlossen. Durch salpetrige Säure wird sie diazotirt ohne Farbstoffbildung, womit die Metastellung zweier Amidogruppen zu einander gleichfalls ausgeschlossen ist.

Es bleibt somit nur die Parastellung übrig; daher kann die Constitutionsformel der Verbindung, die ja aus Di-o-amidodiphenyl dargestellt ist, keine andere als die folgende sein:



d. h. sie ist Di-Paraphenylendiamin.

Ein directer Beweis hierfür wurde noch durch die für Paradiamine charakteristische Indamin- und Indophenolreaction erbracht, die hier ganz besonders schön und deutlich auftreten.

Erwähnt sei noch, dass nicht nur das salzsaure, sondern auch das schwefelsaure Salz der Base leicht löslich ist.

Diamidocarbazol.

Durch 10stündiges Erhitzen des Di-Paraphenylendiamins mit der 5-fachen Menge 15- bis 20procentiger Salzsäure im Rohr auf 180 bis 190° wird dasselbe vollständig in Diamidocarbazol umgewandelt. Das Reactionsproduct besteht aus einem Brei nadelförmiger grauer Krystalle des salzsauren Salzes; dieselben werden abgesaugt. Durch Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit wenig Zinnchlorür und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man eine farblose Lösung des Salzes, die man rasch so weit einkocht, dass sie etwa 3—5procentig ist, und heiss mit dem gleichen Volumen 25 procentiger Salzsäure versetzt.

Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz in langen, weissen, zu Büscheln vereinigten, glänzenden Nadeln. Für die Analyse wurde aus der sehr verdünnten heissen Lösung des nochmals umkrystallisirten Salzes die Base mit Ammoniak gefällt.

Sie wurde in silberglänzenden Blättchen erhalten, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Da dies jedoch zu verlustbringend ist, und da das salzsaure Salz sehr sorgfältig gereinigt worden war, so wurde die gefällte Base direct zur Analyse verwendet, zumal die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz beim Erhitzen im Capillarrohr sich genau so verhielt, wie die nicht umkrystallisirte.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3$
H	5.9	5.6 pCt.
C	73.2	73.1 »

Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich leicht, in 10procentiger kalter Salzsäure dagegen fast gar nicht löslich. Die wässerige Lösung des Salzes wird nur, wenn sie sehr concentrirt ist, durch Schwefelsäure gefällt, dagegen fällt schwefelsaures Natrium auch aus stark verdünnten neutralen Lösungen das in schönen Nadeln krystallisirende Sulfat, d. h. das schwefelsaure Salz ist selbst in sehr verdünnter Salzsäure leicht, in reinem Wasser dagegen sehr schwer löslich.

Diese Eigenschaft bildet einen charakteristischen Unterschied des vorliegenden Diamidocarbazols von dem früher beschriebenen, aus Benzidin dargestellten, dessen schwefelsaures Salz auch bei Gegenwart freier Mineralsäure aus sehr verdünnter Lösung gefällt wird.

Die Schwefelsäurebestimmung des Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3, H_2SO_4$
H_2SO_4	33.02	33.22 pCt.

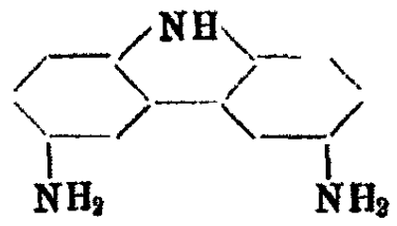
Im Capillarrohr erhitzt färbt sich die Base von 260° an dunkler, ohne bis 290° zu schmelzen.

In Aether ist das Diamidocarbazol unlöslich, fast unlöslich auch in kaltem Wasser, in heissem Wasser löst es sich in geringer Menge

und kann aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden. In Benzol und Toluol, sowie in Alkohol ist es gleichfalls ziemlich schwierig löslich. Die Base ist in feuchtem Zustande etwas luftempfindlich.

Zum Vergleiche wurde Diamidocarbazol nach den Angaben des D. R.-P. 46438 dargestellt und die vollkommenste Uebereinstimmung seiner Eigenschaften mit denen des obigen Diamidocarbazols constatirt. Die Krystallformen und Löslichkeit der Base und ihrer Salze sind in beiden Fällen genau die gleichen, namentlich wurde auf die oben geschilderten Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Salzes das Augenmerk gerichtet. Im Capillarrohr an demselben Thermometer erhitzt, zeigen die Basen verschiedenen Ursprungs genau das gleiche von dem Diamidocarbazol aus Benzidin abweichende Verhalten.

Somit darf man also als bewiesen ansehen, dass das Diamidocarbazol des D. R. P. 46438 die Constitution



besitzt.

Im Einklange mit früheren Beobachtungen von Brunner und Witt[1]) steht die Thatsache, dass die Farbstoffe, welche sich von dem, dem *m*-Diamidodiphenyl analogen Diamidocarbazol (aus Carbazol) ableiten, eine weit geringere Affinität zur Baumwollfaser besitzen als diejenigen, welche aus dem anderen, dem Benzidin entsprechenden Diamidocarbazol erhalten werden.

Es sei mir gestattet noch über die Darstellung des *o*-Dinitrodiphenyls, das mir bereits zu einigen Synthesen als Ausgangssubstanz gedient hat und das auch für die vorstehende Untersuchung in grösserer Menge erforderlich war, eine kurze Bemerkung zu machen. Die Darstellung kann genau in der von mir früher[2]) beschriebenen Weise ausgeführt werden; man erhält dabei aber das Rohproduct in der Regel nicht, wie dort angegeben krystallinisch, sondern als dunkle harzige Masse, die auf dem Wasserbade weich wird. Ich habe nicht eruiren können, welchem Zufall ich bei meinen ersten Versuchen die krystallinische Beschaffenheit des Rohproductes zu verdanken hatte, aber ich habe eine Methode gefunden, nach welcher jenes theerartige Rohproduct leicht zu reinigen ist.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1029 f.
[2]) Diese Berichte XXIV, 197 f.

Man rührt es, nachdem es getrocknet ist, mit etwa der $1^1/_2$fachen Menge Eisessig an, wobei das Ganze in Lösung geht. Dann lässt man erkalten und einige Stunden stehen. Dabei scheidet sich das Dinitrodiphenyl krystallinisch aus. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Eisessig erhält man es als gelbgraue körnige Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in völlig reinen, schön krystallisirten Zustand übergeführt wird. Die Ausbeute an reiner Substanz übersteigt nur selten 25 pCt. des Dinitrobenzidins

Organ. Laborator. d. technischen Hochschule zu Berlin.

---

18. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueber die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf β-Naphtochinon.

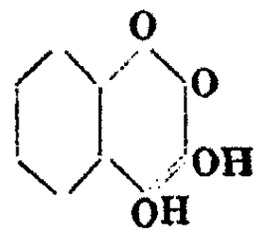
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Die Resultate, welche Bamberger und Lodter [1]) bei ihren Versuchen über die Einwirkung unterchloriger Säure auf Dihydronaphtalin erhalten hatten, sind die Veranlassung gewesen, auch das Verhalten des β-Naphtochinons gegenüber der genannten Säure zu studiren. Die Ergebnisse waren in diesem Falle wesentlich andere: es entstand ein zweifach hydroxylirtes Naphtochinon

$$C_{10}H_6(O_2) + 2\,O = C_{10}H_4(OH)_2(O_2),$$

welchem sehr wahrscheinlich die aufgelöste Formel



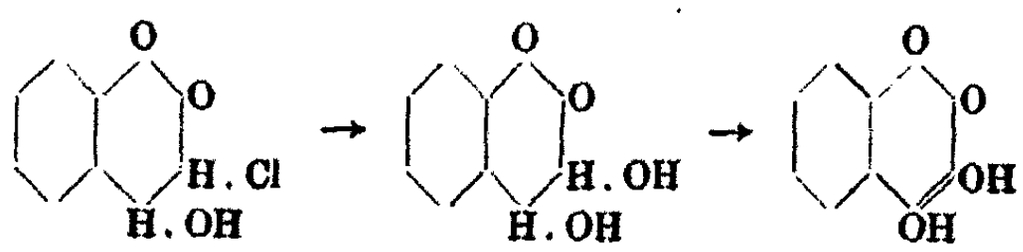
zu ertheilen ist.

Es ist wohl selbstverständlich, dass der Oxydationsvorgang in sehr viel complicirterer Weise verläuft, als es obige Gleichung erkennen lässt. Indess sind wir bisher nicht in der Lage, sichere Angaben über die Natur der Zwischenproducte zu machen, deren Bildung derjenigen

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1887. Die vorliegende Abhandlung — schon vor etwa einem Jahr abgeschlossen — konnte aus hier nicht zu erörternden Rücksichten nicht früher veröffentlicht werden.

des Dioxynaphtochinons vorangeht. Möglich, dass sich zuerst — gerade wie beim Dihydronaphtalin — ein Chlorhydrin, dann aus diesem ein Glycol und erst zuletzt durch Oxydation das Dioxynaphtochinon bildet:



Das Endproduct ist, wie man sieht, ein Isomeres des unter dem Namen Alizarinschwarz als werthvoller Beizenfarbstoff bekannten und im Handel befindlichen Naphtazarins. Wir schlagen für dasselbe die Bezeichnung Isonaphtazarin vor. Es ist dem Naphtazarin in physikalischer und chemischer Beziehung so ähnlich, dass wir anfangs geneigt waren, beide Substanzen für identisch zu halten, bis uns ein directer Vergleich vom Gegentheil überzeugte. Uebrigens dürften die Beziehungen der zwei isomeren Farbstoffe geeignet sein, auch auf die Constitution des Naphtazarins einiges Licht zu werfen.

Die Erzielung einer guten Ausbeute an Isonaphtazarin ist an subtile Einhaltung gewisser Operationsbedingungen gebunden; wir geben daher folgende, ausführliche Vorschrift:

35 g Chlorkalk[1]) werden mit 135 g Wasser verrührt, eine Stunde stehen gelassen und dann mit einer Lösung von 26 g Kaliumcarbonat in 40 g Wasser versetzt. Nach zweistündigem Stehen saugt man ab und trägt 20 g Borsäure in das Filtrat ein; bei fleissigem Schütteln löst sich dieselbe innerhalb weniger Minuten klar auf. Man lässt abermals eine Stunde stehen, filtrirt die inzwischen in reichlicher Menge am Boden und an der Wandung abgeschiedenen Borate ab und versetzt das Filtrat unter beständigem Schütteln mit 2.5 g mehlfein zerriebenen β-Naphtochinons. Dabei tritt deutlicher Chlorgeruch und merkbare Erwärmung auf; trotzdem wird nicht gekühlt. Nach 8—10 Minuten langem Schütteln ist alles Chinon gelöst und die anfangs grünbraune Farbe der Lösung in helles Orange übergegangen. Nun versetzt man mit concentrirter Salzsäure und kocht; nach kurzer Zeit tritt plötzlich ein Moment ein, in welchem die lichtgelbe Farbe in Dunkelroth umschlägt; man entfernt jetzt die Flamme und lässt erkalten. Nach mehrstündigem Stehen hat sich ein Gemenge orangefarbiger Isonaphtazarinblättchen und weisser Borsäurekrystalle abgeschieden. Man kocht dasselbe, nachdem es abfiltrirt ist, mit etwas Wasser auf und erhält auf diese Weise fast reines Isonaphtazarin,

[1]) Man reicht auch mit der halben Menge Chlorkalk und dem entsprechend mit der halben Menge Wasser, Kaliumcarbonat und Borsäure.

denn die Borsäure bleibt in dem siedenden Wasser gelöst. Dem Filtrat wird die darin enthaltene, nicht unbeträchtliche Isonaphtazarinmenge durch Zusatz von Kupferacetat entzogen; es scheiden sich tiefblaue Flocken des Kupfersalzes aus, welche nur mit Salzsäure übergossen zu werden brauchen, um eine weitere Quantität fast reinen Materials zu liefern.

Alles auf diese Weise gewonnene Isonaphtazarin enthält Spuren eines zweiten, in Alkalien mit rother Farbe löslichen[1]) Farbstoffs, welcher den Schmelzpunkt um mehrere Grade herabdrückt; um diesen Körper zu entfernen, krystallisirt man entweder aus Aceton um oder aber — letzteres ist allerdings weniger empfehlenswerth — man unterwirft das gesammte Rohproduct portionenweise der Sublimation.

Die Ausbeute an rohem, d. h. nahezu chemisch reinem Isonaphtazarin beträgt 45—50 pCt. des β-Naphtochinons.

0.1418 g — bei 100° getrocknet — lieferten 0.3268 g Kohlensäure und 0.0445 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_4(OH)_2(O_2)$	Gefunden
C	63.16	62.83 pCt.
H	3.16	3.42 »

Isonaphtazarin krystallisirt in prächtigen orangerothen Blättchen, deren grüner Oberflächenschimmer je nach den Krystallisationsbedingungen mehr oder minder stark entwickelt ist; durch Sublimation erhält man es in Form metallisch glänzender Nadeln, welche sich durch hellere Farbe und geringere Intensität des grünen Reflexes vom Naphtazarin unterscheiden. Der Schmelzpunkt liegt bei 276°, also wesentlich höher als der des isomeren Farbstoffs.

In heissem Wasser löst sich Isonaphtazarin ziemlich schwer, sehr schwer in kaltem — in beiden aber immerhin erheblich mehr als Naphtazarin. Aceton löst leicht, Chloroform und Alkohol — namentlich in der Kälte — ziemlich schwer, Aether und Benzol sehr schwer. Die Farbe dieser Lösungen ist gelbroth; Schwefelsäure (conc.) nimmt es mit dunkelkirschrother Farbe auf.

In fixen Alkalien löst sich Isonaphtazarin mit kornblumenblauer, in kohlensauren Alkalien und Ammoniak mit veilchenblauer Farbe. Seine Acidität ist stärker als diejenige des Naphtazarins; während letzteres durch Natriumacetat nicht verändert wird, färbt sich die wässrige Lösung des ersteren damit rothviolett, indem die Essigsäure theilweise durch das Isonaphtazarin deplacirt wird; die violette Fär-

[1]) Daher erhält man bisweilen Farbstoffe, welche sich grün in Alkalien lösen; dieses Grün ist die Mischfarbe von Roth und Blau und auf die Anwesenheit des oben erwähnten, zweiten Farbstoffs zurückzuführen. Letzterer ist vielleicht Monoxynaphtochinon.

bung setzt sich aus dem Gelbroth des freien Farbstoffs und dem Blau seines Natriumsalzes zusammen. Merkwürdiger Weise wird Lakmus durch Isonaphtazarin nicht geröthet.

Die alkalischen Lösungen entfärben sich bei längerer Lichteinwirkung vollkommen.

Natrium- und Kupfersalz des Isonaphtazarins sind dunkelblau, das Baryumsalz hellblau. Letztere beiden sind garnicht, ersteres leicht löslich. Durch Zusatz von Kochsalz wird das Natriumsalz in Form voluminöser, indigblauer Flocken quantitativ abgeschieden.

Blei-, Cadmium- und Nickelsalze erzeugen indigblaue, Zinksalze hellblaue, Quecksilber- und Kobaltsalze grünblaue Fällungen.

Isonaphtazarin ist ein beizenziehender, in reinem Zustand durch die Faser vollständig ausziehbarer Farbstoff, dessen Lacke zum Theil sehr schöne Nuancen zeigen. Leider steht der technischen Brauchbarkeit seine geringe Lichtresistenz im Wege; das schöne Grauviolett des Chromlackes war nach einmonatlicher Belichtung des Gewebes zu Perlgrau verblasst.

Die beizenziehenden Eigenschaften des Isonaphtazarins und seine ungemein stark ausgeprägte Acidität veranlassen uns, in seiner Formel die Hydroxylgruppen in nächste Nähe des Chinoncomplexes zu verlegen.

Bei nur geringer Abänderung der Darstellungsbedingungen bildet sich keine Spur des Farbstoffs, sondern eine schön krystallisirende, farblose Säure (Schmelzpunkt etwa 203°), über welche wir bei anderer Gelegenheit berichten zu können hoffen.

Wir beabsichtigen, auch das Verhalten des *α*-Naphtochinons gegenüber der unterchlorigen Säure kennen zu lernen.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Januar 1892, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 25. Januar 1892.

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

Der Vorsitzende bedauert, der Gesellschaft nachträglich von einem schmerzlichen Verluste Kenntniss geben zu müssen, welchen sie noch im verflossenen Jahre durch den Tod eines langjährigen eifrigen Mitgliedes erlitten hat.

An einem der letzten Tage des Decembers ist

Hr. Prof. GIOVANNI ARCANGELO BARBAGLIA
in Pisa

gestorben. Professor Barbaglia war am 25. Februar 1838 in Mailand geboren, ist also im besten Mannesalter aus dem Leben geschieden.

Der Verstorbene hatte sich ursprünglich der Medicin gewidmet, diesen Beruf aber schon nach einiger Zeit aufgegeben, um sich später ausschliesslich dem Studium der Chemie hinzugeben. Im Jahre 1870 erhielt Barbaglia von der italienischen Regierung ein Stipendium für Studien im Ausland (*borsa pell' estero*). Er entschied sich sofort für Deutschland und hat in der That längere Zeit zunächst in Bonn und später in Berlin zugebracht. Ich sehe in der heutigen Versammlung eine ganze Anzahl von Mitgliedern der Gesellschaft, welche noch gleichzeitig mit ihm hier gearbeitet und den liebenswürdigen Mann in freundlichem Andenken behalten haben. Vielleicht gedenken sie auch noch einer Eigenthümlichkeit desselben. Der Entschluss, seine Studien in Deutschland fortzusetzen, hatte Barbaglia die Pflicht auferlegt, sich nunmehr der deutschen Sprache zu befleissigen, welcher er bislang keine Aufmerksamkeit geschenkt hatte. Er nahm sich daher vor, von dem Augenblicke an, in welchem die Alpen hinter ihm liegen würden, nur noch Deutsch zu sprechen. Diese Methode Deutsch zu lernen hat sich bewährt, aber die unfreiwilligen Lehrmeister, deren Unterricht

er, zumal beim Verkehr im Laboratorium, in Anspruch nahm, sind nicht sonderlich davon erbaut gewesen. Die mit solcher Energie erworbene Kenntniss der deutschen Sprache hat den jungen italienischen Gelehrten in den Stand gesetzt, nicht nur seine Studien in Deutschland zweckentsprechend zu vollenden, sondern gleichzeitig auch die Zuneigung einer liebenswürdigen jungen deutschen Dame zu gewinnen, welche ihm — wie hätte er sich Besseres in unserem Vaterlande aneignen können? — als Gattin über die Alpen folgte. Barbaglia war kurz nach seiner Heimkehr Professor der pharmacentischen Chemie in Pisa geworden, und mehr als einmal hab' ich bei meinen Frühlingsausflügen nach Italien das glückliche Paar in seiner neuen Heimstätte begrüsst.

Das Laboratorium und auch die Wohnung Barbaglia's befand sich an einer klassischen Stelle der Arnostadt, nämlich an dem herrlichen Domplatze, an welchen Jeder, der Pisa je betreten hat, mit lebhaftem Interesse zurückdenkt. Gegenüber, in einer Entfernung von kaum mehr als fünfzig Schritten, der seltsame, in acht herrlich gegliederten Säulenstellungen übereinander emporsteigende schiefe Campanile, in welchem Galilei die Fallgesetze studirte; etwas weiter links die prachtvolle Marmorbasilica, in deren Chor die Lampe schwingt, die der unsterbliche Forscher bei seinen Pendeluntersuchungen beobachtete, noch weiter die akustische Wunderkuppel des Battisterio: zwischen der Cathedrale endlich und dem schiefen Thurme erblickt man von dem Laboratorium aus den berühmten Campo Santo. Barbaglia, obwohl schon etwas leidend, liess es sich niemals nehmen, mit mir auf den Thurm zu steigen, von dem aus sich dem Auge eine entzückende Fernsicht bietet, im Westen über die toscanische Maremma bis an's Meer, im Osten nach den Ausläufern des Appenins.

Barbaglia hatte sich niemals einer festen Gesundheit erfreut, und als ich ihn zum letzten Male sah, war sein Aussehen bereits besorgnisserweckend. Allein Pisa ist ja der Zufluchtsort der Brustkranken. Die milden Winter dieser Stadt, der regelmässige Aufenthalt in dem nahen Garfagnana-Gebirge während der heissen Sommermonate, vor Allem aber die aufopfernde Pflege seiner Gattin liessen die Freunde hoffen, dass dem Leidenden noch manches Jahr geschenkt sein werde. Allein es sollte anders kommen. Schon hatten die Aerzte erkannt, dass auch die Gattin den Keim desselben Leidens in sich trug; bei ihrer geringeren Widerstandskraft nahm die Krankheit einen schnellen Verlauf. Mit dem Verluste der Gattin war das Schicksal Barbaglia's besiegelt; er ist ihr schon nach kurzer Frist in den Tod gefolgt.

Der Dahingeschiedene hatte einen grossen Theil seiner Zeit dem Unterrichte zu widmen und wenn die Ferien erschienen, war er genöthigt, auf dem Lande und zumal im Gebirge Erholung zu suchen. So kam

es, dass er nur selten im Stande war, wie er gern gewollt hätte, sich der Forschung hinzugeben. Es sind gleichwohl einige werthvolle Beobachtungen von ihm zu verzeichnen. Schon ehe er nach Deutschland kam hatte er sich mit den Alkaloïden von *Buxus sempervirens* beschäftigt. Er hatte die beiden Alkaloïde, das Buxin und das Parabuxin im Zustande der Reinheit darzustellen gelehrt und die Anwesenheit zweier weiteren Alkaloïde in der Pflanze dargelegt.

Während seines Aufenthaltes in Bonn hat er die von Böhler nach dem Strecker'schen Verfahren dargestellte Benzylsulfosäure einem genauen Studium unterworfen. Die Constitution dieser Säure schien damals zweifelhaft, sie konnte die Sulfongruppe in dem Kern eines methylirten Benzols oder aber in der Methylgruppe enthalten. Durch Umwandlung der Säure in ein Cyanid und subsequente Ueberführung desselben in Phenylessigsäure, durfte die letztere Auffassung als bewiesen betrachtet werden. In einer weiteren Mittheilung finden wir den Namen Barbaglia's mit dem seines Lehrers Kekulé associirt. Sie betrifft die Wechselwirkung zwischen Benzolsulfosäure und Phosphorpentachlorid. Es wird gezeigt, dass sich in dieser Reaction keineswegs, wie man geglaubt hatte, neben Phosphoroxychlorid ausschliesslich Benzolsulfochlorid bildet, sondern dass ein Theil des Benzolsulfochlorids durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Thionylchlorid und Monochlorbenzol übergeht.

Spätere Arbeiten betreffen die Polymerisation des Isobutylaldehyds, das Dichloraceton, das Phenylendiamin, welches er in Amidonitrophenol überführte, die Umwandlung des Valeraldehyds in die entsprechende Schwefelverbindung, sowie höher geschwefelte Derivate desselben.

Gemeinschaftlich mit P. Gucci hat er die Producte der Einwirkung der Wärme auf das isobuttersaure Calcium studirt, unter welchen Isobutylaldehyd, Methylisobutylketon und Isopropylketon auftreten, aus welch' letzterem verschiedene Chlorsubstitutionsproducte gewonnen werden.

Nur wenige Monate vor seinem Tode ist Barbaglia noch einmal, diesmal in Gemeinschaft mit A. Marquardt, auf die Wechselwirkung zwischen Schwefel und Aldehyden zurückgekommen, indem er die früher in der aliphatischen Reihe ausgeführten Versuche nunmehr auch mit aromatischen Körpern wiederholte. Bei der Einwirkung von Schwefel auf Benzaldehyd erhält man Stilben, dessen Auftreten sich, wie er nachwies, durch in erster Phase erfolgte Bildung von Thiobenzaldehyd ungezwungen erklären lässt.

Die Anwesenden erheben sich von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst sodann das auswärtige ordentliche Mitglied der Gesellschaft, Hrn. Dr. Carl Nicolaysen aus Christiania

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proklamirt die Herren:

Forshaw, Dr. Ch. F., Bradford;
Bernhardi, Dr. R., Dortmund;
Schmidt, Dr. R. H., Berlin;
Overton, B., Fluntern-Zürich;
Slagle, Robert L.,
Allen, E. F.,
Ballard, H. H.,
Cameron, F. K.,
Hite, B. H.,
Muckenfuss, A. M.,
Ormiston, W. T.,
Weida, George F.,
Wolff, F. A., } Baltimore;
Dierbach, R.,
Helle, J.,
Wendt, G., } Greifswald;
Sternenberg, Eugen, Deutz;
Crawford, George, Tübingen;
Berghaus, Heinrich,
Franke, Bruno,
Schaum, Carl, } Marburg;
Ingle, Henry,
Gilbody, A. W.,
Banzhaf, Eugen,
Reinhardt, Otto,
Chattaway, J. D.,
Wheelewright, E. W., } München;
Weed, Henry L., Alleghany;
Wagstaffe, E. A., München;
Hartmann, Chr.,
Thorp, F. H.,
Schlieper, F. W., } Heidelberg;
Bylert, Dr. A. van, Breda;
Michaelis, Paul,
Gibson, Dr. C. B.,
Dreesbach, Philipp,
Michaelis, Karl,
Loewy, Ernst, } Berlin;

Pistor, Gustav,
Strepel, Karl,
Illgen, Herrmann, } Berlin.
Mach, Felix,
Wirtz, Gottfried,

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Bauer, W., Schillerstr. 37 II, Charlottenburg (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Phooken, Dr. R. D., Darmstädter Hof, Heidelberg (durch V. Meyer und P. Jacobson)

Reiher, Dr. Rudolf, Elberfeld (durch O. Dressel und Aug. Blank);

Smoluchowski, Th. v., stud. phil., Allegasse 31, Wien (durch J. Herzig und R. Wegscheider);

Hase, Rudolf,
Stewart, A. Y., } chem. Laboratorium Würzburg
Sangenwetter, } (durch E. Fischer und J. Tafel);

Sarnow, G., Universitäts-Laboratorium, Heidelberg (durch L. Gattermann und P. Jacobson);

Sauer, Hermann E., Ann Arbor, Michigan U. S. A. (durch P. Freer und F. G. Novy);

Sören, S. P., Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Copenhagen (durch J. Koefoed und S. M. Jörgensen);

Michel, Oscar,
Pastuchoff, Nicolaus,
Feldmann, Markus,
Rais, Matthieu,
Lorber, Louis,
Baumann, Lucien,
Deley, Dezsö, } Chemie-Schule, Mühlhausen im Elsass (durch E. Noelting und E. Grandmougin);

Steiner, Eduard, rue vieille de Paris 3, (durch E. Noelting und E. Grandmougin);

Bauch, Dr., Assistent am chem. Universit.-Laboratorium
Schumacher, Assistent am chem. Universit.-Laboratorium } Rostock (durch A. Michaelis u. A. Pöhl);

Buntrock, Arthur, stud. chem.,
Störmer, Richard, stud. chem., } Rostock (durch A. Michaelis u. A. Pöhl);

Bortkiewicz, W., Kaiserl. Institut für experimentelle Medicin, St. Petersburg (durch M. Nencki und S. v. Kostanecki);

Moore, F. J., untere Neckarstrasse 19, Heidelberg (durch L. Gattermann und P. Jacobson);

Bazler, Max,
Osthelder, Franz,
Kiess, Friedrich,
Stindt, Heinrich,
Böhm, Gottfried,
Ekstein, Ferdinand,
} Technische Hochschule, München (durch W. v. Miller u. J. Plöchl);

Barendrecht, H. P., cand. chem., Weespenijole, Amsterdam (durch H. van t'Hoff und L. Th. Reicher);

Stierlein, Dr. R., Gr. Hüningen i/E. (durch W. Pukall und G. Wichmann);

Markwald, Dr. L., Katzbachstr. 22, SW., Berlin (durch W. Markwald und A. Wohl).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

431. Von Prof. Stanislao Cannizzaro: Regia Università degli studi di Roma. Istituto chimico. Ricerche eseguitenell' anno scolastico 1890—1891. Roma. 1891.

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

Mittheilungen.

19. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[V. Abhandlung.]

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Terpene und verwandte Kohlenwasserstoffe.

I. Theil.

Unter Mitwirkung von H. Biltz, A. Cantzler und L. Reuter.

Obwohl meine Versuche über die hierher gehörigen Verbindungen zum Theil schon vor längerer Zeit in Angriff genommen worden sind, haben sie doch wegen anderweitiger Arbeiten noch wenig gefördert werden können. Ich sehe mich indessen aus gewissen Gründen veranlasst, vorläufig die bisherigen Ergebnisse zu veröffentlichen und hoffe in der Folge weitere Mittheilungen machen zu können.

Menthen.

Dieser Kohlenwasserstoff steht in derselben Beziehung zum Menthon wie das Camphen zum Campher. Aus dem Alkohol des Camphers, dem Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, kann Camphen, $C_{10}H_{16}$, durch Wasserabspaltung erhalten werden. Ebenso liefert der Alkohol des Menthons, das Menthol, $C_{10}H_{19}.OH$, das Menthen, $C_{10}H_{18}$.

Das zu den Versuchen benutzte Menthol war von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen. Es stellte vollkommen farblose und ölfreie Nadeln dar, welche nach längerem Verweilen über Schwefelsäure bei 43° schmolzen. Das Menthol verliert ausserordentlich leicht 1 Mol. Wasser, viel leichter als das Borneol. Es wird angegeben, dass Menthol durch Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid oder concentrirte Schwefelsäure glatt in Menthen übergeht. Diese Angaben kann ich nur zum Theil bestätigen. Die beiden erstgenannten Reagentien wirken in der That in der erwähnten Weise ein, während concentrirte Schwefelsäure, selbst in der Kälte, nur ganz geringe Mengen Menthen, in der Hauptsache aber ein noch nicht näher untersuchtes Product von hohem Siedepunkt, wahrscheinlich Polymenthene enthaltend, liefert. Die Wasserabspaltung vollzieht sich mit Phosphorsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Chlorzink durch mehrstündiges Kochen. Das letztere Verfahren scheint die bessere Ausbeute und das reinere Präparat zu geben.

Die Wasserabspaltung erfolgt sogar, und kaum schwieriger, wenn das Menthol mit weissem anhydrischem Kupfersulfat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt wird.

Die Entfernung der letzten Spuren von Menthol geschieht am besten durch Erhitzen mit Natrium im Oelbade und Abdestilliren über Natrium im Vacuum. Als Siedepunkt des Menthens wird 165° angegeben. Es zeigte sich jedoch, dass die bei weitem grösste Menge des nach einer der genannten Methoden gewonnenen, zwischen 162 und 172° übergehenden Rohproductes bei 167.1° siedet (F. i. D.), B_0 768.6 mm. Die Analyse dieser Fraction lieferte folgende Werthe:

0.2089 Substanz gaben 0.6652 CO_2 und 0.2485 H_2O

	Gefunden (Cantzler)	Berechnet für $C_{10}H_{18}$
C	86.84	86.96 pCt.
H	13.21	13.04 »

Obwohl das Menthen, als ein den Terpenen sehr nahe stehender Körper einiges Interesse verdient, ist dasselbe noch wenig untersucht. Es soll dies jetzt, nachdem eine reichliche Menge des Kohlenwasserstoffs rein dargestellt worden ist, geschehen. Zunächst kann ich mittheilen, dass die Substanz sehr leicht oxydirbar ist und dabei gewöhnliches Cymol liefert. Als Oxydationsmittel wurde wasserfreies Kupfersulfat angewandt, mit welchem das Menthen beim Erhitzen auf ca.

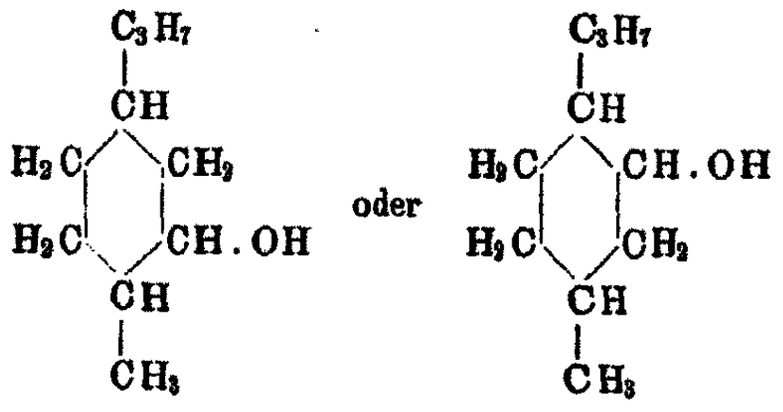
250° im Einschlussrohr, ebenso wie das Menthol [1]), ziemlich glatt in Cymol umgewandelt wird. Die Reaction vollzieht sich also nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{18} + O_2 = C_{10}H_{14} + 2H_2O$$

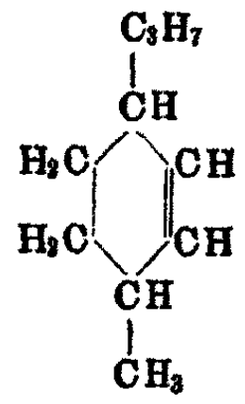
Die Identificirung des gebildeten Cymols geschah wie in der früheren Mittheilung beschrieben wurde.

Da wie erwähnt, das Menthol schon beim Kochen mit anhydrischem Kupfersulfat unter Wasserverlust in Menthen übergeht, so erfolgt die Bildung des Cymols aus Menthol aller Wahrscheinlichkeit nach nicht direkt, sondern unter intermediärer Entstehung von Menthen.

Die ungemein leicht erfolgende Abspaltung des Wassers aus dem Menthol schliesst wohl schon die Annahme aus, dass Hydroxyl und Wasserstoff in anderer als in Orthostellung austreten. Da nun dem Menthol eine der folgenden Constitutionsformeln zukommt [2]):



so würde dem Menthen das Structurschema



entsprechen. Dasselbe wird denn auch in der That, wie aus der nächsten Abhandlung zu ersehen ist, durch das physikalische Verhalten dieses Körpers auf das vollkommenste bestätigt.

Terebenthen (Linkspinen).

Zur Vergleichung der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers mit den isomeren Camphenen stellte ich mir mit der grössten Sorg-

---

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3374, (1891).
[2]) J. W. Brühl, loc. cit. 3400.

falt eine beträchtliche Menge möglichst reinen Terebenthens dar. Es ist dies insofern nicht so ganz leicht wie man denken sollte, als das als Ausgangsproduct dienende französische Terpentinöl nicht immer in befriedigender Qualität im Handel vorkommt. Von zwei zu verschiedenen Zeiten durch Vermittelung von Schimmel & Co. bezogenen Posten ging der eine grösstentheils um 156° über, der andere dagegen erst von 160° ab und dieser entwickelte merkwürdiger Weise bei der Destillation schweflige Säure. Vermuthlich war zum Blankmachen dieses Oeles englische Schwefelsäure angewandt worden, welchem Umstande wohl auch der erhöhte Siedepunkt zugeschrieben werden dürfte. Diese Sorte wurde nicht benutzt. Von der ersteren, tadellosen, wurden 3 kg in Arbeit genommen. Es wurde zunächst anhaltend mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Stangennatron getrocknet und so lange mit Natrium im Oelbade unter Luftabschluss gekocht, bis das Metall vollkommen unangegriffen blieb. Hierauf wurde über Natrium mittelst einer hohen Le Bel-Henninger'schen Colonne fractionirt. Die Hauptmengen gingen bei einem Druck von B_0 748.9 mm zwischen 155.4—155°.8 und von 155.8—156°.1 (F. i. D.) über. Dieselben wurden zur Darstellung des weiter unten erwähnten Terecamphens benutzt. Sie dienten ferner zu der in der folgenden Mittheilung zu besprechenden physikalischen Untersuchung. Die erste Fraction wurde analysirt und ergab hierbei:

0.2114 g Substanz gaben 0.6856 g Kohlensäure, 0.2289 g Wasser.

	Gefunden (Biltz)	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	88.46	88.24 pCt.
H	12.03	11.76 »

Terecamphen.

Das zur Gewinnung dieses Körpers dienende Monohydrochlorid $C_{10}H_{16}HCl$ wurde aus dem wie oben beschrieben gereinigten Terebenthen wie folgt dargestellt.

Der Kohlenwasserstoff wurde in dem von mir construirten Ausfrierapparate[1]) bei —20° mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Von der grösstentheils erstarrten Masse wurde die Mutterlauge bei —20° durch Luftdruck abgepresst, alsdann drei Mal mit 50 procentigem Sprit gedeckt, wieder abgesaugt, der Krystallkuchen in flüchtigem Ligroïn gelöst, von abgeschiedenen Wassertröpfchen abgegossen und zur Verdunstung gestellt. Die ausgeschiedenen, blendend weissen Krystalle besassen den Schmelzpunkt 125°. Aus der im Ausfrierapparat fallenden Mutterlauge wird durch nochmalige Behandlung in der angegebenen Weise noch eine ansehnliche Menge des Hydrochlorids gewonnen. Die alsdann abfallende Lauge enthält immer noch von

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXII, 236 (1889); XXIII, 1460 (1890).

dem festen Körper gelöst. Derselbe kann nahezu vollständig gewonnen werden, indem man diese Flüssigkeit mit Dampf destillirt, das breiige Destillat wieder auf — 20° abkühlt und bei dieser Temperatur abpresst. Es hinterbleibt schliesslich ein ungefähr zwischen 170—200° siedendes Oel in geringer Menge, welches nicht weiter untersucht wurde. Etwa 1 kg des reinen Terebenthenhydrochlorids wurde auf diesem Wege binnen wenigen Tagen dargestellt.

Das von Berthelot[1]) entdeckte Terecamphen wurde von ihm aus dem obigen Hydrochlorid zuerst durch Erhitzen mit stearinsaurem Natron erhalten. Später ist von mehreren Forschern eine ganze Reihe modificirter Darstellungsmethoden angegeben worden. Ersetzt man das stearinsaure Salz durch benzoësaures oder essigsaures, so wird durch die frei werdende stärkere Säure anstatt des activen inactives Camphen gebildet. Da Säuren bei höheren Temperaturen auch anderweitig verändernd auf dieses Terpen einwirken, so habe ich bei dem von mir eingeschlagenen Verfahren die Gegenwart freier Säuren geflissentlich vermieden.

Alkoholisches Kali liefert nach Riban[2]) beim Erhitzen mit Terebenthenhydrochlorid actives Terecamphen, doch ist diese Darstellungsmethode eine sehr zeitraubende, indem ein 75stündiges Digeriren auf 180° erforderlich ist.

Alkoholisches Ammoniak fand ich selbst bei 200° als unwirksam.

Anilin, mit molecularen Mengen von $C_{10}H_{16}.HCl$ während mehreren Stunden auf ca. 200° erhitzt, giebt eine violette Masse, aus der durch Dampfdestillation das Hydrochlorid grösstentheils wiedergewonnen wurde. Bildung von Camphen konnte nicht beobachtet werden. Hiernach ist die Angabe von Lauth und Oppenheim[3]) zu berichtigen, welche auf diesem Wege Camphen erhalten haben wollen. Aus dem Bihydrochlorid des Terpentinöls, $C_{10}H_{16}.2HCl$, entsteht dagegen, wie dieselben Forscher fanden, thatsächlich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das »Terpilen«, welches später Wallach in gleicher Weise darstelle[4]) und »Dipenten« benannte. In dem Monohydrochlorid ist sonach die Salzsäure viel stärker gebunden als in dem Bihydrochlorid.

Essigsaures Kali mit dem Monohydrochlorid und Anilin (letzteres zur Bindung frei werdender Essigsäure) zu molecularen Mengen in Alkohol gelöst und mehrere Stunden auf 150—180° erhitzt, liefert nur sehr wenig Camphen, neben unzersetztem Hydrochlorid und Essigester.

---

[1]) M. Berthelot, Compt. rend. **47**, 266 (1858), 50, 496, (1860).
[2]) J. Riban, Ann. chim. phys. (5) 6, 353 (1875).
[3]) Ch. Lauth & A. Oppenheim, Bull. soc. chim. (2) 8, 6 (1867).
[4]) O. Wallach, Lieb. Ann. **227**, 286 (1885); **245**, 196 (1888).

Phenylhydrazin und α-Naphtylamin mit dem Hydrochlorid in offenem Gefäss gekocht, scheinen gar kein Camphen zu bilden.

Dieser Kohlenwasserstoff kann dagegen erhalten werden durch Erhitzen des Hydrochlorids mit essigsaurem Kali und Kalihydrat in alkoholischer Lösung auf 180—200°. Die Umwandlung ist indessen selbst nach 15 stündiger Digestion noch keine vollständige.

Sehr gute Resultate werden aber erzielt wenn man anstatt der Kalium-, die Natriumverbindungen zur Anwendung bringt. Moleculare Mengen Terebenthenhydrochlorids (17.3 g) und krystallisirten Natriumacetats (14 g) werden mit einem kleinen Ueberschuss von Natriumhydroxyd (statt 4 g, 5 g Stangennatron) und 40 ccm 96 pCt. Sprit in einer Glasröhre 6—8 Stunden auf 180—200° erhitzt. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht dann das Camphen leicht über. Je nach der Dauer des Erhitzens und je nach der eingehaltenen Temperatur variirt der Schmelzpunkt des Rohproducts etwas, zwischen 42—50°. Bei einem quantitativen Versuch mit drei Röhren, 52 g $C_{10}H_{16}$. HCl enthaltend, wurden 35 g trocken abgepresstes Camphen, bei ca. 50° schmelzend, gewonnen, also ungefähr 87 pCt. der theoretischen Ausbeute. Auf diese Weise wurden 300 g Rohproduct dargestellt und einer sorgfältigsten Reinigung unterzogen.

Zur Entfernung nie fehlender öliger Nebenproducte erwies sich zunächst ein zweimaliges Lösen in Sprit und Fällen mit wenig Wasser als vortheilhaft, indem hierdurch ein grosser Theil des Oeligen in Lösung bleibt. Die abgepresste Substanz ergab am Kupferdraht noch eine deutliche Chlorreaction, sie wurde daher im geschmolzenen Zustande mit Stangennatron entwässert und alsdann so lange mit Natrium gekocht, bis dasselbe vollkommen unangegriffen blieb. Bei der darauf folgenden fractionirten Destillation ging alles zwischen 158 und 160° über, etwa dreiviertel des ganzen bei 158.5—159°.5 (F. i. D.) und war völlig chlorfrei. Da der Schmelzpunkt des so erhaltenen Camphens noch ziemlich niedrig war, so wurde es in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur eben noch verschwindenden Trübung versetzt und durch Eintauchen in eine Kältemischung krystallisirt. Dieses Ausfrieren wurde so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant 51—52° blieb, alsdann wurde nochmals mit Dampf destillirt, abgepresst, mit caustischem Natron und schliesslich mit metallischem Natrium getrocknet. Die klar abgegossene Flüssigkeit zeigte nach dem Festwerden den unveränderten Schmelzpunkt 51—52° (im Capillarrohr) und erstarrte ganz scharf bei 50°. Nach Riban soll das Terecamphen zwischen 45 bis 48° schmelzen und bei 156—157° sieden. Es wurden so aus den 300 g Rohproduct 80 g reinen Camphens gewonnen und fast die doppelte Menge minder reinen aus den alkoholischen Mutterlaugen.

0.2666 g Substanz lieferten bei der Elemer aranalyse 0.8586 g Kohlensäure und 0.2899 g Wasser.

Gefunden (Biltz)		Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	87.83	88.24 pCt.
H	12.03	11.76 »

Bornecamphen.

Diesen von Riban [1]) entdeckten und aus Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, mit alkoholischem Kali erhaltenen Körper stellte ich mir nach der von Wallach [2]) verbesserten Methode dar. Das zur Verwendung gekommene ganz reine Borneol war, wie in meiner III. Abhandlung beschrieben, aus borneolkohlensaurem Natrium gewonnen und aus Ligroïn umkrystallisirt worden. Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Borneol und die Reinigung des entstandenen Bornylchlorids geschah genau in der Weise, wie sie Wallach [3]) beschreibt, und ich fand seine diesbezüglichen Angaben durchaus bestätigt. Dieses Chlorid ist ein wenig beständiger Körper. Riban theilt bereits mit, dass es schon beim Liegen im Exsiccator Chlorwasserstoff verliert und ich habe dieselbe Beobachtung gemacht. Um so mehr war ich überrascht, dass die vollständige Abspaltung des Chlorwasserstoffs keineswegs so leicht erfolgt, als nach dem erwähnten Verhalten zu erwarten war. Wallach sagt: »Man kann *beliebige Quantitäten Bornylchlorid in wenigen Minuten in Camphen verwandeln*, wenn man das Chlorid mit Anilin zerlegt« [4]). Demgemäss wurden 130 g Bornylchlorid auf einmal in Arbeit genommen und durch Kochen mit Anilin in Camphen übergeführt. Dabei zeigte sich aber, dass die Entziehung von Salzsäure durchaus nicht so rasch von Statten geht, als es der Wallach'schen Angabe zufolge den Anschein hat. Erst nach 4stündigem Kochen war die Umwandlung grösstentheils erfolgt. Aber das durch wiederholte Wasserdampfdestillation gereinigte Product war noch immer chlorhaltig. Es wurde mit Natron entwässert und unter Rückfluss so lange mit Natriummetall gekocht, bis dieses blank blieb. Dabei wirkte das Natrium sehr lebhaft ein. Es wurde nun destillirt und so 31 g ganz chlorfreien Camphens vom Schmelzpunkt 53,5—54° und Erstarrungspunkt 53—52,5° erhalten. Riban giebt den Schmelzpunkt des Bornecamphens zu 48°, Wallach zu 48 bis 49° an. Die Analyse des wie angegeben dargestellten Präparats ergab die Reinheit desselben.

0.2067 g Substanz lieferten 0.6682 Kohlensäure und 0.2176 Wasser.

Gefunden (Biltz)		Berechnet für $C_{10}H_{16}$
C	88.16	88.24 pCt.
H	11.70	11.76 »

---

[1]) J. Riban, Ann. chim. phys. (5) 6, 353 (1875).

[2]) O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 233 (1885).

[3]) Derselbe, loc. cit. pag. 231.

[4]) Die betreffende Stelle ist a. a. O. ebenfalls durch Cursivschrift hervorgehoben.

Die Beziehungen der beiden Camphene zu einander und ihre Constitution zu erörtern wird sich in der nächsten Abhandlung, bei Besprechung der physikalischen Eigenschaften, Gelegenheit finden.

Cymol.

Obwohl dieser Körper schon vielfach hinsichtlich seines physikalischen Verhaltens studirt worden ist und auch unter meinen früheren Untersuchungen eine solche über Cymol mitgetheilt ist[1]), schien es mir doch wünschenswerth, diese für die Terpengruppe fundamentale Verbindung einer nochmaligen Bearbeitung zu unterziehen, um so mehr, als bekanntlich die vollkommene Reindarstellung von Cymol nicht gerade ganz leicht ist.

Herr L. Reuter versuchte zunächst auf meine Veranlassung Cymol synthetisch darzustellen und zwar aus Parabromtoluol und Isopropyljodid. Mittelst Natrium ist wie bekannt diese Umsetzung ungeachtet von verschiedenen Forschern angestellter Versuche nicht gelungen, weil dieses Metall auf Isopropyljodid zu langsam reagirt. Wir hofften durch Anwendung haarfeinen Kaliumdrahtes zum Ziele zu kommen. Das Isopropyljodid wird alsdann allerdings sehr energisch angegriffen und die Einwirkung wird nach Verlauf kurzer Zeit so stürmisch, dass von vornherein sorgfältige Eiskühlung nothwendig ist. Es wird auch in der That auf diesem Wege Cymol gebildet, wie durch den Siedepunkt und den charakteristischen Geruch sicher nachgewiesen wurde, indessen entsteht doch hauptsächlich Diisopropyl, Ditolyl, Stilben und andere hochsiedende Producte und die Ausbeute an Cymol ist eine derartige, dass die Reindarstellung des auf diesem Wege gebildeten Körpers sich zu einer zu kostspieligen gestalten würde. Auch die neuerdings von Oskar Widman[2]) wiederholte Synthese von Cymol aus Parabromcumol, Jodmethyl und Natrium liefert zu geringe Ausbeute, um mit Aussicht auf Erfolg die Gewinnung synthetischen Cymols in demjenigen Grade von Reinheit, der zur Feststellung der physikalischen Constanten erforderlich ist, zu versuchen. Ich habe mich daher begnügen müssen, zwei aus Naturproducten dargestellte Exemplare von Cymol möglichst sorgsam reinigen zu lassen und physikalisch zu vergleichen, nämlich das Cymol aus Campher und dasjenige aus dem aetherischen Oel von Cuminum Cyminum.

a) Cymol aus Campher.

Das Präparat war von Schuchardt in Görlitz bezogen und erwies sich bereits als nahezu rein. Es ging innerhalb weniger Grade über und liess sich mit Leichtigkeit und vollständig in das in grossen Blättern krystallisirende Salz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$,

[1]) J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 19 ff. (1886).
[2]) Oskar Widman, diese Berichte XXIV, 449 (1891).

überführen. Die weitere Reinigung wurde daher von Hrn. Reuter darauf beschränkt, dass zuerst mit kaustischem Natron, dann mit Natriummetall, bis dieses unangegriffen blieb, gekocht und endlich eine wiederholte Fractionirung mit hohem Colonnenapparat vorgenommen wurde. Die Hauptmenge hatte sich hierbei zwischen 175—176° (die Feststellung des Luftdrucks war durch einen Zufall verabsäumt worden) angesammelt und diese wurde zu den physikalischen Messungen benutzt. Die Analyse dieser Fraction ergab:

0.3050 Substanz, 0.9988 Kohlensäure, 0.2934 Wasser.

	Gefunden (Reuter)	Ber. für $C_{10}H_{14}$
C	89.31	89.55 pCt.
H	10.69	10.45 »

b) Cymol aus Cuminöl.

100 g auf meinen Wunsch aus dem aetherischen Oel von Cuminum Cyminum frisch dargestellten Cymols verdanke ich dem bekannten freundlichen Entgegenkommen der Firma Schimmel & Co. Dieselbe theilte mir über das Gewinnungsverfahren mit: »Man entfernte den Cuminaldehyd durch Behandeln des Oeles mit saurem schwefligsaurem Natron und unterwarf das zurückbleibende wiederholt der fractionirten Destillation, wobei die zwischen 175—176° übergehenden Antheile gesondert aufgefangen wurden.« Um das Präparat von etwa noch anhaftenden Spuren von Aldehyd und namentlich auch Terpen durch Verharzung und Polymerisation zu befreien, wurde es zuerst viele Stunden lang mit kaustischem Natron am offenen Rückflusskühler gekocht, wodurch freilich auch ein Theil des Cymols verharzt und alsdann so lange mit Natrium unter Luftabschluss erhitzt, bis dasselbe vollkommen unangegriffen blieb. Nach dreimaligem Fractioniren über Natrium mit hoher Colonne wurden schliesslich 13 g bei 752 mm Druck zwischen 174.5—175.°2 und 15 g bei 175.2—175.°9 (F i. D) siedenden Oeles erhalten, von welchen beiden Fractionen sich Proben glatt und vollständig in das tafelförmige, $(C_{10}H_{10}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, überführen liessen. Beide Fractionen wurden zur Bestimmung der physikalischen Constanten angewandt, die zweite auch analysirt.

0.1748 Substanz gaben 0.5725 Kohlensäure und 0.1699 Wasser.

	Gefunden (Biltz)	Ber. für $C_{10}H_{14}$
C	89.32	89.55 pCt.
H	10.80	10.45 »

γ-Methylinden.

Diesen mir von Hr. W. Roser [1]) schon vor einigen Jahren übersandten und auf seinen Wunsch alsbald zur physikalischen Untersuchung

[1]) Man vergl. über γ-Methylinden: W. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 159 (1888).

gelangten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ mit den Terpenen und dem Cymol zu vergleichen, hat schon wegen derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen, welche diese Körper enthalten, Interesse. Nachdem nun neuerdings von Wallach [1]) auf die Beziehungen aufmerksam gemacht worden ist, welche zwischen den Indenen und den Terpenen bestehen könnten, gewinnt eine solche physikalische Vergleichung erhöhte Bedeutung. Das nach Hr. Roser's brieflicher Mittheilung ganz reine und constant zwischen 205—206° siedende, absolut farblose Präparat wurde ohne weiteres zu den Messungen verwandt. Diese liess, da ich selbst zu jener Zeit verhindert war, auf meine Bitte mein verehrter Freund Prof. Landolt in seinem Laboratorium ausführen. Die in der nächsten Abhandlung angeführten Resultate sind aus den mir mitgetheilten Ablesungsdaten von mir berechnet worden.

Heidelberg, im December 1891.

---

20. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[VI. Abhandlung.]

(Eingegangen am 31. December, mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Terpene und verwandte Kohlenwasserstoffe.

2. Theil.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung der Körper, deren Reindarstellung in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben wurde, zusammengestellt.

Menthen, $C_{10}H_{18}$ |═.

Das bei einem Druck $B_0 = 768.6$ mm bei 167°.1 destillirende Präparat ergab nachstehende Constanten.

Dichte	Brechungsindices n bei 20°.4.			
d^{20}_4	K	Li	H_α	Na
0.8064	1.44263	1.44512	1.44562	1.44813
$d^{20\cdot4}_4$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
0.8060	1.45117	1.45484	1.46026	1.46344

[1]) O. Wallach, diese Berichte XXIV, 1577 (1891).

$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{R}$				$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$			
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3306	0.3322	0.3400	0.0094	45.62	45.85	46.92	1.30
Berechnet für $C_{10}H_{18}\|\!=$:				45.34	45.64		1.27

Die für die Saturationsformel $C_{10}H_{18}\|\!=$ berechneten Molecularrefractionen für rothes Wasserstoff- und für Natriumlicht, $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$, sind, wie man sieht, mit den beobachteten Werthen in trefflicher Uebereinstimmung.

Wie in meinen früheren Mittheilungen dargelegt worden ist, zeigt die Aethylenbindung in Bezug auf Dispersion kein constantes Verhalten. Man kann demnach die Moleculardispersion von Körpern, welche derartige Bindungen enthalten, im Allgemeinen nicht mit genügender Annäherung voraus berechnen. In manchen Fällen, so namentlich bei einfach constituirten Kohlenwasserstoffen, scheint dies indessen bis zu einem gewissen Grade möglich zu sein.

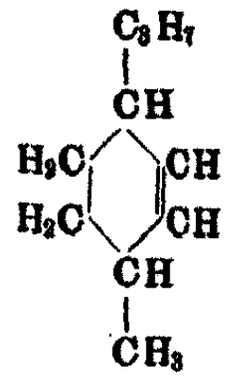
Für die empirische Formel $C_{10}H_{18}$ ergiebt sich das Dispersionsäquivalent zu 1.04, während für das Menthen die Moleculardispersion zu 1.30 beobachtet wurde. Die Differenz 0.26 entspräche also in diesem Falle dem Dispersionswerth der vorhandenen Aethylenbindung, während früher [1]) als Durchschnittswerth 0.23 gefunden wurde, mit dem also die obige Zahl gut übereinstimmt. Würde man diesen letzteren Schätzungswerth 0.23 für die Aethylenbindung benutzen, um die Moleculardispersion des Körpers $C_{10}H_{18}\|\!=$ a priori zu berechnen, so erhielte man $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 1.27$, während für das Menthen, wie wir sahen, thatsächlich der sehr angenäherte Werth 1.30 gefunden wurde.

Im vorliegenden Falle bestätigt also auch die Moleculardispersion mit hinreichender Genauigkeit den aus den Molecularrefractionen mit Sicherheit folgenden Schluss, dass das Menthen, als ein Körper der Zusammensetzung $(C_nH_{2n+2}) - 2H_2$ ein ringförmiges Gebilde mit einer Aethylenbindung darstellt. Läge dagegen ein olefinischer Kohlenwasserstoff der Saturationsformel $C_{10}H_{18}\|\!=\!=$ vor, oder ein bialicyclisches Gebilde (ähnlich dem Campher), dessen Saturationsformel also mit der empirischen $C_{10}H_{18}$ zusammenfallen würde, so hätten die Molecularrefractionen und auch die Moleculardispersion ganz anders gefunden werden müssen. In meiner II. Abhandlung [2]) habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass ein derartiges Resultat auch schon aus den älteren Messungen von Atkinson und Yoshida abzuleiten ist.

---

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. VII, 179 (1891).
[2]) J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 457 [1888].

Die aus dem chemischen Verhalten des Menthols gefolgerte Constitution des Menthens:



wird also durch den ganzen spectrometrischen Befund auf das bestimmteste bestätigt.

Therebenthen (Linkspinen).

Die physikalischen Constanten der bei einem Drucke $B_0 = 748.9$ mm zwischen 155.4 bis 155°.8 (F. i. D.) übergegangenen Fraction wurden bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Instrumenten festgestellt. Die Dichte wurde bei 20°, bei 23°.5 und bei 24°.1 mittelst meines nach dem Sprengel'schen Princip construirten Capillarpyknometers bestimmt, bei den höheren Temperaturen mit Hülfe des enghalsigen Maassfläschchens. Die Brechungsindices wurden bei 23°.5 mit einem Spectrogoniometer von R. Fuess in Berlin, bei den höheren Temperaturen mit dem Pulfrich'schen Refractometer gemessen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

(Siehe Tabelle — Resultate — auf Seite 154.)

Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass der Brechungsindex für die rothe Wasserstofflinie H_α nur bei 23°.5 direct bestimmt wurde, bei den höheren Temperaturen wurde er aus den Indices für Lithium- und Natriumlicht mittelst der Cauchy'schen Dispersionsgleichung interpolirt. Diese Ableitung ist, wie aus der Tabelle selbst unzweifelhaft hervorgeht, eine sehr genaue. Der mögliche Fehler kann nur einige Einheiten der fünften Decimale betragen.

Die Dichte ist bei fünf verschiedenen Temperaturen und in einem Intervall von 41°.4, nämlich von 20 bis 61°.4, bestimmt worden, die Brechungsindices bei vier Temperaturen und innerhalb eines Intervalls von 37°.5, nämlich zwischen 23.5 und 61°.4. Es giebt $\Delta^{20}_{61.4}$, resp. $\Delta^{23.5}_{61.4}$ die Differenzen der Dichte bezw. der Brechungsindices zwischen den äussersten Temperaturgrenzen an. $\Delta_{1°}$ bezeichnet die Differenz der betreffenden Constanten für 1°, aus den beiden äussersten Beobachtungen abgeleitet.

Temperatur t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindices n							
		K	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	H_δ
20	0.8598	—	—	—	—	—	—	—	—
23.5	0.8570	1.45940	1.46202	1.46252	1.46526	1.46836	1.47202	1.47779	1.48122
24.1	0.8565	—	1.46180	1.46227	1.46506	1.46819	—	—	—
53.2	0.8327	—	1.44903	1.44952	1.45239	1.45542	—	—	—
61.4	0.8259	—	1.44477	1.44523	1.44797	1.45081	—	—	—
$\Delta^{20}_{61.4}$	0.0339	$\Delta^{23.5}_{61.4}$	0.01725	0.01729	0.01792	0.01755	—	—	—
Δ_{1^0}	0.000819	—	0.000417	0.000418	0.000418	0.000424	—	—	—

t^0	$\mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_{H_\alpha}$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_{Tl}$	$\mathfrak{R}_{H_\gamma}$	$\mathfrak{R}_{Tl} - \mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
23.5	0.3208	0.3211	0.3227	0.3246	0.3302	0.0038	0.0091
24.1	0.3209	0.3211	0.3228	0.3247	—	0.0038	—
53.2	0.3221	0.3224	0.3242	0.3261	—	0.0040	—
61.4	0.3221	0.3224	0.3241	0.3259	—	0.0038	—
$\Delta^{23.5}_{61.4}$	0.0013	0.0013	0.0014	0.0013	—	0.0000	—

t^0	$\mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_{H_\alpha}$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{H_\gamma}$	$\mathfrak{M}_{Tl} - \mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
23.5	43.63	43.67	43.89	44.14	44.90	0.51	1.23
24.1	43.64	43.67	43.90	44.15	—	0.51	—
53.2	43.81	43.85	44.09	44.35	—	0.54	—
61.4	43.81	43.85	44.08	44.32	—	0.51	—
Berechnet für $C_{10}H_{16}$	=:	43.13	43.54	—	—	—	1.20

Man sieht, dass die Aenderung der Dichte mit der Temperatur ungefähr doppelt so stark ist, als die Aenderungen der Brechungsindices. In dem Strahlungsbezirk Li bis Na ist die Variabilität der Brechungsindices kaum merklich verschieden, etwas grösser, nämlich um 6 Einheiten der sechsten Decimale, ist die Differenz bei Thalliumlicht. Wahrscheinlich nimmt auch bei dem Terebenthen die Variabilität des Brechungsindex mit der Temperatur mit abnehmender Wellenlänge der Lichtart noch weiter zu, wie dies in der Regel der Fall ist.

Das specifische Brechungsvermögen $\mathfrak{R} = \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ zeigt für alle beobachteten Lichtarten eine merkliche und gleich grosse Zunahme mit der Temperatur, welche Zunahme ungefähr eine Einheit der dritten Decimale in dem benutzten Temperaturintervall beträgt. Die specifische Dispersion innerhalb des Strahlungsumfanges Tl bis Li, also $\mathfrak{R}_{Tl} - \mathfrak{R}_{Li}$, ist dagegen innerhalb der Versuchsfehler constant, von der Temperatur unabhängig. Das analoge ergiebt sich selbstverständlich für die moleculare Refraction und Dispersion.

Hieraus folgt, dass man die beobachtete Molecularrefraction mit der berechneten bei möglichst derselben Temperatur zu vergleichen hat, für welche die Atomrefractionen abgeleitet wurden, also bei 20° oder einer nicht sehr viel davon entfernten Temperatur. Bei der Moleculardispersion ist dies dagegen nicht nöthig.

Nimmt man, entsprechend dem chemischen Verhalten des Terebenthens, welches nur eine Molekel Halogen oder Halogenwasserstoff zu addiren vermag, an, dass dieses Terpen nur eine Aethylenbindung enthält, also einen Doppelring darstellt, dem die Salturationsformel $C_{10}H_{16}|\!=$ zukommen würde, so ergiebt sich zwischen den berechneten Molecularrefractionen und den beobachteten eine genügende Uebereinstimmung. Bei 23°.5 wurde die Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ zu 43.67 gefunden, während die Rechnung 43.13 ergiebt. Die Abweichung beträgt + 0.54, während der Versuchsfehler bei dem Moleculargewicht 136 auf etwa 0.4 anzuschlagen ist. Die gefundene Abweichung ist somit nur wenig grösser, als durch die unvermeidlichen Versuchsfehler veranlasst werden kann. Für Natriumlicht ist bei 23°.5 beobachtet $\mathfrak{M}_{Na} = 43.89$, berechnet 43.54, die Discrepanz + 0.35 liegt also hier noch ganz innerhalb der Fehlergrenzen [1]).

---

[1]) Ich habe schon früher (Untersuchungen über die Terpene u. s. w. I. Mittheilung, diese Berichte XXI, 156 [1888]) darauf aufmerksam gemacht, dass auch aus den Messungen anderer Beobachter für das aus den verschiedensten ätherischen Oelen gewonnene Pinen stets etwas grössere Molecularrefractionen gefunden werden, als die Rechnung für die Saturationsformel $C_{10}H_{16}|\!=$ verlangt, was davon herrühren könnte, dass dem Pinen noch leicht geringe Mengen der Terpene $C_{10}H_{16}|\!=_2$ beigemengt bleiben. Es ist aber

Für die empirische Formel $C_{10}H_{16}$ ist das berechnete Dispersionsäquivalent 0.97, während $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 1.23$ gefunden wurde. Das Increment für die vorhandene Aethylenbindung wäre sonach hier 0.26, was wieder mit dem früher erwähnten Durchschnittswerth 0.23 gut übereinstimmt. Die Moleculardispersion würde mit Benutzung dieses letzteren Werthes für $C_{10}H_{16}|=$ zu 1.20 zu berechnen sein, was der Beobachtung sehr nahe kommt. Diese Beziehungen gelten, aus vorstehenden Gründen, nicht nur für die Temperatur von 23°.5, sondern, soweit die Beobachtungen reichen, auch für alle anderen Temperaturen.

Eine andere Fraction des Terebenthens, bei $B_0 = 748.9$ mm zwischen 155.8 und 156°.1 destillirend, ergab folgende physikalischen Constanten:

(Siehe Tabelle — Constanten — auf Seite 157.)

Die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Constanten unterscheiden sich nur sehr wenig von denen der vorher gehenden Tabelle. Hieraus ergiebt sich, dass die beiden Fractionen des untersuchten Terebenthens in ihrer chemischen Beschaffenheit nahezu identisch sind.

Namentlich characteristisch ist der Einfluss der Temperatur auf die Constanten. Die Aenderungen der Dichte und der Brechungsindices erscheinen in beiden Tabellen fast gleich. Das geringe Wachsthum der Variabilität der Brechungsindices mit der Temperatur bei abnehmender Wellenlänge bestätigt sich auch in der letzteren Tabelle bei Li, H_α und Na. Dass die Differenzen Δ bei Thalliumlicht nicht noch weiter zunehmen, sondern sogar etwas abnehmen ist wohl nur Versuchsfehlern zuzuschreiben. Das specifische Brechungsvermögen $\mathfrak{R}$ und das molekulare $\mathfrak{M}$ zeigt sich auch hier mit wachsender Temperatur schwach zunehmend und die Zunahmen sind wieder für die

---

selbstverständlich auch möglich, dass den Terpenen $C_{10}H_{16} =$ thatsächlich und auch im absolut reinen Zustande eine etwas höhere Molecularrefraction zukommt, als diese Formel verlangt, da bekanntlich nicht *lediglich* das Mehr oder Weniger vorhandener Aethylenbindungen auf den Werth der Molecularrefraction von Einfluss ist, sondern auch die sonstige Atomconfiguration eine wenn auch meist nur untergeordnete Wirkung ausübt. Wenn Hr. Wallach (Ann. Chem. Pharm. 252, 140 [1889] auf diesen Umstand besonders aufmerksam machen zu sollen glaubt, so möchte ich dazu bemerken, dass dies von mir selbst von jeher ausdrücklich betont worden ist, unter anderem: (Ann. Chem. Pharm. 200, 150 u. f. [1880], 235, 69 [1886], Zeitschr. physik. Chem. 1, 315 u. f. [1887] u. s. w.) Eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie kommt doch übrigens niemals und nirgendwo vor und kann natürlich auch nicht in Bezug auf die Molecularrefraction erwartet werden.

Temperatur t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindices n							
		K	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	H_δ
20	0.8606	—	—	—	—	—	—	—	—
20.7	0.8600	1.46119	1.46381	1.46434	1.46714	1.47027	1.47405	1.47978	1.48320
21.0	0.8598	—	1.46382	1.46429	1.46707	1.47032	—	—	—
54.0	0.8322	—	1.44886	1.44933	1.45205	1.45523	—	—	—
60.5	0.8269	—	1.44630	1.44676	1.44944	1.45293	—	—	—
$\Delta^{20}_{60.5}$	0.0337	$\Delta^{20.7}_{60.5}$	0.01751	0.01758	0.01770	0.01734	—	—	—
Δ_{1^0}	0.000832	—	0.000440	0.000442	0.000445	0.000436	—	—	—

t^0	$\mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_{H_\alpha}$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_{Tl}$	$\mathfrak{R}_{H_\gamma}$	$\mathfrak{R}_{Tl} - \mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
20.7	0.3207	0.3211	0.3227	0.3246	0.3302	0.0039	0.0091
21.0	0.3208	0 3211	0.3228	0.3247	—	0.0039	—
54.0	0.3222	0.3225	0.3242	0.3262	—	0.0040	—
60.5	0.3227	0.3230	0.3246	0.3268	—	0.0041	—
$\Delta^{20.7}_{60.5}$	0.0020	0.0019	0.0019	0.0022	—	0.0002	—

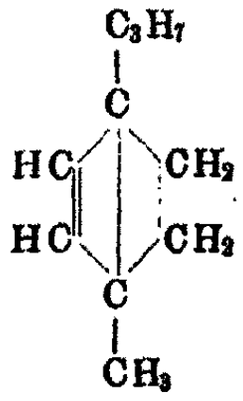
t^0	$\mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_{H_\alpha}$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{H_\gamma}$	$\mathfrak{M}_{Tl} - \mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
20.7	43.62	43.66	43.89	44.14	44.91	0.53	1.25
21.0	43.63	43.67	43.90	44.16	—	0.53	—
54.0	43.82	43.86	44.09	44.36	—	0.54	—
60.5	43.88	43.92	44.15	44.45	—	0.56	—
Berechnet für $C_{10}H_{16}$ (=:		43.13	43.54	—	—	—	1.20

verschiedenen Lichtarten annähernd gleich. Ebenso ergeben sich auch hier die Dispersionsconstanten von der Temperatur nicht oder nur sehr wenig abhängig.

Die wichtigsten Werthe, die Molecularrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ und die Moleculardispersionen $\mathfrak{M}_{Tl} - \mathfrak{M}_{Li}$ und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ sind in beiden Tabellen für correspondirende Temperaturen nahezu ganz identisch.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilte physikalische Untersuchung des Hauptbestandtheils des französischen Terpentinöls, welche meines Wissens in ähnlicher Vollständigkeit bisher noch nicht ausgeführt worden ist, finden meine früher [1]), auf Grund der Beobachtungen anderer Forscher, ausgesprochenen Anschauungen über die Bindungsvertheilung in dem Pinen ihre vollkommenste Bestätigung. Die Annahme, dass dieses Gebilde als ein Abkömmling des Bihydrocymols aufzufassen ist, in welchem eine innere, einen Doppelring schliessende Bindung (Parabindung) vorkommt, erhält eine weitere Stütze durch den neuerdings [2]) von mir geführten Nachweis der Constitution der Camphersäure und des Camphers, welche als Tetramethylenverbindungen aufzufassen sind. Hierdurch wird die Parabindung im Campher direct erwiesen und daher wohl auch für das nahe stehende Pinen sehr wahrscheinlich gemacht. Zugleich ist damit auch die a priori nicht unmögliche Annahme einer Metabindung beseitigt.

Aehnliche Anschauungen sind übrigens schon früher von Kanonnikoff und dann auch von Wallach geäussert werden. Kanonnikoff legte den s. g. Terpenen (Pinenen) das Schema

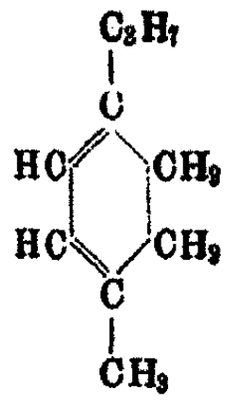


bei und er erkannte auch bereits, dass den s. g. Isoterpenen, denen er das Schema

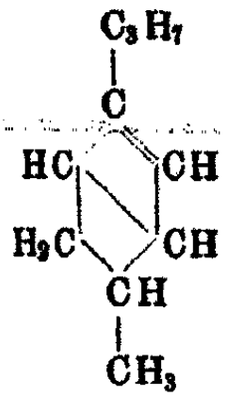
---

[1]) J. W. Brühl, Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge, I. Abhandlung, diese Berichte XXI, 174 (1888).

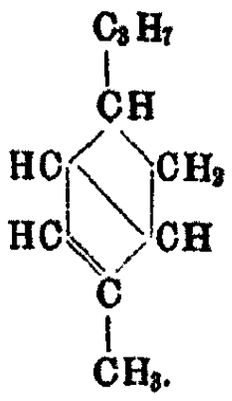
[2]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3373 (1891).



zuschrieb, zwei Aethylenbindungen zukommen [1]). Wallach [2]) hat für das Pinen anfänglich die Constitution



aufgestellt und neuerdings [3]) die Formel



Diese Auffassung der Structur des Pinens steht somit nicht nur mit allen bekannten chemischen Thatsachen, sondern auch mit dem

---

[1]) J. J. Kanonnikoff, Ueber das Lichtbrechungsvermögen organischer Körper. Monographie in russischer Sprache, Kasan 1884, Seite 192; Journ. pract. Chem. 32, 517 (1885). In denselben Abhandlungen, S. 182 resp. S. 511, finden sich auch schon für den Campher und das Borneol die s. g. Diagonalformeln, so dass die Priorität für diese zugleich auf die Terpene und auf ihre Abkömmlinge ausgedehnte Anschauungsweise unstreitig Kanonnikoff gebührt. J. Bredt, Ann. Chem. Pharm. 226, 261 (1884), hat eine solche Annahme nur bezüglich des Camphers gemacht. Hiernach ist meine Angabe, diese Berichte XXIV, 3399 (1891), betreffs des Antheils Bredt's an diesem Gegenstande zu ergänzen.

[2]) O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 239, 49 (1887).

[3]) O. Wallach, diese Berichte XXIV, 1539 (1891).

ganzen spectrometrischen Verhalten des hier discutirten Terebenthens (Linkspinens) in bester Uebereinstimmung.

Terecamphen.

In meiner ersten Abhandlung über die Terpene [1]) habe ich es als »*wahrscheinlich*« — niemals aber als sicher hingestellt, dass die Camphene keine Aethylenbindung enthalten und sich also in dieser Beziehung von allen anderen Terpenen unterscheiden. Diese »*Vermuthung*« glaubte ich sowohl auf Grund des chemischen, als auch namentlich des physikalischen Verhaltens der Camphene aussprechen zu dürfen. Unter den physikalischen Argumenten schienen mir insbesondere die auf das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des Camphens gegründeten von Wichtigkeit zu sein.

Die Messungen des Brechungs- und des Zerstreuungsvermögens des Camphens, auf welche ich mich stützte, rühren von Gladstone [2]) her. Dieselben sind nicht an dem homogenen Kohlenwasserstoff, sondern an Lösungen desselben in Alkohol ausgeführt worden. Es liegen vier derartiger Bestimmungen an zwei verschiedenen Präparaten in Lösungen verschiedener Concentration vor und alle diese Beobachtungen führen zu dem übereinstimmenden Resultate, dass sowohl die Refraction als auch die Dispersion des Camphens bedeutend geringer ist als die entsprechenden Constanten des Pinens. Nun sind bekanntlich jene optischen Constanten aus Lösungen nicht immer mit genügender Genauigkeit ableitbar und ich hatte mir daher gleich vorgenommen und dies auch, Seite 160, ausgesprochen, die Messungen an reinem geschmolzenem Camphen selbst zu controlliren. Bald darauf hat Hr. Wallach, anlässlich einer gegen mich gerichteten Polemik, solche Bestimmungen mitgetheilt und zwar zuerst an Camphen in geschmolzenem Zustande [3]) und später auch an Lösungen in Pinen [4]). Die erste derselben betrachtete er selbst, wegen der Unzulänglichkeit der ihm zu Gebote gestandenen instrumentellen Hülfsmittel und der Schwierigkeit der Bestimmung der Brechungsindices wie des specifischen Gewichts bei höheren Temperaturen für nicht genügend sicher, die späteren, an Lösungen angestellten Messungen hält er dagegen für entscheidend. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschliessen. Denn wenn die Resultate Gladstone's, die aus alkoholischen Lösungen abgeleitet wurden, unrichtig sein sollten, so liegt von vornherein keine Veranlassung vor die Ergebnisse Wallach's, die aus Lösungen in Pinen ermittelt wurden, als richtig anzunehmen.

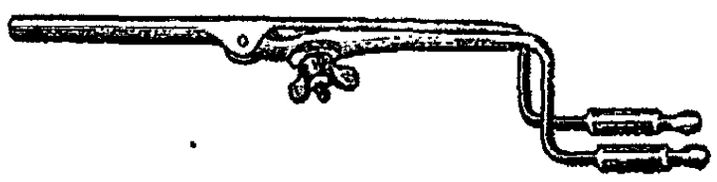
---

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 158 u. f. (1888).
[2]) J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 49, 614 (1886).
[3]) O. Wallach, Lieb. Ann. 245, 210 (1888).
[4]) O. Wallach, Lieb. Ann. 252, 136 (1889).

In Betracht der Wichtigkeit, welche einer einwandfreien Feststellung der physikalischen, insbesondere der optischen Eigenschaften der Camphene für die chemische Constitution dieser merkwürdigsten aller Terpene zukommt, habe ich es für angezeigt gehalten, mich durch eigene Versuche vom Thatbestande zu überzeugen. Ich habe mir daher zu diesem Zwecke die betreffenden Präparate mit möglichster Sorgfalt dargestellt und ferner eigens für die vorliegende Aufgabe einen Apparat construirt, welcher die optischen Constanten bei höheren Temperaturen leicht und sicher zu bestimmen gestattet. Es ist mir auch gelungen die übrigens nicht bedeutenden Schwierigkeiten, welche sich der genauen Bestimmung des specifischen Gewichts der Camphene bei höheren Temperaturen entgegen stellen, so vollständig zu überwinden, dass ich die weiter unten angeführten Zahlen für nicht minder sicher halten darf als die für flüssige Körper bei gewöhnlicher Temperatur zu erzielenden. Um das physikalische Verhalten der Camphene mit demjenigen des Pinens unter analogen Umständen vergleichen zu können und ebenso auch den Einfluss der Verschiedenheit der Präparate festzustellen, sind die im vorstehenden angeführten Messungen an den beiden Fractionen des Terebenthens auch bei ähnlichen Temperaturen ausgeführt worden wie die Bestimmungen der Camphene.

Zur Messung der Brechungsindices bediente ich mich desselben Instruments, welches auch für das Terebenthen gedient hatte, nämlich eines von mir sorgfältigst geprüften Pulfrich'schen Totalreflectometers. Zur Erzielung höherer Temperaturen und zur Constanthaltung derselben benutzte ich den bereits vor einiger Zeit von mir beschriebenen Apparat [1]), welcher sich seither auch in anderen Fällen bewährt hat.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts bediente ich mich eines enghalsigen Flaschenpyknometers, welches bei 20° 12.8297 g Wasser fasste. Das Fläschchen wurde nahezu bis zur Marke in ein grosses, geheiztes Wasserbad eingesenkt und mittelst der in nebenstehender Skizze



dargestellten Klammer festgehalten. Das Wasserbad war mit einer Metallplatte bedeckt, in welcher sich eine kleine Oeffnung für das in fünftel Grade getheilte Thermometer und unmittelbar daneben eine grössere für das Maassfläschchen befand. Diese letztere Oeffnung wurde durch zwei halbkreisförmige Metallscheiben bedeckt, die in der

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 286 (1891).

Mitte so weit ausgeschnitten waren, um gerade den Hals des Pyknometers hindurchzulassen. Um die Erstarrung des Camphens im Halse des Pyknometers zu verhindern, wurde die Klammer von Zeit zu Zeit durch eine kleine Lampe leicht angewärmt. Das Wasserbad wurde unter Umrühren auf einige Grade über die gewünschte Beobachtungstemperatur gebracht, dann das Pyknometer eingetaucht und das Ganze langsam erkalten lassen. Wie genau man auf diese Weise auch bei höheren Temperaturen das specifische Gewicht geschmolzener und wie die Camphene sehr leicht erstarrender Körper feststellen kann, zeigen die nachstehenden geringen Differenzen bei wiederholten Gewichtsbestimmungen.

t°	Terecamphen		t°	Bornecamphen
54.0	10.8311 g	1. Bestimmung	58.6	10.7792 g
54.0	10.8318 g	2. »	58.6	10.7789 g
54.0	10.83145 g	Mittel	58.6	10.77905 g
63.4	10.7372 g	1. Bestimmung	68.7	10.6737 g
63.4	10.7369 g	2. »	68.7	10.6748 g
63.4	10.73705 g	Mittel	68.7	10.67425 g

Die aus diesen Zahlen abzuleitende Dichte der Camphene ist also in den vier ersten Decimalen sicher und auch noch die fünfte ist nicht ohne Bedeutung.

Das zur Untersuchung benutzte Terecamphen destillirte zwischen 158.5 bis 159.°5 (F. i. D.), es schmolz bei 51 bis 52° und erstarrte scharf bei 50°. Bei raschem Abkühlen grösserer Mengen erstarrt dieser Körper zu einer vollkommen durchsichtigen, glasigen Masse, die beim Anwärmen plötzlich krystallinisch und undurchsichtig wird. Die folgenden Constanten wurden für das Terecamphen bestimmt:

Temper. t°	Dichte d_4^t	Brechungsindices n Li	H_α [1])	Na	Tl
54.0	0.84224	1.45200	1.45246	1.45514	1.45826
63.4	0.83473	—	—	—	—
63.7	0.83449 [2])	1.44775	1,44820	1.45085	1.45377
$\Delta_{63.7}^{54.0}$	0.00775	0.00425	0.00426	0.00429	0.00449
$\Delta_{1°}$	0.000799	0.000438	0.000439	0.000442	0.000463

[1]) Aus den Brechungsindices für Li und Na mittelst Cauchy's Formel interpolirt.

[2]) Aus den Beobachtungen für 54.0 und 63°.4 extrapolirt.

t^0	$\mathfrak{N}_{Li}$	$\mathfrak{N}_{H\alpha}$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_{Tl}$	$\mathfrak{N}_{Tl}-\mathfrak{N}_{Li}$
54.0	0.3203	0.3206	0.3222	0.3241	0.0038
63.7	0.3206	0.3209	0.3226	0.3244	0.0038
$\Delta^{54.0}_{63.7}$	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003	0.0000

t^0	$\mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_{H\alpha}$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{Tl}-\mathfrak{M}_{Li}$
54.0	43.56	43.60	43.82	44.08	0.52
63.7	43.61	43.65	43.87	44.12	0.51
Berechnet für $C_{10}H_{16}$ |= :	43.13		43.54.		

Vergleicht man diese Constanten mit denjenigen des Terebenthens, so ergiebt sich Folgendes. Bei correspondirenden Temperaturen, zum Beispiel bei circa 54° oder um 60°, ist übereinstimmend die Dichte des Terecamphens die grössere, um etwa eine Einheit der zweiten Decimale, also in nicht unbeträchtlichem Maasse. Auch die Brechungsindices sind höher bei dem Camphen, jedoch nur um ungefähr drei Einheiten der dritten Decimale. Die Veränderlichkeit dieser Constanten mit der Temperatur, und zwar die Werthe für 1° (Δ_{1°), sind bei beiden Körpern annähernd gleich. Diese Werthe sind in den beiden Fällen nicht aus einem gleich grossen Temperaturintervall abgeleitet, daher auch nicht strenge, sondern nur approximativ vergleichbar. Das specifische Brechungsvermögen $\mathfrak{N}$ ist bei dem Camphen für alle Wellenlängen übereinstimmend um 0.0018 bis 0.0020 kleiner als bei gleicher Temperatur beim Terebenthen. Die Dispersionsconstante $\mathfrak{N}_{Tl}-\mathfrak{N}_{Li}$ ist dementsprechend für beide Körper dieselbe und sie ist in beiden Fällen von der Temperatur unabhängig. Die Refractionsconstante $\mathfrak{N}$ ändert sich mit der Temperatur beim Camphen in annähernd dem nämlichen Maasse wie bei der zuerst angeführten Fraction des Terebenthens, und zwar wächst diese Constante etwas mit steigender Temperatur, um ungefähr 0.0003 für 1°. Die Molecularefraction ist, wie aus Vorstehendem von selbst hervorgeht, bei dem Camphen und Terebenthen nur wenig verschieden und zwar für alle Lichtarten etwas kleiner beim Camphen. Bei ca. 54° beträgt der Unterschied 0.25 bis 0.27. Die Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ wie $\mathfrak{M}_{Na}$ ergiebt also unzweifelhaft die Anwesenheit einer Aethylenbindung im Terecamphen wie im Terebenthen und zwar ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung beim Camphen eine noch bessere. Wie sich bei dem Terebenthen (1. und 2. Fraction) zeigte, bewirkt ein Wachsthum der Temperatur um ca. 40° eine Zunahme der Molecularrefractionswerthe um etwa 0.20—0.30. Nehmen wir das Mittel 0.25 auch für das Camphen an, was nach dem Obigen zulässig ist, so wird die Mole-

cularrefraction des Camphens bei 20° mit einem Fehler von wenigen Einheiten in der zweiten Decimale bestimmbar, und sie ergiebt sich dann:

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$
43.40	43.62

während die Rechnung für $C_{10}H_{16}$ |= verlangt:

43.13	43.54
Die Differenzen + 0.27	+ 0.08 sind verschwindend

klein.

Zu demselben Resultate führt auch die Moleculardispersion. Beim Terebenthen ergab die Constante $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ ebenfalls die Anwesenheit einer Aethylenbindung. Da nun der Werth $\mathfrak{M}_H - \mathfrak{M}_{Li}$ bei Camphen und Terebenthen identisch gefunden wurde, so wird dasselbe jedenfalls auch für den Werth $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$, welcher beim Camphen nicht direct gemessen wurde, sehr annähernd stattfinden. Auch die Moleculardispersion des Terecamphens bestätigt sonach die Saturationsformel $C_{10}H_{16}$ |=.

Bornecamphen.

Der Schmelzpunkt des Präparates lag bei 53.5—54°, der Erstarrungspunkt bei 53—52°.5. Ungleich dem Terecamphen erstarrt das geschmolzene Bornecamphen beim raschen Abkühlen niemals amorph, sondern immer sofort krystallinisch. Es ist spröde, krümelt, zwischen den Fingern gepresst, während das Terecamphen weich und plastisch ist. Auch der Geruch ist ein anderer, beim Terecamphen ähnlich, aber schwächer wie beim Terebenthen, beim Bornecamphen entfernt an Borneol erinnernd und zugleich fruchtartig, an Himbeeren erinnernd. Noch sei erwähnt, dass beide Camphene gegen den Luftsauerstoff viel weniger empfindlich sind als das Terebenthen, welches sich bekanntlich, namentlich bei höherer Temperatur, an der Luft sehr rasch oxydirt. Man kann das durch die rapide Aenderung, welche die Lichtbrechung des während der Beobachtung im Totalreflectometer auf eine höhere Temperatur erhitzten Terebenthens zeigt, ganz auffällig nachweisen. Das Terecamphen wurde zur Vergleichung circa 8 Stunden im Totalreflectometer auf 54° erhitzt, ohne dass hierdurch eine bemerkbare Aenderung in der Ablenkung des Lichtes eintrat. Selbst längeres Erhitzen auf ungefähr 70° ist ohne merkliche Einwirkung. Aehnlich verhält sich auch das Bornecamphen. Beide Camphene erscheinen also auch durch dieses Verhalten als beträchtlich stabilere Verbindungen als die Pinene.

Das Bornecamphen lieferte bei der physikalischen Untersuchung folgende Resultate.

Temper. t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindices n Li	H α [1]	Na	Tl
58.6	0.83808	1.44983	1.45031	1.45314	1.45611
68.7	0.82973	1.44535	1.44579	1.44842	1.45143
$\Delta^{58.6}_{68.7}$	0.00835	0.00448	0.00452	0.00472	0.00468
Δ_{1^0}	0.000827	0.000444	0.000448	0.000467	0.000463

t^0	$\mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_{H\alpha}$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_{Tl}$	$\mathfrak{R}_{Li}-\mathfrak{R}_{Tl}$
58.6	0.3205	0.3208	0.3226	0.3244	0.0039
68.7	0.3210	0.3213	0.3229	0.3248	0.0038
$\Delta^{58.6}_{68.7}$	0.0005	0.0005	0.0003	0.0004	0.0001
t^0	$\mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_{H\alpha}$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{Tl}-\mathfrak{M}_{Li}$
58.6	43.59	43.63	43.87	44.12	0.53
68,7	43.65	43.69	43.91	44.17	0.52
Berechnet für $C_{10}H_{16}\mid\!=$:		43.13	43.54		

Stellen wir zunächst fest, dass die Aenderungen der Dichte und der Brechungsindices mit der Temperatur bei beiden Camphenen nahezu die gleichen sind, so können wir weiter mittelst der Differenzen Δ_{1^0} constatiren, dass sowohl die Dichte der beiden Camphene, als auch ihre Brechungsindices für ein und dieselbe Temperatur sehr nahe übereinstimmen. Hieraus ergiebt sich unmittelbar, dass auch alle übrigen Constanten bei gleicher Temperatur für beide Camphene nahezu ganz zusammenfallen, wie es auch in der That die Tabelle zeigt. Also auch im Bornecamphen wird die Gegenwart einer Aethylenbindung sowohl durch die Molecularrefractionswerthe, als auch durch die Moleculardispersion auf das bestimmteste nachgewiesen. Beide Körper sind demnach mit dem Terebenthen sicher nicht sättigungsisomer, sondern nur stellungsisomer. Die Molecularrefractionen der Camphene sind nur um etwa 0.25 bis 0.27 kleiner als die entsprechenden Werthe des Terebenthens, ein Unterschied, der noch ganz innerhalb der Fehlerquellen liegt und in Bezug auf das Mehr oder Weniger der vorhandenen Aethylenbindungen, also für die abgeleitete Saturationsformel $C_{10}H_{16}\mid\!=$, ohne jede Bedeutung ist. Die nahezu absolute Uebereinstimmung der Molecularrrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ bei beiden Camphenen, für gleiche Temperatur höchstens Differenzen von 0.01 bis 0.02 erreichend, deutet allerdings darauf hin, dass die zwischen diesen Verbindungen einerseits und dem Terebenthen andererseits gefundenen Abweichungen von 0.25 bis 0.27 in der Molecularrefraction thatsächlich nicht von Versuchsfehlern herrühren, sondern in Wirklich-

[1]) Aus den Beobachtungen für Li und Na mittelst Cauchy's Formel interpolirt.

keit bestehen. Diese geringen Abweichungen werden daher wohl dem Einfluss der verschiedenartigen Gruppirung der Atome in den Camphenen einerseits und in dem Terebenthen andererseits zuzuschreiben sein. Die Moleculardispersionen sind in allen drei Körpern kaum merklich verschieden.

Hiernach sind die vorher erwähnten Beobachtungen Wallach's als richtig anzuerkennen. Die Bestimmungen Gladstone's sind dagegen als weniger genau zu bezeichnen. Unterschiede von dem Grade, wie sie Gladstone zwischen dem Pinen und den Camphenen in Bezug auf die Molecularrefraction und auch in Bezug auf die Moleculardispersion gefunden haben will, existiren thatsächlich nicht.

Durch die Molecularrefractionen für zwei Lichtarten und ebenso durch die Moleculardispersion ist es also zweifellos nachgewiesen, dass die Camphene, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht, eine und zwar nur eine Aethylenbindung enthalten, dass diese Körper demnach bicyclische Systeme darstellen.

Dagegen kann ich der Ansicht Wallach's [1]) nicht beitreten, dass dieses Resultat bereits aus dem chemischen Verhalten der Camphene mit Bestimmtheit hervorgehe. Die Camphene bilden freilich mit Salzsäure Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}.HCl$, deren Stabilität aber verhältnissmässig gering ist, so dass das Vorliegen von Molecularverbindungen nicht von vornherein ausgeschlossen war. Es giebt bekanntlich Molecularverbindungen genug, die sogar recht beständig sind. Wenn Wallach die Thatsache, dass das Bornylchlorid, $C_{10}H_{16}.HCl$, welches möglicher Weise mit Camphenhydrochlorid identisch ist, aus Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, und Phosphorchlorid entsteht, für ein entscheidendes Argument zu Gunsten der atomistischen Auffassung der Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl = C_{10}H_{17}Cl$ hält, so kann auch dieses Argument nicht als einwandfrei gelten, denn es bildet sich bei jener Reaction Salzsäure, welche sich sehr wohl in statu nascendi an das unter Wasserabspaltung entstehende Camphen anlagern und die Molecularverbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ liefern könnte. Die Thatsache, dass ungesättigte Körper, wie Phellandren, Terpinen, Carvol, Carvoxim etc. sich mit Halogenwasserstoff garnicht oder nicht in dem ihrem Sättigungsgrade entsprechenden Maasse vereinigen, zeigt doch deutlich, dass die Additionsfähigkeit gegenüber Halogenwasserstoff keineswegs ein immer hinreichendes Kriterium des Saturationszustandes eines Körpers ist. Ebensowenig ist bekanntlich die Additionsfähigkeit gegenüber Brom ein untrügliches Diagnosticum. Ausser den eben genannten Körpern, welche sich gegen Brom ähnlich wie gegen Halogenwasserstoff verhalten, ist gerade das Camphen dafür ein classischer Zeuge. Denn es addirt, wie Wallach selbst gezeigt hat, kein Brom, sondern giebt damit ein Substitutionsderivat.

---

[1]) O. Wallach, Lieb. Ann. 245, 209 (1888), 252. 140 (1889).

Die Gegenwart einer und nur einer Aethylenbindung in den Camphenen halte ich nach alledem durch das chemische Verhalten dieser Körper nicht mit Bestimmtheit erwiesen, sondern erst durch die spectrometrische Untersuchung.

Ich möchte mich aber hier ausdrücklich dagegen verwahren, dass Hrn. Wallach's[1]) Beschuldigung, ich hielte nicht nur in besonderen Fällen die chemische Untersuchungsmethode bezüglich der Constitutionsfragen in der Terpengruppe als nicht immer sicher entscheidend, sondern ich bezeichnete die chemische Methode im Allgemeinen für weniger wichtig als die physikalische, oder für »minderwerthig«, meiner Ansicht entspreche. Ich bestreite es entschieden jemals eine derartige Ungeheuerlichkeit geäussert zu haben.

Den mir von Hrn. Wallach[2]) in den Mund gelegten Satz, dass die Structurverhältnisse der Terpene *»aus den chemischen Thatsachen abzuleiten als geradezu unmöglich bezeichnet werden muss«* habe ich in dieser Form nie ausgesprochen. Der Satz lautet vielmehr wörtlich »*Diese*« (nämlich die Structurverhältnisse der Terpene) »*aus den chemischen Thatsachen* allein *abzuleiten, dürfte wohl hier geradezu als unmöglich bezeichnet werden.*« Jeder wird anerkennen, dass der Sinn dieser Ausdrucksweise ein ganz wesentlich anderer ist als derjenige des um das Wort »allein« gekürzten Wallach'schen Citates. Und dies wird um so zweifelloser, wenn man diesen Satz nicht aus dem Zusammenhange herausreisst, sondern auch die ihn erläuternden vorausgehenden und folgenden Sätze mit berücksichtigt, welche lauten: »*Durch das vorstehende ist es nun wohl auch zur Genüge nachgewiesen, wie werthvoll, ja wie nothwendig nicht nur das Studium der chemischen Eigenschaften, sondern auch dasjenige der physikalischen Beziehungen der Terpene zur Aufklärung ihrer Structurverhältnisse ist. Diese aus den chemischen Thatsachen allein abzuleiten, dürfte wohl hier geradezu als unmöglich bezeichnet werden. Man ist ja vielfach nicht einmal im Stande den Sättigungszustand der Verbindungen aus ihren chemischen Reactionen mit Bestimmtheit festzustellen, d. h. anzugeben, ob und wie viele Aet hylengruppen in der Molekel vorhanden sind.*« Folgen die vorher genannten Beispiele, Phellandren, Terpinen u. s. w., dann einige Zeilen weiter: »*Zur Entscheidung der Frage, ob und wie viele Aethylengruppen in einem Terpen oder Abkömmling desselben vorkommen, ist aber die Bestimmung der Molecularrefraction ein zuverlässiges Hülfsmittel, immer werthvoll zur Controlle der auf chemische Thatsachen gestützten Annahmen, häufig aber das einzige Mittel zur Lösung der genannten Aufgabe.*«

---

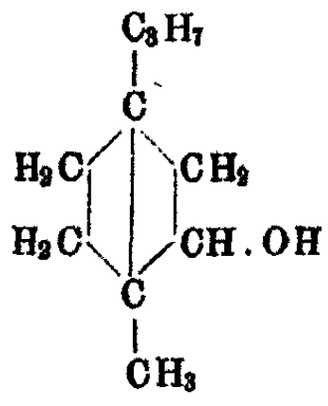
[1]) O. Wallach, Lieb. Ann. 245, 212 (1888).
[2]) O. Wallach, loc. cit., S. 201.

In diesen Sätzen, welche meine I. Mittheilung über die Terpene[1]) beschliessen, ist meine Auffassung über die Benutzbarkeit der Molecularrefraction für Constitutionsbestimmungen deutlich genug ausgedrückt. Ich brauche heut, nach vier an neuen Entdeckungen in dem Gebiete der Terpene reichen Jahren, kein Wort von dem oben angeführten zurück zu nehmen. Die jetzt in der Terpengruppe ganz allgemein gewordene und erfreulicher Weise auch von Hrn. Wallach nicht verschmähte Anwendung der optischen Untersuchungsmethode hat den Beweis geliefert, dass meine Empfehlung dieser Methode in eben jener, von Hrn. Wallach so heftig kritisirten Abhandlung bei den Fachgenossen nicht fruchtlos geblieben ist. Von einer Herabsetzung des chemischen Untersuchungsverfahrens und der Wallach'schen Verdienste, welche niemand rückhaltloser als ich anerkannt, wird der Unbefangene in keiner meiner Arbeiten auch nur die Spur entdecken und wenn es Hrn. Wallach dennoch gelungen ist, so beruht dies offenbar auf einem vollkommenen Missverständnis.

Was nun die Constitution der Camphene anbelangt, so darf man diese Frage zunächst in Bezug auf das Bornecamphen jetzt als mit grosser Wahrscheinlichkeit gelöst betrachten.

Nachdem durch meine neulich mitgetheilten Versuche[2]) die Structur des Camphers und seines Alkohols, des Borneols, sowohl auf chemischem wie auf physikalischem Wege als mit Wahrscheinlichkeit festgestellt betrachtet werden darf und nachdem es nun zweifellos ist, dass das Bornecamphen ein bicyclisches System mit einer Aethylenbindung darstellt, ergiebt sich seine chemische Constitution ohne weiteres.

Aus dem Borneol



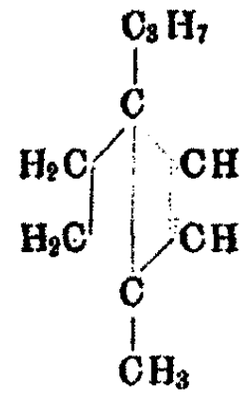
entsteht das Camphen direct oder durch Vermittlung des Bornylchlorids unter Wasserabspaltung. Da hierbei eine, im Borneol nicht vorhandene, Aethylenbindung gebildet wird, so treten OH und H in Orthostellung heraus. Da zur Annahme einer Atomumlagerung hier

---

[1]) Diese Berichte XXI, 178 (1888).

[2]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3373 und 3701 (1891).

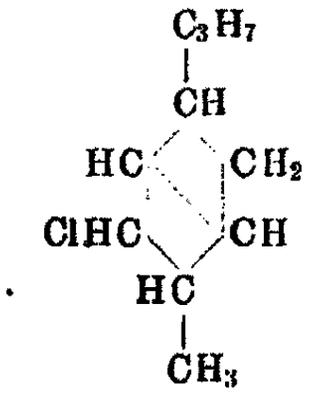
nicht die geringste Veranlassung vorliegt, so ergiebt sich aus dem erwähnten die Constitution



für das Bornecamphen.

Es ist dies dieselbe Formel, welche bereits früher von Wallach [1]) als möglich hingestellt wurde. Als experimentell erwiesen betrachtete sie indessen Wallach selbst bis dahin nicht, da die Constitution des Camphers, der Muttersubstanz des Camphens, nicht zuverlässig begründet war. In diesem Sinne hat sich der genannte Forscher auch noch gelegentlich seines vor der Gesellschaft gehaltenen Vortrages »über Terpene und Campher« [2]) ausgesprochen. Nunmehr darf aber sowohl die Constitution des Camphers und Borneols als auch diejenige des Bornecamphens als experimentell beglaubigt bezeichnet werden. Man wird die für diese Körper chemisch und physikalisch begründeten Structurformeln so lange als richtig betrachten dürfen, bis neue Thatsachen, die etwa unsere Anschauungen über die Natur des Camphers in ganz andere Bahnen lenken, bekannt werden.

Eine andere Frage ist es nun, ob das Bornecamphen mit dem Terecamphen identisch ist. Wallach nimmt dies an und unmöglich ist es freilich nicht, dass aus dem Terebenthenhydrochlorid



durch Entziehung von Salzsäure ein Kohlenwasserstoff von der obigen Structur des Bornecamphens entsteht, indessen ist dann, wie auch

[1]) O. Wallach, Lieb. Ann. 230, 269 (1885).
[2]) Derselbe, diese Berichte XXIV, 1555 (1891).

Wallach bemerkt, die Annahme einer Atomumlagerung unumgänglich. So viel geht nun aber aus dem Vorstehenden sicher hervor, dass Terecamphen und Bornecamphen nicht sättigungsisomer sind, sondern höchstens stellungsisomer. Ob aber überhaupt Isomerie stattfindet oder Identität, lässt sich nach den gegenwärtigen Beobachtungen nicht mit Bestimmtheit feststellen.

Im chemischen Verhalten ist bisher zwischen den beiden Camphenen kein Unterschied wahrgenommen worden. Im physikalischen Verhalten findet zum Theil ebenfalls eine sehr nahe Uebereinstimmung statt, zum Theil aber auch eine merkliche Verschiedenheit. Die Dichte beider Camphene ist wie gesagt nahezu identisch, ebenso ihre Brechungsindices für alle benutzten Lichtarten und daher auch alle übrigen optischen Constanten. Dagegen sind die Schmelz- und Erstarrungspunkte nach meinen Beobachtungen um circa je 3° verschieden; abweichend ist ferner der Geruch, die Aggregatform, in welcher sie erstarren (amorph oder krystallinisch) und auch der Cohäsionszustand (Sprödigkeit oder Plasticität.) Dass diese Abweichungen auf einer ungleichen Reinheit der Präparate beruhen, ist nicht wahrscheinlich, denn sonst könnten die specifischen Gewichte und die Brechungsindices, diese sehr empfindlichen Constanten, nicht so nahe gleich sein.

Um ein weiteres Kriterium zu gewinnen, habe ich die zu meinen Untersuchungen benutzten Präparate Herrn Prof. Stohmann in Leipzig übersandt und derselbe hatte die grosse Güte die Verbrennungswärme der Substanzen zu bestimmen. Hr. Stohmann theilt mir hierüber das folgende mit:

	Mol.-Verbr.-Wärme bei const. Druck Cal.	
»Terecamphen	1466.7	(Mittel aus 3 Bestimmungen)
Bornecamphen	1470.3	» » »

Beide scheinen demnach nicht identisch zu sein. Die Verschiedenheit gab sich auch in der Art des Verlaufs der Verbrennung zu erkennen. Während Terecamphen unter gewöhnlichen Bedingungen ganz normal und glatt verbrannte, fand beim Bornecamphen unter den gleichen Umständen eine starke Russbildung statt, welche dann durch besonderen Kunstgriff verhindert werden musste.«

Die immerhin und auch in den Verbrennungswärmen relativ geringen Unterschiede im physikalischen Verhalten der beiden Camphene machen es nicht gerade wahrscheinlich, dass dieselben structurisomer sind. Wohl aber liegt der Gedanke einer Stereoisomerie nahe, der hier um so mehr in Betracht kommen kann, als das Camphen nach der obigen Constitutionsformel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome

enthält. In der That sind denn auch schon bisher drei optisch verschiedene Bornecamphene bekannt und ebenso leiten sich von den Pinenen ein rechtsdrehendes, ein linksdrehendes und ein inactives Camphen ab.

Hr. Stohmann hat auf meine Bitte auch die Verbrennungswärme des von mir untersuchten Linkspinens (Terebenthens) bestimmt und wie er mir mitzutheilen die Freundlichkeit hatte den Werth 1480.4 Cal. für constanten Druck gefunden. Diese Zahl weicht von derjenigen der Camphene um 10.1 bis 13.7 Cal. ab, während diese letzteren unter einander nur um 3.6 Cal. differiren. Die Verbrennungswärme führt demnach zu demselben Ergebniss wie die Dichte und die optischen Constanten, dass nämlich das Terecamphen und das Bornecamphen einander viel näher stehen als dem Terebenthen, wie es auch durch den anderen Aggregatzustand des letzteren Körpers evident ist. Die Camphene sind mit dem Terebenthen sicher structurisomer und zwar, wie es die vorhererwähnten Thatsachen und Structurformeln ergeben, stellungsisomer. Es ist von Interesse, dass eine derartige Stellungsisomerie einen so beträchtlichen Unterschied in den Verbrennungswärmen hervorbringen kann.

Cymol aus Cuminöl.

Es wurden zwei Fractionen des, wie in der vorigen Abhandlung beschrieben, gereinigten Cymols aus dem Oel von Cuminum Cyminum untersucht. Die erste, bei einem Druck $B_0 = 752$ mm zwischen 174.5 bis 175.02 übergegangene Hauptfraction ergab folgende Zahlen:

Dichte	Brechungsindices n bei 23.8°.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
0.8557	1.47529	1.47866	1.47925	1.48303
$d_4^{23.8}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
0.8527	1.48713	1.49222	1.50017	1.50508

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3327	0.3349	0.3450	0.0123	44.58	44.88	46.23	1.65
	Berechnet für $C_{10}H_{14}$ = 3:			44.60	44.84	—	1.58

Mittelst des Totalreflectometers waren bei derselben Temperatur die folgenden Brechungsindices beobachtet worden:

Li	Na	Tl
1.47860	1.48292	1.48706

welche mit den obigen in maximo um eine Einheit der vierten Decimale differiren.

Die beobachteten Molekularrefractionen stimmen, wie man sieht, mit den berechneten ausgezeichnet überein, und auch die Molekulardispersion zeigt, namentlich in Anbetracht der Unstetigkeit des Dispersionsäquivalents der Aethylenbindung, eine genügende Uebereinstimmung.

Die zweite, bei B_0 752 mm zwischen 175.2 bis 175.°9 übergegangene Hauptfraction des Cymols ergab die folgenden Werthe:

Dichte	Brechungsindices n bei 22.6°.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
0.8551	1.47676	1.48026	1.48091	1.48466
$d_4^{22.6}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
0.8530	1.48885	1.49409	1.50207	1.50696

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3336	0.3358	0.3464	0.0128	44.70	45.00	46.41	1.71
		Berechnet für $C_{10}H_{14}\equiv_3$:		44.60	44.84	—	1.58

Das Totalreflectometer ergab bei derselben Temperatur die Brechungsindices:

Li	Na	Tl
1.48018	1.48465	1.48888

die mit den obigen bis auf einige Einheiten der fünften Decimale übereinstimmen.

Die Dichte, die Brechungsindices und die übrigen optischen Constanten stimmen mit den entsprechenden Werthen der vorigen Fraction sehr nahe überein. Die Dispersion ist etwas stärker.

Cymol aus Campher.

Das zwischen 175—176° aufgefangene Destillat ergab nachstehende Resultate:

Dichte	Brechungsindices bei 24°.5.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
0.8569	1.47953	1.48309	1.48379	1.48773
$d_4^{24.5}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
0.8533	1.49218	1.49773	1.50630	1.51168

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3352	0.3375	0.3484	0.0132	44.91	45.22	46.68	1.77
		Berechnet für $C_{10}H_{14}\equiv_3$:		44.60	44.84	—	1.58

Die Dichte, die Brechungsindices, ebenso das Brechungs- und das Zerstreuungsvermögen sind bei diesem Präparate merklich grösser als bei den beiden vorigen. Immerhin ist auch hier die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Molekularrefractionen noch eine vollkommen genügende. Die Molekulardispersion zeigt von allen Constanten dieser drei Präparate die beträchtlichsten Schwankungen, wie es bei dieser sehr empfindlichen physikalischen Constante nicht anders zu erwarten war. In allen Fällen ist die gefundene Molekulardispersion etwas höher als die (wie gesagt nur näherungsweise anwendbare) Rechnung für $C_{10}H_{14}|^{=}_{3}$ verlangt. Bei dem letzten Präparate ist der beobachtete Werth am grössten und der Ueberschuss desselben über den ohne Berücksichtigung der Aethylenbindungen genau berechenbaren Werth für die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ stimmt nahe überein mit demjenigen Dispersionszuwachs, welcher früher schon für die meisten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe gefunden wurde [1]).

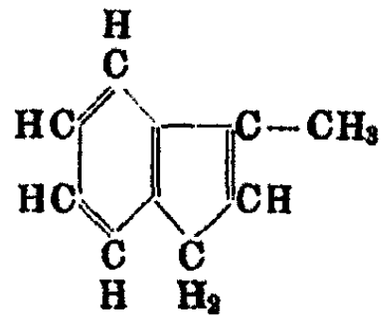
γ-Methylinden.

Das von Hrn. W. Roser erhaltene, bei 205 bis 206° destillirende Präparat ergab die folgenden Constanten:

Dichte	Brechungsindices n bei 27°.				
d_4^{27}	Li	H_α	Na	H_β	H_γ
0.9682	1.55212	1.55319	1.55907	1.57460	1.58865

$\mathfrak{N}_\alpha$	N_{Na}	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3306	0.3335	0.3479	0.0173	42.98	43.36	45.23	2.25
		Berechnet für $C_{10}H_{10}|^{=}_{4}$:		42.02	42.35	—	1.67

Dem γ-Methylinden kommt die Constitutionsformel



zu. Es ist demnach in diesem Körper ein äthylenisch gebundenes Kohlenstoffatom direct mit dem Benzolkern verkettet, wie in dem Styrol, den Cinnamylderivaten, dem Naphtalin u. s. w. Durch eine derartige Atomconfiguration findet, wie an zahlreichen Beispielen fest-

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 183 (1891).

gestellt worden ist, immer ein sehr beträchtliches Anwachsen der Dispersion und damit auch eine Erhöhung der Refraction statt[1]). Demselben Umstande begegnen wir auch im vorliegenden Falle. Die Molekulardispersion ist bedeutend höher als die *näherungsweise* anwendbare Rechnung für die Formel $C_{10}H_{10}|^{=}_{4}$ ergiebt. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes darf der Grad der Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und Rechnung in Bezug auf die Molekularrefraction als ein genügender bezeichnet werden. Sowohl der Zahlenwert der Constante $\mathfrak{M}_\alpha$ als derjenige von $\mathfrak{M}_{Na}$ bestätigen in unzweideutiger Weise, und soweit dies mit Berücksichtigung der erwähnten Atomgruppirung erwartet werden kann, die vorstehende Constitutionsformel des γ-Methylindens.

Heidelberg, im December 1891.

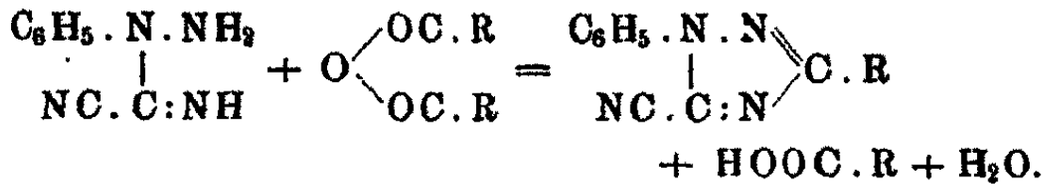
---

21. J. A. Bladin: Ueber Phenyläthyl-, Phenylpropyl- und Phenylisopropyltriazolverbindungen.

(Eingeg. am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe früher die Phenylmethyltriazolverbindungen beschrieben[2]) und berichte im Folgenden über drei mit diesen homologe Reihen von Triazolverbindungen.

In gleicher Weise wie Essigsäureanhydrid[3]) und Propionsäureanhydrid[4]) wirken Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid auf Dicyanphenylhydrazin nach der Gleichung:



(R = ein aliphatisches Alkohol-Radical.)

---

[1]) Man vergleiche diesbezüglich Zeitschr. physik. Chem. 7, 155 u. f. und 185 u. f. (1891).

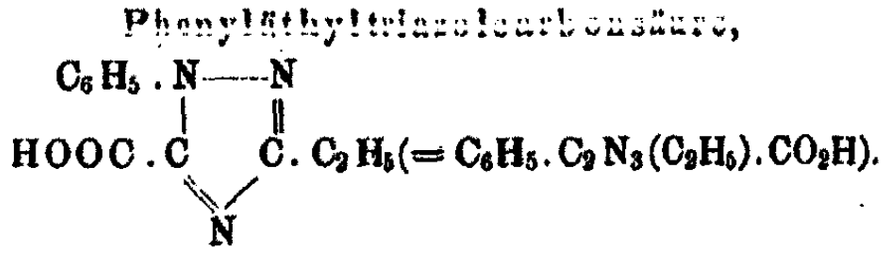
[2]) Diese Berichte XVIII, 1544 u. XIX, 2598.

[3]) Ich habe früher auch gezeigt (diese Berichte XIX, 2599), dass das Phenylmethylcyantriazol überraschend leicht durch Einwirkung der Brenztraubensäure auf das Dicyanphenylhydrazin gebildet wird. Ueber einige andere Bildungsarten dieser Verbindung werde ich in den folgenden Mittheilungen berichten.

[4]) Diese Berichte XVIII, 1548.

1. Phenyläthyltriazolverbindungen.

Phenyläthyltriazolcarbonsäure,



Weil das Nitril dieser Säure[1]) seines niedrigen Schmelzpunktes (37.5 — 38° C.) wegen schwierig zu reinigen ist, besonders da dasselbe mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, wurde für die Darstellung dieser Säure das Rohproduct direct verwendet. Es wurde in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit etwas überschüssiger Kalilauge versetzt und in offener Schale gekocht, bis die Ammoniakentwickelung aufgehört hatte und der Alkohol verdunstet war. Je nachdem der Alkohol abdampfte, wurde Wasser zugesetzt. Aus der nun stark braun gefärbten, nicht zu concentrirten Lösung werden durch tropfenweises Versetzen mit Salzsäure die farbigen Substanzen abgeschieden und nach weiterem Eindampfen das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt. Ein Ueberschuss an Salzsäure ist zu vermeiden, weil sich die ausgeschiedene Säure sonst wieder zum Theil auflöst. Auf diese Weise wird die Phenyläthyltriazolcarbonsäure als ein gelbes Oel erhalten, welches leicht, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, erstarrt. Hält man sich genau an die soeben gegebene Vorschrift, so ist die Ausbeute an der Carbonsäure sehr gut. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Bei 100° C. getrocknete Substanz wurde analysirt.

		Berechnet	Gefunden
C_{11}	132	60.8	60.5 pCt.
H_{11}	11	5.1	5.7 »
N_3	42	19.4	19.7 »
O_2	32	14.7	— »
	217	100.0	

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in Benzol und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Krystallen, leicht löslich in Alkohol, woraus sie in grossen, wohlausgebildeten Krystallen krystallisirt, in Wasser ziemlich löslich. Aus Benzol krystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 144 — 145° C. unter Gasentwickelung zu einem farblosen Oel, das wahrscheinlich Phenyläthyltriazol ist, aus Alkohol oder Wasser krystallisirt, dagegen bei ca. 122 — 123° C. schmilzt. Der niedrigere Schmelzpunkt hängt wahrscheinlich von einem Gehalt von Krystallwasser ab. Dieses entweicht indessen nicht im Exsiccator über Schwefelsäure, und bei 100° C. wird die Verbindung klebrig; nach dem Erstarren schmilzt sie aber nun bei 144 — 145° C.

[1]) Diese Berichte XVIII, 1548.

Ester der Phenyläthyltriazolcarbonsäure.

Der Methylester wurde aus dem Silbersalze durch Kochen mit Methyljodid dargestellt und nach vollendeter Reaction durch Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren desselben blieb es als ein fast farbloses Oel zurück, welches nach mehreren Tagen zum Theil erstarrte. Eine vom Oel abgepresste Probe schmolz bei 41° C., aber wahrscheinlich liegt der wahre Schmelzpunkt einige Grade höher. Die Verbindung kann nicht umkrystallisirt werden weil sie sich aus den Lösungsmitteln als ein Oel abscheidet [1]).

Der Aethylester wurde auf dieselbe Weise dargestellt und ist ein farbloses Oel.

Salze der Phenyläthyltriazolcarbonsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Silbersalz bildet einen weissen mikrokrystallinischen Niederschlag.

Das Kupfersalz, $(C_6H_5.C_2N_3[C_2H_5].CO_2)_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$ wurde durch Zusatz einer Kupfersulfatlösung zu einer verdünnten, warmen Lösung des Ammoniumsalzes erhalten, wobei dasselbe beim Erkalten in glänzenden, blaugrünen Blättchen auskrystallisirte. Lufttrockenes Salz wurde analysirt.

für $(C_6H_5.C_2N_3[C_2H_5].CO_2)_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$	Berechnet	Gefunden	
Cu	11.3	11.3	11.2 pCt.
$3\frac{1}{2}H_2O$	11.3	11.2	11.5 »

Die Analysen des bei 120° C. getrockneten Salzes ergaben:

für $C_6H_5.C_2N_3[C_2H_5].CO_2)_2Cu$	Berechnet	Gefunden
C	53.3	52.9 pCt.
H	4.0	4.3 »
Cu	12.8	12.8 »

Chlorhydrat der Phenyläthyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5.C_2N_3(C_2H_5).CO_2H.HCl$.

Die Säure zeigt, wie die homologen Triazolcarbonsäuren, auch basische Eigenschaften und giebt ein wohl krystallisirendes Chlor-

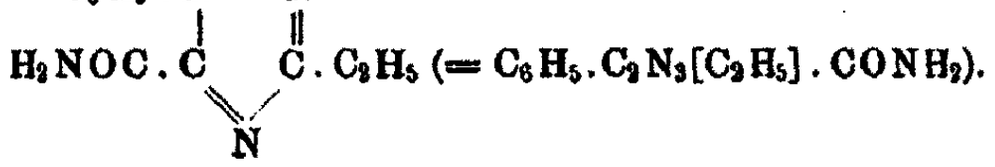
---

[1]) Der Methylester der Phenylmethyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5.C_2N_3(CH_3).CO_2CH_3$, den ich nicht vorher in diesen Berichten beschrieben habe, schmilzt bei 101—105.5° C. und ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether, schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet er farblose, harte, zu Bällchen vereinigte Nadeln. Gefunden wurden 60.8 pCt. Kohlenstoff, 5.5 pCt. Wasserstoff und 19.4 pCt. Stickstoff; berechnet resp. 60.8, 5.1 und 19.4 pCt.

hydrat. Sie löst sich leicht in kochender Salzsäure, und beim Abkühlen krystallisirt das Salz in kleinen farblosen Blättchen aus. Vom Wasser wird es zersetzt. Für die Analyse wurde dasselbe im Exsiccator über festem Kali getrocknet.

	Berechnet für $C_6H_5 . C_2N_3(C_2H_5) . CO_2H . HCl$	Gefunden
HCl	14.4	14.6 pCt.

Amid der Phenyläthyltriazolcarbonsäure,



$C_6H_5 . N{=}N$

$H_2NOC . C \quad C . C_2H_5$

$\quad\quad N$

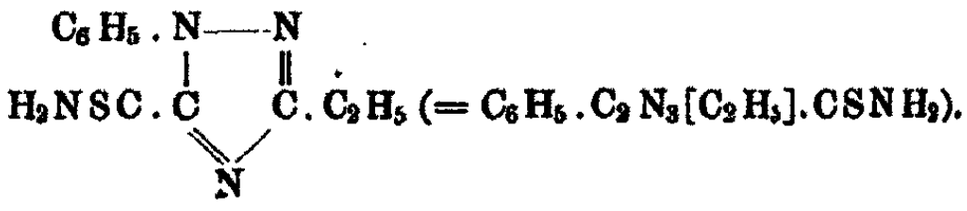
(= $C_6H_5 . C_2N_3[C_2H_5] . CONH_2$).

Eine Alkohollösung von nicht gereinigtem Nitrile wurde mit einigen Tropfen Kalilauge und dann mit einer 3-procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Beim Erhitzen ging Sauerstoff weg, und die braune Lösung wurde bald rein gelb. Nach vollendeter Reaction wurde die Lösung durch Salzsäure neutralisirt und im Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten krystallisirte die Verbindung in gelblichen, harten Krystallen aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	61.1	60.4 pCt.
H_{12}	12	5.6	6.1 »
N_4	56	25.9	26.1 »
O	16	7.4	— »
	216	100.0	

Die Verbindung ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus diesem letzten Lösungsmittel in farblosen Aggregaten kleiner Prismen. Schmelzpunkt 152—152.5° C. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird die Verbindung leicht in die Carbonsäure übergeführt.

Thiamid der Phenyläthyltriazolcarbonsäure,



$C_6H_5 . N{=}N$

$H_2NSC . C \quad C . C_2H_5$

$\quad\quad N$

(= $C_6H_5 . C_2N_3[C_2H_5] . CSNH_2$).

In eine mit wenig Ammoniak versetzte, warme Alkohollösung des nicht gereinigten Nitrils wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wurde dann concentrirt, und beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, die wiederholt aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt wurden. Die Analysen ergaben:

C_{11}	132	56.9	—	pCt.
H_{12}	12	5.2	—	»
N_4	56	24.1	24.5	»
S	32	13.8	13.4—13.6	»
	232	100.0		

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in harten, schwefelgelben, prismatischen Krystallen; ziemlich leicht löslich in Benzol. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 149.5—150° C. [1]).

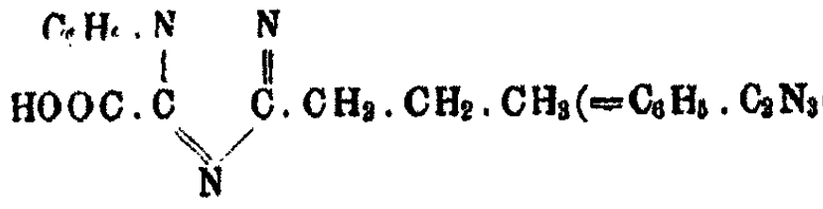
2. Phenylpropyltriazolverbindungen.

Erhitzt man Dicyanphenylhydrazin mit 1½ Gewichtstheilen Buttersäureanhydrid einige Minuten zum Sieden, so entsteht mit Leichtigkeit Phenylpropylcyantriazol. Die braune Flüssigkeit wurde in Sodalösung gegossen um die Buttersäure zu entfernen. Da das Oel nicht erstarrte, wurde das Nitril nicht isolirt, sondern in die entsprechende Carbonsäure durch Kochen mit alkoholischem Kali übergeführt.

---

[1]) Ich habe auch die Thiamide der Phenylmethyl- und Diphenyltriazolcarbonsäuren und der Phenyltetrazolcarbonsäure dargestellt. Sie wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme, mit Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung der resp. Nitrile erhalten. Das Thiamid der Phenylmethyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5.C_2N_3(CH_3).CSNH_2$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, schwefelgelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 132° C. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Gefunden wurden 55.5 pCt. C., 4.9 pCt. H, 25.8 pCt. N und 14.8 pCt. S; berechnet für $C_6H_5.C_2N_3(CH_3).CSNH_2$ resp. 55.0, 4.6, 25.7 und 14.7 pCt. Das Thiamid der Diphenyltriazolcarbonsäure, $(C_6H_5)_2.C_2N_3.CSNH_2$, bildet aus Alkohol oder Benzol krystallisirt schwefelgelbe Nädelchen, ist ziemlich löslich in Benzol, löslicher in Alkohol. Aus Benzol krystallisirt, enthält die Verbindung 1 Mol. Krystallbenzol, welches bei 110° entweicht. Gefunden 21.6 und 21.7 pCt. C_6H_6; berechnet für 1 C_6H_6 21.8 pCt. Benzolfreie Substanz gab bei der Analyse: 20.1 pCt. N und 11.5 pCt. S; berechnet für $(C_6H_5)_2.C_2N_3.CSNH_2$ resp. 20.0 und 11.4 pCt. Schmp. 170.5—171.5° C. Das Thiamid der Phenyltetrazolcarbonsäure, $H_2NSC.C(C_6H_5.N{=}N){=}N$, krystallisirt aus Alkohol, worin der Körper leicht löslich ist, in grossen, schwefelgelben Tafeln, schmilzt bei 168—169° C. unter völliger Zersetzung. Gefunden 34.6 pCt. N; berechnet für $C_6H_5.CN_4.CSNH_2$: 34.2 pCt. N.

Phenylpropyltriazolcarbonsäure,



$C_6H_5 . N \quad N$
$\quad\quad \| \quad \|$
$HOOC . C \quad C . CH_2 . CH_2 . CH_3 (= C_6H_5 . C_2N_3(C_3H_7) . CO_2H).$
$\quad\quad \diagdown N \diagup$

Ihre Darstellung ist der Phenyläthyltriazolcarbonsäure analog. Zur Reinigung wurde sie wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Die Analysen der lufttrockenen Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	144	62.3	—	pCt.
H_{13}	13	5.6	—	»
N_3	42	18.2	18.0—18.7	»
O_2	32	13.9	—	»
	231	100.0.		

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols in schönen, farblosen, fast kubischen Krystallen. Aus Benzol, worin sie ziemlich löslich ist, krystallisirt sie in kleinen Prismen. Sie schmilzt bei 160.5—161° C. unter Gasentwicklung zu einem farblosen Oel, das wahrscheinlich Phenylpropyltriazol ist.

Die Säure löst sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure zu einem leicht löslichen Chlorhydrat, das von Wasser zersetzt wird.

Der Methyl- und Aethylester sind farblose Oele.

Salze der Phenylpropyltriazolcarbonsäure.

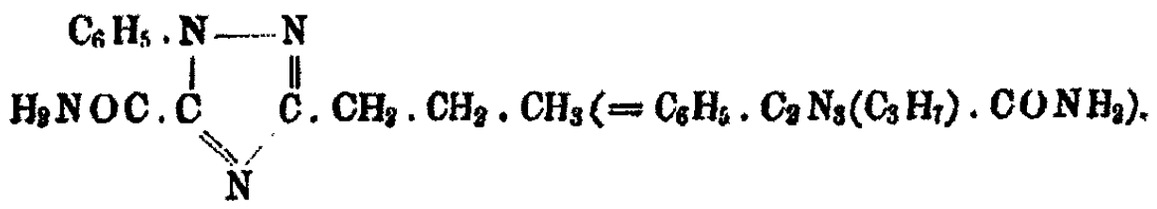
Die Kalium- und Ammoniumsalze sind sehr leicht löslich.

Das Silbersalz bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag, der leicht körnig wird. Beim Erhitzen mit Wasser wird es harzig.

Das Kupfersalz, $(C_6H_5 . C_2N_3(C_3H_7) . CO_2)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$. Zu einer warmen, ziemlich concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes wurde eine Kupfersulfatlösung zugesetzt, wobei das Salz sich sogleich in der Form eines feinen, voluminösen, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlages ausschied. Es besitzt eine hellblaue Farbe mit violettem Anstrich. Lufttrocken, enthält es $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches bei 170° C. entweicht. Beim Erhitzen bis zur beginnenden Zersetzung bleibt die hellblaue Farbe unverändert (vergl. das Kupfersalz der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure).

für $(C_6H_5 . C_2N_3(C_3H_7) . CO_2)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$	Berechnet	Gefunden
Cu	11.9	11.6—11.8 pCt.
$\frac{1}{2}H_2O$	1.7	1.5 »

Amid der Phenylpropyltriazolcarbonsäure,

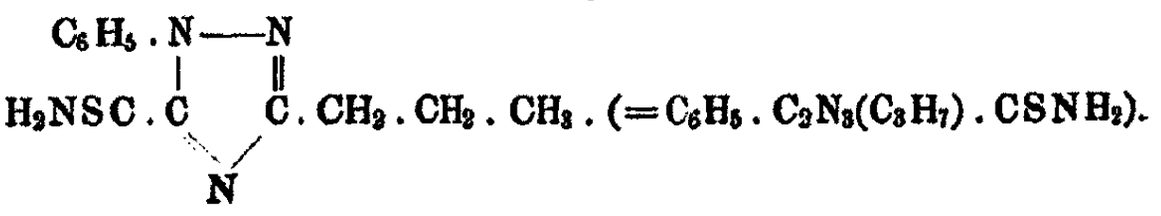


Dieses bekommt man leicht durch 24-stündiges Stehenlassen einer Mischung von einer alkoholischen Lösung des Aethyl- (oder Methyl-) Esters und starkem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung wird darauf stark concentrirt, wobei sich ein Oel ausscheidet, welches leicht erstarrt. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	62.6	62.6 pCt.
H_{14}	14	6.1	6.5 »
N_4	56	24.3	24.7 »
O	16	7.0	— »
	230	100.0.	

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Wasser. Aus Benzol krystallisirt dieselbe in zu Bällchen vereinigten, farblosen Prismen. Schmelzpunkt 122 bis 122.5° C.

Thiamid der Phenylpropyltriazolcarbonsäure,



In eine warme, mit Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung des nicht gereinigten Phenylpropylcyantriazols wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, und die Lösung darauf concentrirt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit etwas Alkohol gewaschen und aus Benzol wiederholt umkrystallisirt. Die Analysen ergaben:

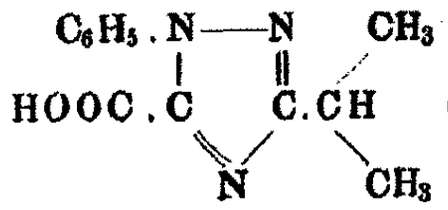
	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	58.5	— pCt.
H_{14}	14	5.7	— »
N_4	56	22.8	22.9 »
S	32	13.0	12.6 »
	246	100.0.	

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol, worin sie leicht löslich ist, in glänzenden, gelben zu Ballen vereinigten Prismen. Schmelzpunkt 130—130.5° C.

3. Phenylisopropyltriazolverbindungen.

Die Darstellung des Phenylisopropylcyantriazols geschah nach bekanntem Muster aus Isobuttersäureanhydrid und Dicyanphenylhydrazin. Es konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Phenylisopropyltriazolcarbonsäure,



$(= C_6H_5 . C_2N_3(C_3H_7) . CO_2H)$.

Ueber die Darstellung dieser Säure siehe die beiden vorigen homologen Carbonsäuren. Aus 10 g Dicyanphenylhydrazin wurden in einem Versuche 6 g nicht umkrystallisirter Säure erhalten. Die Verbindung wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So erhalten, enthält dieselbe Krystallbenzol, welches bei 100° C. völlig entweicht; beim Liegen bei gewöhnlicher Temperatur verwittert sie allmählich. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	18.2	18.1 pCt.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser. Aus Benzol krystallisirt er in kleinen farblosen Prismen, die Krystallbenzol enthalten. Benzolfrei, schmilzt derselbe bei 135° C. unter Gasentwicklung zu einem fast farblosen Oel, das wahrscheinlich Phenylisopropyltriazol ist.

Die Phenylisopropyltriazolcarbonsäure löst sich leicht schon in der Kälte in gewöhnlicher Salzsäure und giebt dabei ein leicht lösliches, in farblosen Nädelchen krystallisirendes Chlorhydrat, welches von Wasser zersetzt wird.

Ester der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure.

Der Methylester, $C_6H_5 . C_2N_3(C_3H_7) . CO_2CH_3$, aus dem Silbersalze und Methyljodid dargestellt, bildet ein farbloses Oel, das allmählich zum grössten Theil erstarrt. Er ist schwierig zu reinigen, weil er sich aus den Lösungsmitteln als Oel abscheidet. Wird er jedoch in Benzol aufgelöst, und die Lösung mit Ligroïn versetzt, bis eine schwache Trübung eintritt, so krystallisirt er nach freiwilligem völligem Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, farblosen, zu drusenförmigen Aggregaten vereinigten Krystallen aus.

	Berechnet	Gefunden
N	17.1	17.5 pCt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Schmelzpunkt 75—76° C.

Der Aethylester ist ein farbloses Oel.

Salze der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure.

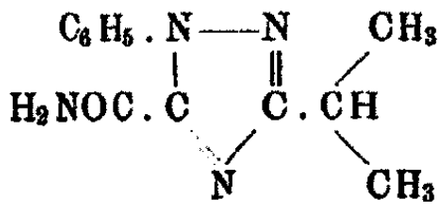
Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag, der aus mikroskopischen Täfelchen besteht; es wird leicht harzig beim Kochen mit Wasser.

Das Kupfersalz, $(C_6H_5 . C_2N_3(C_3H_7) . CO_2)_2Cu + 2^1/_2H_2O$. Aus dem Ammoniumsalze und Kupfersulfat dargestellt, bildet es himmelblaue, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die oft mit einander nach der Länge zu federigen, grossen Aggregaten vereinigt sind. Es enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die zuerst bei 170° C. vollständig entweichen. Bei 185° C. fängt das Salz sich zu zersetzen und nimmt dabei eine schön smaragdgrüne Farbe an; bei 170° C. bleibt die blaue Farbe unverändert.

für $(C_6H_5 . C_2N_3(C_3H_7) . CO_2)_2Cu + 2^1/_2H_2O$	Berechnet	Gefunden
Cu	11.2	11.0—11.1—11.0 pCt.
$2^1/_2 H_2O$	7.9	7.9—7.7 »

Amid der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure,



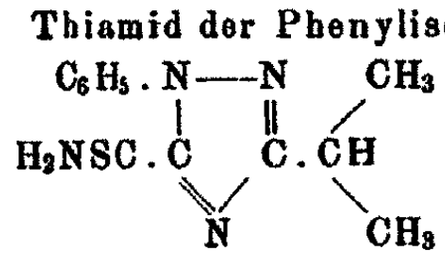
$(= C_6H_5 . C_2N_3(C_3H_7) . CONH_2)$.

Es wurde durch 24-stündiges Stehen einer mit starkem Ammoniak versetzten, alkoholischen Lösung des Aethylesters dargestellt. Die Lösung wurde dann concentrirt, wobei beim Erkalten der Körper auskrystallisirte. Er wurde aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
N	24.3	24.5 pCt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt dieselbe in farblosen Nädelchen. Schmelzpunkt 127.5—128° C.

Thiamid der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure,



$(= C_6H_5 . C_2N_3(C_3H_7) . CSNH_2)$.

Dieses wurde durch Einleitung von Schwefelwasserstoff in eine warme, mit etwas Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung des nicht

gereinigten Nitriles dargestellt. Die Lösung wurde dann stark concentrirt, und die ausgeschiedenen, gelben Krystalle wiederholt aus verdünntem Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
S	13.0	13.6 pCt.

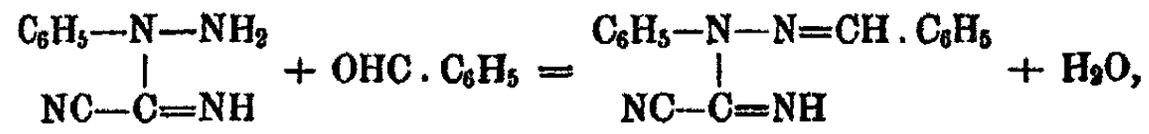
Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, in der Wärme auch leicht löslich in 50-procentigem Alkohol, woraus zuerst kleine Oeltropfen sich abscheiden, welche bald in schwefelgelbe Nadeln übergehen; auch leicht löslich in Benzol und krystallisirt daraus in schwefelgelben Prismen. Schmelzpunkt 147—148° C.

Upsala, im December 1891. Universitäts-Laboratorium.

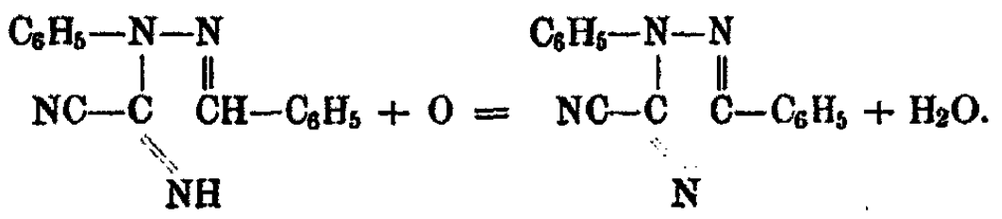
22. J. A. Bladin: Ueber die Condensationsproducte des Dicyanphenylhydrazins mit aliphatischen Aldehyden.

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Ich habe gezeigt[1]), dass der Benzaldehyd auf das Dicyanphenylhydrazin reagirt, so dass ein Benzylidenderivat unter Wasserabspaltung gebildet wird:



und dass dieses Condensationsproduct leicht durch Einwirkung von gelinden Oxydationsmitteln in das Diphenylcyantriazol übergeführt werden kann:



Auf meine Anregung hat dann Holmquist[2]) im hiesigen Laboratorium einige andere aromatische Aldehyde, z. B. Zimmtaldehyd, o- und *p*-Oxybenzaldehyd, auf das Dicyanphenylhydrazin einwirken lassen und dabei gefunden, dass diese, gleichwie der Benzaldehyd, auf diese Verbindung reagiren, und dass die zuerst unter Wasserabspaltung gebildeten Condensationsproducte durch Einwirkung von

[1]) Diese Berichte XXII, 796.

[2]) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1891, No. 6, S. 429.

Oxydationsmitteln ebenso leicht, wie das Benzylidendicyanphenylhydrazin, in Triazolderivate übergeführt werden können. In der Einwirkung aromatischer Aldehyde auf das Dicyanphenylhydrazin besitzt man also eine bequeme Methode Triazolverbindungen mit guter Ausbeute zu erhalten, welcher ausser der Phenylgruppe ein anderes aromatisches Radical enthalten, welches Wasserstoff in dem Triazolkerne substituirt.

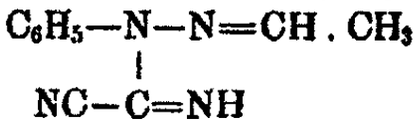
Ich habe nun gefunden, dass die Aldehyde der aliphatischen Reihe auf das Dicyanphenylhydrazin auf dieselbe Weise wie die aromatischen einwirken, und dass die gebildeten Condensationsproducte leicht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln in Triazolderivate übergeführt werden können.

Man führt die Versuche auf folgende Weise aus:

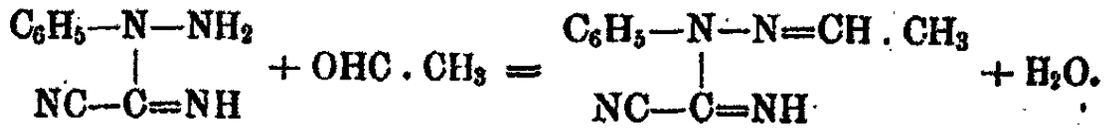
Das Dicyanphenylhydrazin wird in Alkohol (ca. 1 Th. Dicyanphenylhydrazin und 3—4 Theile Alkohol) aufgelöst, und die Lösung mit der berechneten Menge Aldehyd (oder etwas mehr, wenn der Aldehyd leicht flüchtig ist) versetzt, worauf die Mischung aufgekocht und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt wird. Gewöhnlich findet dabei sogleich vollständige Reaction statt. Man kann prüfen, ob die Lösung noch unangegriffenes Dicyanphenylhydrazin enthält, dadurch, dass man einige Tropfen auf ein Uhrglas giesst, etwas Alkohol zusetzt und darauf einige Tropfen Kalilauge; ist noch unangegriffenes Dicyanphenylhydrazin vorhanden, so wird die Lösung schön violett gefärbt, besonders wenn man auf dieselbe bläst. Meistens braucht man nicht die gebildeten Condensationsproducte zu isoliren, sondern man versetzt die Lösung nach vollendeter Reaction sogleich mit alkoholischer Eisenchloridlösung, am besten in einigem Ueberschusse, und kocht eine Weile. Der Alkohol wird darauf abgedunstet und durch Wasser ersetzt, wobei sich die Triazolverbindung abscheidet und kann, wenn sie fest ist, durch Umkrystallisiren aus passenden Lösungsmitteln gereinigt werden oder durch Kochen mit alkoholischem Kali direct in die entsprechende Carbonsäure übergeführt werden. Die Ausbeute ist gut.

Einwirkung des Acetaldehyds (oder Paraldehyds) auf das Dicyanphenylhydrazin.

Aethylidendicyanphenylhydrazin,



Der Acetaldehyd reagirt leicht mit Dicyanphenylhydrazin in alkoholischer Lösung nach der Gleichung:



Man braucht nur zu einer warmen Alkohollösung des Dicyanphenylhydrazins etwas mehr als die berechnete Menge des Acetaldehydes und einige Tropfen Salzsäure zuzusetzen, wobei sogleich vollständige Reaction erfolgt. Statt Acetaldehyds kann Paraldehyd angewandt werden; die Reaction scheint nur etwas träger zu verlaufen. Die Lösung wird dann concentrirt und mit Wasser verdünnt, wobei sich ein mehr oder weniger gefärbtes Oel ausscheidet, welches jedoch bald krystallinisch erstarrt. Auch bei directem Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit überschüssigem Paraldehyd findet Reaction statt; nach Verdünnung mit Wasser scheidet sich ein braungefärbtes Oel aus, das leicht beim Umrühren erstarrt. Die Verbindung wird durch Auskochen und Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	64.5	64.9 pCt.
H_{10}	10	5.4	5.9 »
N_4	56	30.1	30.5 »
	186	100.0	

Der Körper ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Aus Ligroïn krystallisirt derselbe in blassgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 95.5—96.5° C.

Phenylmethylcyantriazol aus Aethylidendicyanphenylhydrazin.

Aethylidendicyanphenylhydrazin wird durch Oxydationsmittel (z. B. Silbernitrat, Eisenchlorid) leicht in Phenylmethylcyantriazol, übergeführt. Wird es nämlich in Alkohollösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Silbernitratlösung versetzt, und nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Silbers mit Wasser versetzt, so fällt das Phenylmethylcyantriazol aus und kann durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt werden. Ein so erhaltenes Präparat bildete farblose Prismen vom Schmelzpunkt 108—109° C. und gab bei der Analyse Zahlen, die für das Phenylmethylcyantriazol stimmen.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	65.2	65.6 pCt.
H_8	8	4.4	4.8 »
N_4	56	30,4	— »
	184	100.0	

Wie Silbernitrat wirkt Eisenchlorid. Eine Alkohollösung des Aethylidendicyanphenylhydrazins wurde eine Weile mit einer concentrirten, alkoholischen Eisenchloridlösung in einigem Ueberschusse erwärmt. Der Alkohol wurde dann verdunstet und durch Wasser ersetzt, wobei sich ein Oel abschied, welches bald erstarrte. Beim

Umkrystallisiren aus Alkohol wurden bei 108.5—109° C. schmelzende Prismen erhalten. Diese Methode eignet sich besonders für die Darstellung des Phenylmethylcyantriazols, und die Ausbeute ist besser, als bei der Anwendung des Essigsäureanhydrides.

Einwirkung des Oenanthols auf das Dicyanphenylhydrazin.

In gleicher Weise wie Acetaldehyd wirkt Oenanthol auf Dicyanphenylhydrazin.

Eine warme Alkohollösung des Dicyanphenylhydrazins wurde mit der berechneten Menge Oenanthols und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Reaction fand dabei sogleich statt. Ohne Zusatz der Salzsäure wirken beide nicht auf einander ein. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein braungefärbtes Oel zurück, welches nicht erstarrte. Dieses besteht zweifellos aus der Verbindung

$$C_6H_5-N(-NC-C=NH)-N=CH.(CH_2)_5.CH_3$$

aber, weil dieselbe nicht erstarrte, konnte sie nicht rein dargestellt werden, sondern wurde sogleich in das Phenylhexylcyantriazol übergeführt. Das Oel wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Eisenchlorid in einer offenen Schale gekocht. Der abgedunstete Alkohol wurde durch Wasser ersetzt. Ein dunkelbraunes Oel schied sich dabei aus, welches durch Aether ausgezogen wurde. Nach Abdestilliren des Aethers blieb das dunkelgefärbte Oel zurück, welches nicht erstarrte. Dieses besteht zweifellos aus Phenylhexylcyantriazol, aber da es nicht erstarrte, konnte es nicht rein erhalten werden.

Phenylhexyltriazolcarbonsäure,

$$C_6H_5-N(-N=C(-C(=N)-N)-C(-(CH_2)_5.CH_3)=C_6H_5.C_2N_3(C_6H_{13}).CO_2H).$$

Diese wurde aus dem rohen Phenylhexylcyantriazol durch Kochen mit alkoholischem Kali dargestellt. Ueber die Darstellung dieser Säure siehe die Phenyläthyltriazolcarbonsäure in der vorigen Abhandlung. Sie wurde durch Zusatz von Ligroïn zu einer Benzollösung derselben gereinigt. Bei 100° C. getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	65.9	66.1 pCt.
H_{19}	19	7.0	7.4 »
N_3	42	15.4	15.7 »
O_2	32	11.7	— »
	273	100.0	

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer löslich in Ligroïn und Wasser. Aus Wasser krystallisirt dieselbe in silberglänzenden Blättern; durch Fällen vermittels Ligroïns aus Benzollösung erhalten, bildet sie farblose, blätterige Krystalle. Sie schmilzt bei 126° C. unter geringer Gasentwickelung; bei höherem Erhitzen wird diese stärker.

Der Methyl- und Aethylester sind farblose Oele.

Salze der Phenylhexyltriazolcarbonsäure.

Die Kalium- und Ammoniumsalze sind in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz bildet einen weissen, fast unlöslichen Niederschlag.

Das Kupfersalz, $(C_6H_5 . C_2N_3(C_6H_{13}) . CO_2)_2Cu + H_2O$, durch Zusatz einer warmen Lösung von Kupfersulfat zu einer siedenden, völlig neutralen Lösung des Ammoniumsalzes erhalten, bildet einen hellblauen mikrokrystallinischen Niederschlag. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Berechnet für $(C_6H_5 . C_2N_3(C_6H_{13}) . CO_2)_2Cu + H_2O$		Gefunden
Cu	10.1	10.1—10.0—10.1 pCt.
H_2O	2.9	3.0—2.9 »

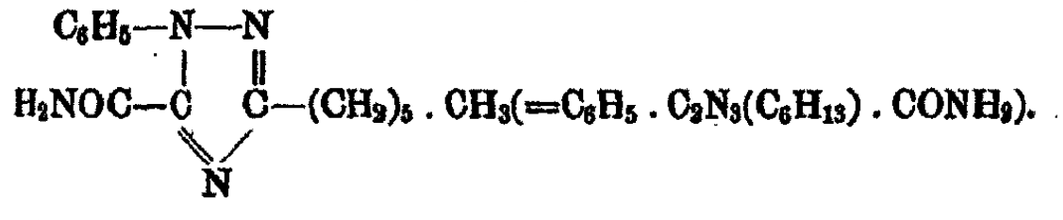
Chlorhydrat der Phenyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5 . C_2N_3(C_6H_{13}) . CO_2H . HCl$.

Diese Säure zeigt, gleichwie die homologen Säuren, auch basische Eigenschaften und giebt ein wohl krystallisirendes Chlorhydrat. Sie löst sich leicht in warmer, gewöhnlicher Salzsäure, und beim Erkalten krystallisirt das Salz in farblosen, verfilzten Nädelchen aus.

Berechnet für $C_6H_5 . C_2N_3(C_6H_{13}) . CO_2H . HCl$		Gefunden
HCl	11.8	11.6 pCt.

Das Salz wird von Wasser zersetzt, ebenso beim Stehen im Exsiccator über festem Kali. Eine Probe, die während ca. einer Woche im Exsiccator über festem Kali gestanden hatte, gab nach Verbrennen mit Calciumoxyd nur eine schwache Opalescenz mit Silbernitrat.

Amid der Phenylhexyltriazolcarbonsäure,



$H_2NOC—C(=N—N(C_6H_5))—C—(CH_2)_5 . CH_3$ (= $C_6H_5 . C_2N_3(C_6H_{13}) . CONH_2$).

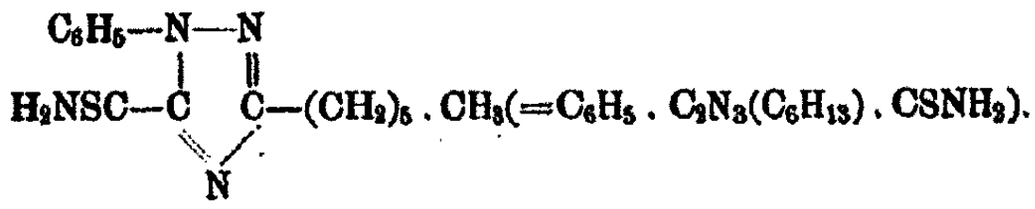
Dieses wurde durch ca. 18-stündiges Stehenlassen einer Mischung von einer alkoholischen Lösung des Aethylesters und starkem Ammo-

niak erhalten. Nach Verdunsten des Alkohols blieb ein schwach gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisch erstarrte. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt, enthält sie Krystallbenzol (wahrscheinlich $^1/_2$ Mol.), welches erst beim Schmelzen entweicht.

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	66.2	— pCt.
H_{20}	20	7.3	— »
N_4	56	20.6	20.7 »
O	16	5.9	— »
	272	100.0	

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol, worin sie leicht löslich ist, in rein weissen, glänzenden Blättchen; sie ist auch leicht löslich in Alkohol. Benzolfrei, schmilzt sie bei 82—82.5° C.

Thiamid der Phenylhexyltriazolcarbonsäure,



Eine warme, mit Ammoniak versetzte Alkohollösung von nicht gereinigtem Nitril wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann concentrirt. Beim Erkalten schied sich ein braunes Oel aus, welches abfiltrirt wurde. Das gelbe Filtrat wurde dann mit Wasser verdünnt, wobei ein rein gelbes Oel ausfiel, welches leicht erstarrte. Die Verbindung wurde durch Auflösen in Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der abgekühlten Lösung gereinigt, wobei sich erst kleine Oeltropfen ausschieden, welche bald in schwefelgelbe Blättchen übergingen.

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	62.5	— pCt.
H_{20}	20	6.9	— »
N_4	56	19,5	19.3 »
S	32	11.1	10.8 »
	288	100.0	

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln und scheidet sich daraus als ein Oel ab. Schmelzpunkt 76—77°.

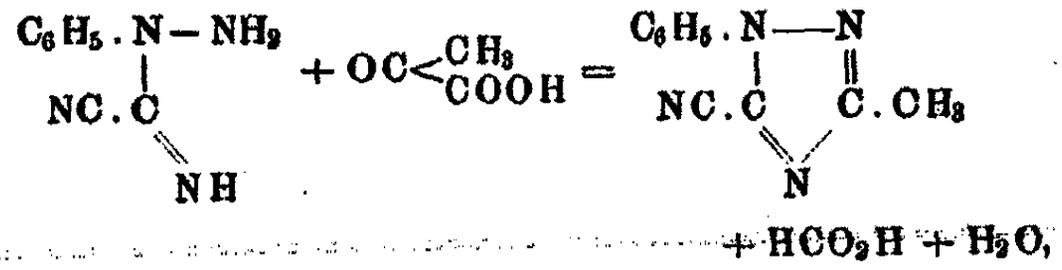
Upsala. Universitätslaboratorium im December 1891.

28 J. A. Bladin: Ueber die Einwirkung des Acetessigesters

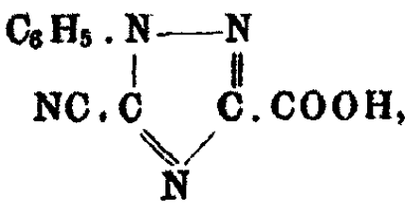
auf Dicyanphenylhydrazin.

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

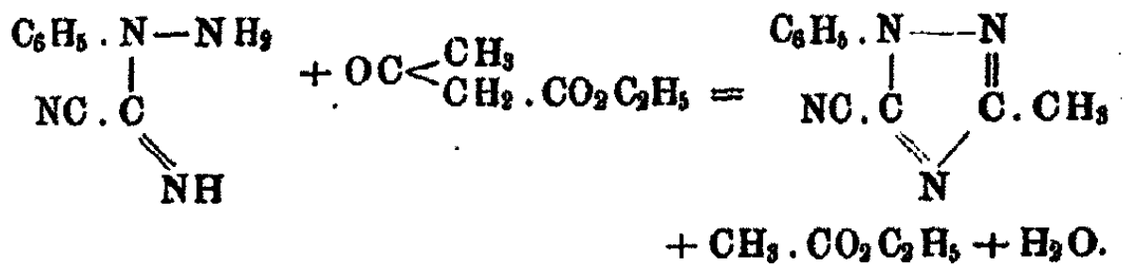
Brenztraubensäure giebt, wie ich früher zeigte [1]), in Alkohollösung mit Dicyanphenylhydrazin äusserst leicht Phenylmethylcyantriazol, wahrscheinlich nach der Gleichung:



wobei also die saure Gruppe, —COOH, und nicht die basischere Gruppe, $-CH_3$, abgespalten wird, in welchem letzteren Falle man die Carbonsäure,



erhalten hätte. Nun ist der Acetessigester analog zusammengesetzt wie die Brenztraubensäure, und es war darum von Interesse zu sehen, ob auch hier die saure Gruppe, $-CH_2 . CO_2C_2H_5$, abgespalten würde und man dasselbe Phenylmethylcyantriazol nach der Gleichung erhielte:



In dieser Absicht wurde die folgende Untersuchung vorgenommen.

Die Brenztraubensäure reagirt auf das Dicyanphenylhydrazin in Alkohollösung schon beim schwachen Erwärmen und giebt dabei nur eine fassbare Verbindung, das Phenylmethylcyantriazol. Der Acetessigester dagegen reagirt nicht auf das Dicyanphenylhydrazin unter diesen Bedingungen, aber wohl wenn man die Versuche auf andere Weise ausführt.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2599.

Dicyanphenylhydrazin löst sich beim Erwärmen mit seinem doppelten Gewicht Acetessigesters leicht auf. Die Lösung fängt unter weggang von Alkohol an gelinde zu sieden. Nachdem sie während circa 10 Minuten gelinde im Sieden gehalten war, bis eine Probe nach Zusatz von Alkohol und einigen Tropfen Kalilauge nicht mehr die für Dicyanphenylhydrazin charakteristische violette Farbe gab, wurde der überschüssige Acetessigester zum Theil verdunstet. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zum grössten Theil zu einer dunkelbraunen, schmierigen, krystallinischen Masse. Diese enthält ausser etwas Acetessigester drei verschiedene Verbindungen. Um diese von einander zu trennen, wurde auf folgende Weise verfahren.

Die Masse wurde mit Alkohol angerührt, wobei sich die schmierigen Producte und ein Theil der Krystalle lösten, während ein nur wenig gefärbtes Pulver zurückblieb. Dieses wurde abfiltrirt und durch Alkohol genau ausgewaschen. Zur vollständigen Reinigung wurde die Verbindung sowohl aus Alkohol als aus Wasser umkrystallisirt. Die Analysen ergaben:

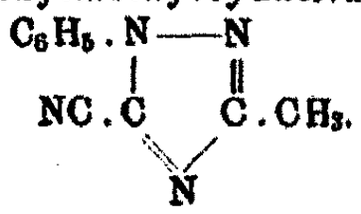
	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	144	59.0	59.4	pCt.
H_{12}	12	4.9	5.4	»
N_4	56	23.0	22.9—22.8	»
O_2	32	13.1	—	»
	244	100.0.		

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich, und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden Blättchen; auch ziemlich schwer löslich in Wasser, aus welchem dieselbe bei langsamem Erkalten in eigenthümlichen, harten Krystallen krystallisirt; leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Aether. Sie ist eine schwache Säure; sie löst sich in Ammoniak erst beim Kochen, auch träge in verdünnter Kalilauge, und wird aus den Lösungen von Säuren in Gestalt von einem völlig farblosen, glänzenden Krystallpulver wieder niedergeschlagen. Die Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht einmal beim Kochen. Sie schmilzt bei 208 bis 209° C. unter gelinder Gasentwicklung zu einem gelben Oel, nachdem sie einige Grade vorher erweicht hat.

Der in kaltem Alkohol lösliche Theil des Reactionsproductes enthält die beiden anderen bei der Reaction gebildeten Producte. Die Alkohollösung wurde concentrirt und der rückständige Alkohol in einer offenen Schaale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Aus der braunen, schmierigen Masse schieden sich prismatische Krystalle aus, die schnell auf dem Filter mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und dann aus warmem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurden.

So wurde die Verbindung in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 108—109° C. erhalten. Diese Verbindung ist

Phenylmethylcyantriazol,



Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Zusammensetzung:

Ber. für $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CN$	Gefunden
N 30.4	30.6 pCt.

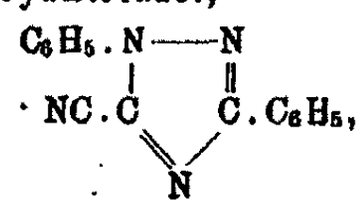
Auch eine Moleculargewichtsbestimmung wurde auf dieselbe ausgeführt:

Substanz	Benzol	Depression	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0.2212 g	14.18 g	0.404°	189	184 [1]).

Die dritte bei der Reaction gebildete Verbindung habe ich nicht isoliren können; sie befindet sich in den letzten Mutterlaugen und ist sicher ein Oel. Werden diese vorsichtig mit etwas Kalilauge erwärmt, scheiden sich beim Erkalten äusserst feine Nädelchen aus, welche, mit Alkohol gewaschen, völlig farblos werden. Diese Nädelchen sind nichts anderes als das Kaliumsalz der in Alkohol schwer löslichen Säure, $C_{12}H_{12}N_4O_2$ (siehe unten); werden sie mit Salzsäure versetzt, so wird die freie Säure erhalten, kocht man sie mit Wasser, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält beim Ansäuern die unten beschriebene Säure, $C_{12}H_{11}N_3O_3$. Die in den letzten Mutterlaugen befindliche Verbindung ist demnach nichts anders als der Aethylester der in Alkohol schwer löslichen Säure, $C_{12}H_{12}N_4O_2$, welcher durch die Einwirkung des Kalis verseift worden ist.

---

[1]) Diese Moleculargewichtsbestimmung bestätigt die Formeln, welche ich für die Triazolverbindungen aufgestellt habe. Weil ich eine solche Bestimmung auch auf das Diphenylcyantriazol,

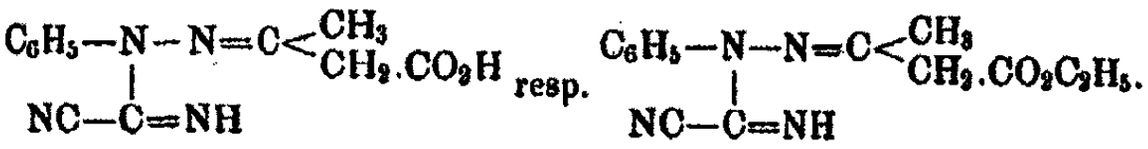


ausgeführt habe, will ich hier dieselbe mittheilen.

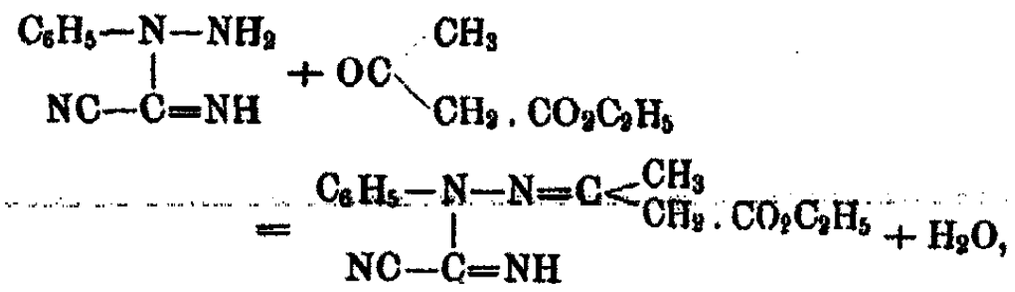
Substanz	Benzol	Depression	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0.2098 g	13.92 g	0.312°	237	246.

Aus diesen Moleculargewichtsbestimmungen geht hervor, dass die Triazolverbindungen dasjenige Moleculargewicht besitzen, welches die von mir für dieselben aufgestellten Formeln erfordern.

Was nun die Constitution dieser beiden Verbindungen (der Säure $C_{12}H_{12}N_4O_2$ und ihres Esters) betrifft, so ist nur eine Formel möglich, nämlich:

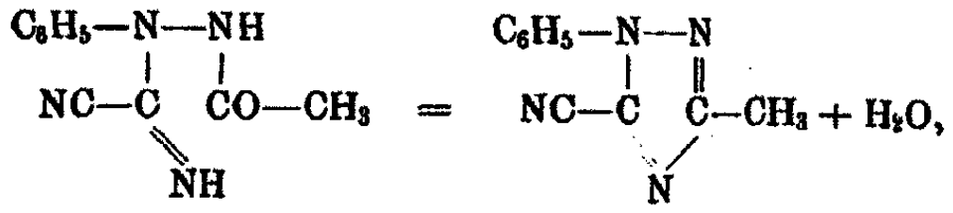


Der Acetessigester hat demnach auf das Dicyanphenylhydrazin nach der Gleichung eingewirkt:



und der gebildete Ester ist dann zum Theil beim Kochen zu Carbonsäure verseift worden. Auch erhält man bei längerem Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit Acetessigester den Ester in geringerer Menge, während die Ausbeute an der freien Säure grösser wird.

Was ferner die Bildung des Phenylmethylcyantriazols betrifft, so muss man annehmen, dass beim Kochen der Acetessigester zum Theil zersetzt wird, so dass die Acetylgruppe abgespalten wird und mit Dicyanphenylhydrazin ein Acetylderivat giebt, welches sogleich Wasser verliert und in die Triazolverbindung übergeht:

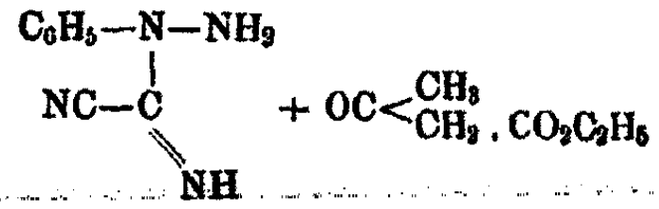


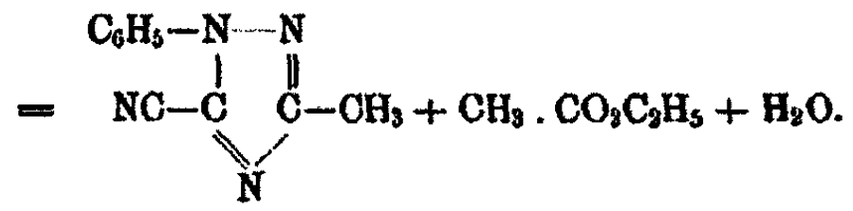
wenn man nicht annehmen will, dass das Triazolderivat als ein secundäres Product aus der obigen Säure resp. ihrem Ester unter Verlust von Essigsäure gebildet worden ist.

Gegen diese Annahme spricht indessen der Umstand, dass diese Säure verhältnissmässig beständig ist; sie wird freilich beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure zersetzt, aber Phenylmethylcyantriazol bildet sich dabei nicht. Für die erstere Auffassung des Reactionsverlaufes spricht ferner Folgendes: Wird eine Alkohollösung des Dicyanphenylhydrazins mit der berechneten Menge (1 Mol.) Acetessigesters versetzt und die Mischung nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so giebt die Flüssigkeit nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden keine weitere Reaction (die violette Farbe) auf

Dicyanphenylhydrazin mit alkoholischem Kali, und das Reactionsproduct besteht nur aus Phenylmethylcyantriazol. Dieses ist überdies bei diesem Versuche in nicht unerheblich grösserer Menge gebildet worden als beim directen Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit Acetessigester. In diesem Falle hat offenbar die Gegenwart der Salzsäure die Zersetzung des Acetessigesters befördert.

Wie dem auch sei, die Reaction verläuft also der Bildung des Phenylmethylcyantriazols aus Brenztraubensäure und Dicyanphenylhydrazin analog:





Was endlich das Verhältniss betrifft, in welchem die drei Verbindungen sich bilden, so macht immer die in Alkohol schwer lösliche Säure, $C_{12}H_{12}N_4O_2$, das Hauptproduct aus, (bei einem Versuche wurde aus 10 g Dicyanphenylhydrazin 6 g dieser Verbindung erhalten), während die beiden anderen Körper in nur untergeordneter Menge entstehen.

Sie ist, wie gesagt, eine sehr schwache Säure. Wird sie mit gewöhnlichem Ammoniak gekocht, so löst sie sich schwer, und beim Erkalten krystallisiren kleine Bällchen aus, die das Ammoniumsalz, $C_{12}H_{11}N_4O_2 . H_4N$, sind. Wie aus der Stickstoffbestimmung hervorgeht, war das Salz indessen nicht völlig rein. Exsiccatortrockenes Salz wurde analysirt.

Ber. für $C_{12}H_{11}N_4O_2 . H_4N$		Gefunden
N	26.8	26.3 pCt.

Lässt man eine mit Ammoniak versetzte Alkohollösung der Säure im Exsiccator verdunsten, so krystallisiren zwar farblose, dicke, rhombische Tafeln aus, aber diese sind nicht das Ammoniumsalz, sondern die freie Säure, was der Schmelzpunkt 208—209° C. und eine Stickstoffbestimmung zeigten.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_4O_2$		Gefunden
N	23.0	23.1 pCt.

Das Kaliumsalz, $C_{12}H_{11}N_4O_2K$, ist gleichfalls sehr unbeständig. Es ist in Alkohol schwer löslich, auch nicht sonderlich

leicht löslich in Wasser und noch weniger in Kalilauge. Es wird am leichtesten durch Zusatz von Kalilauge zu einer warmen, gesättigten Alkohollösung der Säure erhalten; dabei erstarrt die Flüssigkeit fast sogleich zu einem Brei von farblosen, verfilzten, äusserst feinen Nädelchen, die durch Alkohol ausgewaschen werden können. Das Salz verliert nichts bei 100° C.

Ber. für $C_{19}H_{11}N_4O_3K$		Gefunden
K	13.9	13.5 pCt.

Es scheint schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt zu werden, denn nach dem Liegen an der Luft braust es stark beim Zusatz einer Säure, was mit frisch bereitetem Salz nicht der Fall ist.

Die Säure giebt mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung. Die Säure wurde in siedendem Wasser aufgelöst, und die warme Lösung mit berechneter Menge Kaliumnitrit versetzt. Beim Zusatz von Salzsäure schieden sich farblose Nadeln aus, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

	Berechnet	
für $C_6H_5.N(NC.C:NH).N=C<^{CH_3}_{C(NOH).CO_2H}$		Gefunden
N	25.6	25.7 pCt.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser. Sie löst sich sehr leicht in kaustischem Ammoniak und Kalilauge mit gelber Farbe auf. Aus einer solchen concentrirten Lösung wird die Verbindung von Säuren als ein farbloses Harz gefällt, welches leicht erstarrt. Sie schmilzt bei 217—218° C. unter Gasentwicklung zu einem braunen Oel, nachdem sie etwas voraus erweicht ist.

Die Säure,

$$C_6H_5.N(NC.C:NH).N=C<^{CH_3}_{CH_2.CO_2H},$$

wird durch Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure leicht zersetzt, wobei eine Imidgruppe als Ammoniak abgespalten und durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird:

$$C_{19}H_{12}N_4O_2 + H_2O = C_{19}H_{11}N_3O_3 + H_3N.$$

Nachdem beim Kochen mit Kalilauge die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, wurde die Lösung durch Salzsäure neutralisirt. Die dabei ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt.

	Berechnet		Gefunden
C_{19}	144	58.8	59.0 pCt.
H_{11}	11	4.5	4.9 »
N_3	42	17.1	17.6 »
O_3	48	19.6	— »
	245	100.0	

Wie Kalilauge wirkt verdünnte Salzsäure ein. Nachdem die Lösung während ca. 1/4 Stunde gekocht worden war, schieden sich beim Erkalten Krystalle aus. Diese wurden in kaltem Ammoniak aufgelöst, wobei unzersetzte Säure in geringer Menge zurückblieb, und aus dem Filtrate wurde die neue Verbindung durch Salzsäure niedergeschlagen und aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
N	17.1	17.6 pCt.

Die neue Verbindung $C_{19}H_{11}N_3O_3$ ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem und krystallisirt daraus in völlig farblosen, platten Nädelchen, schwer löslich in Wasser. Sie ist eine stärkere Säure als die Verbindung $C_{12}H_{12}N_4O_2$; sie löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien und wird von Säuren wieder niedergeschlagen. Sie reducirt nicht einmal beim Kochen ammoniakalische Silberlösung. Die Verbindung schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 187 — 188° C. zu einem gelben Oel.

Um die Constitution der Säure zu erklären, kann man annehmen, dass in der ursprünglichen Säure die Imidgruppe durch ein Atom Sauerstoff ausgetauscht worden ist:

$$C_6H_5.N(.NC.C:NH).N=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.CO_2H\end{matrix} + H_2O$$

$$= C_6H_5.N(.NC.C:O).N=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.CO_2H\end{matrix} + H_3N.$$

Bemerkenswerth ist es jedoch, dass die Gruppe NC.CO — beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure nicht abgespalten wird.

Auch diese Verbindung giebt mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung. Die Verbindung $C_{12}H_{11}N_3O_3$ wurde in einer Mischung von 5 Theilen Wasser und einem Theile gewöhnlicher Salzsäure aufgelöst und zu der warmen Lösung eine berechnete Menge Kaliumnitrit (1 Mol.) unter Umrühren hinzugefügt. Fast sogleich begannen sich aus der völlig farblosen Lösung kleine Prismen auszu-

scheiden, welche aus 25-procentigem Alkohol und Eisessig umkrystallisirt wurden.

für $C_6H_5.N(NC.C(:O)N).N=C<^{CH_3}_{C(NOH).CO_2H}$	Berechnet	Gefunden
N	20.4	20.5 pCt.

Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, leicht in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, leicht in Ammoniak und Kalilauge mit schöner gelber Farbe. Sie schmelzen unter starker Gasentwicklung bei 209° C. zu einer dunkelbraunen Masse.

Upsala, Universitätslaboratorium, im December 1891.

24. Wilhelm Wislicenus: Ueber die β-Methyläpfelsäure.

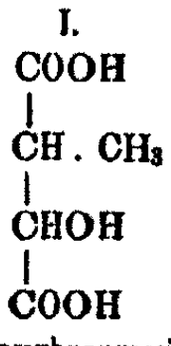
I. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

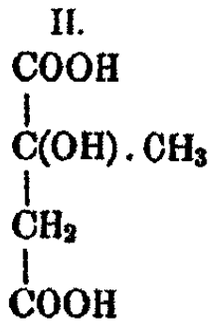
Vor kurzem berichtete ich über die Darstellung der inactiven Aepfelsäure aus dem Oxalessigester[1]). In derselben Weise lässt sich der früher von mir in Gemeinschaft mit Arnold[2]) beschriebene Methyloxalessigester, $COOC_2H_5 . CO . CH(CH_3) . COOC_2H_5$, zur β-Methyläpfelsäure (β-Methyloxybernsteinsäure oder α-Hydroxybrenzweinsäure) reduciren. Die Säure ist isomer mit der α-Methyläpfelsäure oder β-Hydroxybrenzweinsäure (Formel II), welche nach Demarçay[3]) durch Anlagerung von Blausäure an Acetessigester und Verseifung des gebildeten Nitrils erhalten werden kann.

I.



α-Hydroxybrenzweinsäure
β-Methyläpfelsäure

II.



β-Hydroxybrenzweinsäure
α-Methyläpfelsäure
(Oxypyroweinsäure aus Acetessigester).

[1]) Diese Berichte XXIV, 3416. [2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 329.

[3]) Compt. rend. 82, 1337; Jahresbericht 1876, 551 vergl. auch Morris, chemical society 37, 6; Jahresbericht 1880, 813; Bredt, diese Berichte XV, 2318.

Die Säure I durch eine einwandfreie Synthese darzustellen und kennen zu lernen, erschien mir um so interessanter, als die Formel derselben in vielen Lehrbüchern[1]) bereits an die sogenannte Citramalsäure vergeben ist und die Citramalsäureliteratur zu den unübersichtlichsten und verwirrtesten Gebieten der chemischen Literatur gehört. Eine kritisch durchgearbeitete Darstellung der bis jetzt bekannten Thatsachen findet sich in dem von O. Hecht bearbeiteten Erlenmeyer'schen Lehrbuche[2]). Dort ist meines Wissens zuerst darauf hingewiesen, dass die bisher geltende Citramalsäureformel höchst wahrscheinlich falsch und die gewöhnliche Citramalsäure α-Methyläpfelsäure und deshalb identisch mit der Demarçay'schen Säure aus Acetessigester ist. Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften dieser Säuren scheinen denn auch bei genauerer Vergleichung zu verschwinden, wie neuere Untersuchungen von Michael und Tissot[3]) zeigen.

Den Namen »Citramalsäure« führen mehrere Säuren verschiedenen Ursprungs, deren Identität durchaus nicht feststeht, aus theoretischen Gründen sogar unwahrscheinlich ist. Die von Morawski[4]) genauer untersuchte gewöhnliche Citramalsäure entsteht nach Carius[5]) durch Reduction der Chlorcitramalsäure und diese ist das Additionsproduct von unterchloriger Säure an Citrakonsäure. Da wir für die Art der Anlagerung von unterchloriger Säure an ungesättigte Säuren keine Gesetzmässigkeiten kennen[6]), so kann man aus der Entstehung der Chlorcitramalsäure nicht auf ihre Constitution schliessen. Dagegen zeigen nach O. Hecht[7]), Melikoff und Petrenko-Kritschenko[8]) die Zersetzungen der Chlorcitramalsäure beim Er-

---

[1]) S. z. B.: Beilstein, Handbuch der organ. Chemie II. Aufl., Bd. I, S. 645 f.

[2]) E. Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie von Dr. O. Hecht Leipzig, C. F. Winter. II. Bd. S. 729, 733, 769 f.

[3]) Diese Berichte XXIV, 2544.

[4]) Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. Wien 76, II, 670; Jahresbericht 1878, 721.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 126, 204; siehe auch Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. 160, 114.

[6]) Melikoff und Petrenko-Kritschenko, Ann. Chem. Pharm. 257, 130.

[7]) a. a. O., S. 768.

[8]) Ann. Chem. Pharm. 257, 131. Die Verff. wenden sich gegen den »positiv-negativen Satz« von Michael, der früher (Journ. f. prakt. Chemie 40, 173) zur Stütze seiner Ansicht über die Anlagerung von unterchloriger Säure die damals geltende, aber unrichtige Formel der Citramalsäure citirt hat. Durch die erwähnte neuere Untersuchung entzieht Michael selbst (mit Tissot) dem positiv-negativen Satze diese Stütze.

hitzen für sich oder mit Wasser, dass diese Säure die Formel

$$COOH . C(OH) . CHCl . COOH$$
$$\quad\quad\quad

deren Natriumsalz sich leicht isoliren lässt und die β-Methyläpfelsäure selbst, die man als Bleisalz abscheidet. Die Menge des Esters betrug in der Regel 40 bis 45 pCt. des angewendeten Methyloxalessigesters, die Menge der Estersäure 20 bis 30 pCt., die Menge der Säure selbst war etwas geringer (bis zu 10 pCt.) Zusammengerechnet geben diese Mengen eine gute Ausbeute und lassen auf den glatten Verlauf der Reduction schliessen.

Je 50 g Methyloxalessigester werden in einer Stöpselflasche von nahezu 1 Liter Inhalt mit 500 gr Wasser übergossen und zu der Flüssigkeit allmälig 700 bis 720 gr 2½ procentiges Natriumamalgam unter fortwährendem Umschütteln hinzugefügt. Die Operation wird so geleitet, dass etwa 2 Stunden auf die Reduction verwendet werden. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird die Reaction immer ungefähr neutral erhalten und durch zeitweises Abkühlen zu starke Erwärmung vermieden. Wenn man die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit neutralisirt, kann man durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether den Ester der β-Methyläpfelsäure gewinnen. Die wässerige Lösung enthält dann neben schwefelsaurem Natron die Natriumsalze der Estersäure und der β-Methyläpfelsäure selbst. Das Natriumsalz der Estersäure lässt sich sehr bequem rein darstellen, indem man die Lösung eindampft, den Rückstand mit kochendem, absolutem Alkohol auszieht und Eindampfen und Lösen in Alkohol wiederholt, bis die alkoholische Lösung frei von schwefelsaurem Natron ist. Sie wird durch Eindampfen concentrirt und lässt beim Stehen das Natriumsalz der Estersäure in schönen, farblosen Nädelchen auskrystallisiren.

Will man dagegen die Methyläpfelsäure selbst darstellen, so verfährt man am besten in folgender Weise: Zu der vom Ester befreiten Lösung wird in der Wärme so lange Barytwasser hinzugesetzt, bis die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Dabei wird zugleich die vorhandene Estersäure verseift. Das Filtrat wird mit Salpetersäure neutralisirt und mit basischem Bleiacetat oder Bleinitrat gefällt. Im letzteren Falle entsteht ein Niederschlag erst, wenn eine gewisse Menge Bleilösung zugesetzt ist. Dieselbe Erscheinung hat Carius bei der Citramalsäure beobachtet. Sie erklärt sich aus der Existenz eines löslichen Doppelsalzes von methyläpfelsaurem Blei und methyläpfelsaurem Natron. Ein Ueberschuss von Bleilösung ist zu vermeiden, weil sich der Niederschlag darin wieder auflöst.

Das ausgewaschene weisse Bleisalz wird in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim Eindampfen einen nahezu farblosen Syrup. Derselbe wird in wenig Alkohol gelöst und mit dem 2- bis 3-fachen Volum Aether versetzt, wodurch noch etwas anorganische Verunreinigungen nieder-

geschlagen werden. Das alkoholisch-ätherische Filtrat gibt beim Verdunsten die

β-Methyläpfelsäure, $COOH.CH(OH).CH(CH_3).COOH$.

Sie bildet einen dickhonigartigen, farblosen Syrup, der auch nach Monate langem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisirt. Mit Wasser und Alkohol mischt sich die Säure in jedem Verhältnisse, in Aether ist sie leicht löslich. Eine Analyse ist nicht ausgeführt worden, doch beweisen die Analysen der Salze, dass ihre Zusammensetzung $C_5H_8O_5$, wie erwartet, ist. Ueber die Säure und ihr Verhalten behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Die Salze der β-Methyläpfelsäure

zeigen meist keine deutliche Krystallform. Genauer untersucht sind Blei-, Silber- und neutrales Kalksalz. Die Darstellung derselben werde ich ausführlich beschreiben, da es oft nur bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften möglich ist, Salze mit demselben Krystallwassergehalt und denselben Eigenschaften wieder zu erhalten.

Das Bleisalz ($C_5H_6O_5Pb + H_2O$) wurde wie oben angegeben gewonnen. Es ist in reinem kaltem Wasser nahezu unlöslich, in siedendem Wasser löst es sich dagegen in merklicher Menge auf. Der ungelöste Theil backt bei längerem Kochen dabei etwas zusammen. Aus der heissen, wässerigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen als amorphes weisses Pulver aus, das auch im Miskroskop keine Krystallformen zeigt. Unter Anwendung grosser Wassermengen wurde ein Theil des Salzes für die Analyse umkrystallisirt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde es auf Filtrirpapier ausgebreitet und einige Zeit liegen gelassen, bis es »lufttrocken« war. So behandelt, hat es die oben angegebene constante Zusammensetzung. Bei 110° entweicht das Wasser vollständig.

I. 0,4704 gr gaben bei 110° 00250 gr Wasser ab und lieferten 0.1918 gr Pb + 0.0762 gr PbO.

II. 0.4083 gr gaben bei 110° 0.0210 gr Wasser ab nnd lieferten 0.1499 gr Pb + 0.0818 gr PbO.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_5H_6O_5Pb+H_2O$
H_2O	5.31	5.14	4.86 pCt.
Pb	55,82	55.30	55.72 „

Das Silbersalz, ($C_5H_6O_5Ag_2$), wurde aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der reinen Säure durch Silbernitrat gefällt. Es bildet einen dichten, weissen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem schwer löslich, bei längerem Kochen zersetzt es sich zum Theil. Aus wässeriger, bei

70° hergestellter Lösung scheidet es sich während des Abkühlens als weisses Pulver ab. Auch im Mikroskop lassen sich keine Krystalle von bestimmter Form unterscheiden. Krystallwasser enthält das Salz nicht.

I. 0.2294 g gaben 0.1359 g Silber.
II. 0.2192 g gaben 0.1336 g Kohlensäure und 0.0408 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_6O_5Ag_2$
	I.	II.	
Ag	59.24	—	59.67 pCt.
C	—	16.62	16.57 »
H	—	2.08	1.66 »

Das neutrale Kalksalz, ($C_5H_6O_5Ca + 3H_2O$), wurde aus der reinen syrupartigen Säure dargestellt. Eine wässerige Lösung derselben wurde mit reinstem (»chlorfreien«) Calciumoxyd neutralisirt und nach dem Filtriren zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine amorph erstarrte Masse, die sich beim Anreiben mit wenig kaltem Wasser in ein weisses Pulver verwandelte. Dieses wurde durch Absaugen von Mutterlauge befreit, gewaschen und in heissem Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, aufgelöst. In der filtrirten Lösung beginnt sich nach längerer Zeit (6—24 Stunden) das reine Kalksalz als amorphes weisses Pulver abzuscheiden. Die vollständige Abscheidung nimmt mehrere Tage in Anspruch. Rascher wird es durch Zusatz von Alkohol ausgefällt. Das von selbst ausgefallene Kalksalz hatte nach dem Liegen auf Filtrirpapier die oben angegebene constante Zusammensetzung. Das Krystallwasser konnte durch Erhitzen auf 140° nicht vollständig ausgetrieben werden (Gewichtsverlust 19 pCt. statt 20.5). Bei höherer Temperatur nahm das Gewicht langsam noch weiter ab. Das Salz wurde deshalb unter Zusatz von Kaliumbichromat verbrannt.

I. 0.1470 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0831 g Anhydrid.
II. 0.1345 g gaben 0.0311 g Calciumoxyd.
III. 0.1298 g gaben 0.1202 g Kohlensäure und 0.0631 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_6O_5Ca + 3H_2O$
	I.	II.	III.	
Ca	16.62	16.50	—	16.67 pCt.
C	—	—	25.25	25.00 »
H	—	—	5.42	5.00 »

Das Kupfersalz und Nickelsalz sind leicht löslich. Die Lösungen dieser Salze trocknen zu amorphen Massen ein.

Alle diese Eigenschaften lassen deutlich erkennen, dass wir es hier nicht mit der Citramalsäure von Carius zu thun haben, was ja nach dem Eingangs Angeführten auch nicht erwartet werden konnte.

β-Methyläpfelsäuredihydrazid,
$C_6H_5 . N_2H_3 . CO . CH(OH) . CH(CH_3) . CO . N_2H_3 . C_6H_5$.

In der Absicht, ein leicht wiederzuerkennendes Derivat der β-Methyläpfelsäure darzustellen, wurde die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Säure untersucht in der Weise, wie dies E. Fischer und Passmore [1]) für die sauerstoffreicheren Oxysäuren empfehlen. Aus der mindestens eine Stunde im Wasserbade erhitzten Lösung krystallisirte beim Erkalten das Dihydrazid in undeutlichen Kryställchen. Die Ausbeute ist aber nicht befriedigend. Das Product lässt sich aus etwas verdünntem Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisiren. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist es sehr wenig löslich, ziemlich leicht in heissem Alkohol und in Eisessig. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung prachtvoll roth gefärbt.

I. 0.1872 g gaben 28.2 ccm Stickstoff bei 24° und 749 mm Druck.
II. 0.1562 g gaben 0.3544 g Kohlensäure und 0.0912 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{17}H_{20}O_3N_4$
N	16.64	—	17.08 pCt.
C	—	61.92	62.19 »
H	—	6.50	6.10 »

Der Schmelzpunkt des Hydrazids liegt bei 231—232°.

β-Methyläpfelsäureäthylester,
$COOC_2H_5 . CH(OH) . CH(CH_3) . COOC_2H_5$.

Der Ester entsteht, wie oben erwähnt, in grosser Menge bei der Reduction des Methyloxalessigesters. Beim Fractioniren siedet die Hauptmenge zwischen 248—254°. Zur Analyse wurde noch zweimal unter vermindertem Druck destillirt, wobei Vorlauf und Nachlauf entfernt wurden.

Der Ester bildet ein dickes, farbloses, neutrales Oel von schwach ätherischem Geruch. Er siedet bei gewöhnlichem Druck völlig unzersetzt.

Folgende Siedepunkte wurden beobachtet;

bei	745 mm	Druck	250°
»	78 mm	»	175°
»	21 mm	»	143°
»	17 mm	»	138°

I. 0.2413 g gaben 0.4687 g Kohlensäure und 0.1737 g Wasser.
II. 0.2283 g gaben 0.4401 g Kohlensäure und 0.1639 g Wasser.

[1]) Diese Berichte XXII, 2728.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_{16}O_5$
C	52.98	52.58	52.94 pCt.
H	8.02	7.99	7.84 »

Durch Natronhydrat ist der Ester leicht verseifbar. Es entsteht dabei ein krystallisirendes Natriumsalz, dessen Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Natriumsalz der Estersäure,

$$\left.\begin{matrix} CH(OH).COO \\ | \\ CH(CH_3).COO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ Na \end{matrix}$$

Die Darstellung dieses aus Alkohol in schönen kleinen Nädelchen krystallisirenden Salzes ist bereits erwähnt. Es ist eines der direct bei der Reduction des Methyloxalessigesters mit Natriumamalgam gebildeten Producte.

I. 0.2305 g gaben 0.0817 g Natriumsulfat.
II. 0.1870 g gaben 0.0649 g Natriumsulfat.
III. 0.2068 g gaben 0.3178 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_7H_{11}O_5Na$
C	—	—	41.92	42.42 pCt.
H	—	—	5.92	5.55 »
Na	11.49	11.25	—	11.62 »

Das Salz ist in Wasser ungemein leicht löslich, fängt bei 161° an zu sintern und schmilzt bei 166—167° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen rasch wieder erstarrt. Aus Alkohol lässt es sich umkrystallisiren.

Die wässerige Lösung giebt mit Baryum-, Calcium-, Zink-, Kupfer- u. a.-Salzen keine Niederschläge. Mit basischem Bleiacetat entsteht ein amorpher, weisser Niederschlag. Silber-, Cadmium- und Mercurosalz der Estersäure krystallisiren dagegen aus der wässerigen Lösung in hübschen Nädelchen.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne Hrn. Dr. Rudolf Stahel für seine werthvolle Unterstützung meinen Dank zu sagen.

25. Erich Harnack: Weitere Studien über das aschefreie Eieralbumin.

(Eingegangen am 20. Januar, mitgetheilt von Herrn A. Pinner.)

Die Arbeiten von Werigo[1]) und von Stohmann und Langbein[2]) über das nach meiner Methode hergestellte aschefreie Eieralbumin sind mir theils als Bestätigung, theils als Fortführung meiner Untersuchungen[3]) überaus dankenswerth gewesen. Vieles von dem, was namentlich der erstere der beiden genannten Autoren angiebt, habe ich unterdessen selbst zu beobachten Gelegenheit gehabt. Indess will ich hier auf das Detail der bezüglichen Beobachtungen nicht näher eingehen, sondern nur in Kürze die Ergebnisse meiner weiteren Studien referiren. Zu einer ausführlichen Mittheilung findet sich wohl später einmal an einem andern Orte Gelegenheit.

Vor Allem darf ich hier mit Genugthuung constatiren, dass die beiden oben genannten Autoren unabhängig von einander meine thatsächlichen Ergebnisse voll und ganz bestätigt haben. Wenn Stohmann, der von verschiedenen Eiweisskörpern zum Zweck seiner ernährungsphysiologischen Versuche die genauesten Aschenanalysen ausgeführt und mehrfach einen Aschegehalt von ca. 1 pro mille genau bestimmt hat, in Bezug auf das von Grübler nach meiner Methode hergestellte Präparat angiebt, dass es völlig aschefrei gewesen, so kann mir eine derartige Bestätigung, die von solcher Seite kommt, nur in hohem Grade erfreulich sein. Da das rohe entfettete Eieralbumin nach Stohmann's Analyse über 6 pCt. Asche enthielt, so ist der Unterschied augenfällig genug.

Desgleichen ist Stohmann bei den Bestimmungen des Schwefels im aschefreien Albumin genau zu dem gleichen Resultate wie ich gelangt. Stohmann hat überhaupt, was sehr dankenswerth ist, die ganze Verbindung analysirt und die folgende Zusammensetzung gefunden:

C	50.69 pCt.	N	14.51 pCt.
H	6.68 „	S	1.89 „
O	23.67 „	Cl	2.56 „

Lassen wir zunächst den Chlorgehalt unberücksichtigt, so ergeben sich für die übrigen Bestandtheile die folgenden Werthe:

C	52.02 pCt.	N	14.89 pCt.
H	6.86 „	S	1.94 „
O	24.29 „		—

[1]) Werigo, Pflüger's Archiv, 48, 127.

[2]) Stohmann und Langbein, Journ. f. prakt. Chemie. N. F. Bd. 44, 1891, pag. 336.

[3]) Diese Berichte XXII, 3046 und XXIII, 40, 3745.

Das entspricht ziemlich genau der procentischen Zusammensetzung des Albumins; jedenfalls sind die Abweichungen von den bisher für das letztere erhaltenen Durchschnittswerthen nur geringe: die Zahl für Sauerstoff ist etwas hoch, die für Kohlenstoff etwas niedrig, doch ist auf solche Differenzen nicht allzu viel zu geben.

Desgleichen ist Werigo fast genau zu der von mir berechneten Moleculargewichtszahl gelangt. Die Frage nach der nothwendigen Verdoppelung oder Vervielfältigung derselben mag zunächst offen bleiben.

Die Thatsachen stehen demnach vollkommen fest, wir haben einen Eiweisskörper mit folgenden frappanten Eigenschaften, die in dieser Combination meines Wissens noch nie an einem Eiweisskörper beobachtet wurden: nahezu die procentische Zusammensetzung des Albumins, namentlich der unverändert hohe Schwefelgehalt des letzteren, aus wässriger Lösung durch Alkohol, Aether, Gerbsäure etc. nicht fällbar, und doch jedenfalls ein genuiner Eiweisskörper, beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassend!

Ob wir ihn nun »Albumin« nennen dürfen oder wie wir sonst ihn zu nennen haben, das ist die weitere Frage.

Werigo wie Stohmann haben, wie oben bemerkt, in dem nach meinen Angaben hergestellten Präparate ein gewisses Quantum Salzsäure in Verbindung mit dem Eiweiss gefunden. Nach Stohmann's Analysen betrug die Menge desselben sogar ca. 2½ pCt. Hieraus wird der Schluss gezogen, das nach meiner Methode gewonnene Präparat sei ein »Acidalbumin«. Werigo dagegen spricht die Vermuthung aus, es handle sich um eine mit Salzsäure nach Art des Acidalbumins verbundene Alkalialbuminat-artige Eiweisssubstanz, und zwar sei das ursprüngliche Eieralbumin bereits durch das verwendete Metallsalz (Kupfersalz) in dieser Weise verwandelt worden.

Die Berechtigung dieser Schlussfolgerungen vermag ich vorläufig nicht anzuerkennen. Allerdings ist die Thatsache richtig, dass beim Ausfällen der Alkalilösung meines Eiweisses[1]) mit Salzsäure eine Verbindung des aschefreien Albumins mit Salzsäure ausgefällt wird, die selbst durch wochenlanges Auswaschen mit Wasser nicht vollständig zerlegt wird. Ich habe zwar selbst[2]) auf die Möglichkeit einer lockeren Verbindung des Albumins mit Salzsäure hingewiesen, indess a priori nicht geglaubt, dass das aschefreie Albumin ein gewisses Quantum Salzsäure so fest binden werde, dass die Verbindung sich nicht durch Auswaschen mit Wasser zerlegen liesse, zumal ja die Löslichkeit meines frisch gefällten Albumins in Wasser stieg, je mehr die Salzsäure auf dem Filter weggewaschen wurde. Ich

[1]) Es sei der Kürze wegen diese Bezeichnung gestattet.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3750.

habe an meinen Präparaten grossentheils wochenlang gewaschen, bis das Waschwasser keine Spur einer Chlorreaction mehr zeigte. Mit den frappanten Eigenschaften meines Präparates, der Aschefreiheit und der Unfällbarkeit durch Alkohol, Aether etc. vorzugsweise beschäftigt, habe ich (wie ich bereitwillig einräume) auf die Möglichkeit einer derartig festen Verbindung des aschefreien Albumins mit Salzsäure zu wenig Rücksicht genommen, was immerhin begreiflich ist, zumal mir bekannt war, dass die Salzsäureverbindungen der Amidosäuren (z. B. des Glycocoll's) zum Theil durch Wasser zerlegt werden, und zumal meine Ergebnisse mit den von Aronstein-Schmidt[1]) bei der Dialyse des rohen Eieralbumins gemachten Beobachtungen so vollständig übereinstimmten. Unmöglich konnte aber bei der Dialyse des Eiereiweisses ein Acidalbumin, eher schon ein Alkalialbuminat entstanden sein, wie man es ja auch in der That angenommen hat. Auch auf die Idee, dass bei meiner Darstellung des aschefreien Albumins sich »Acidalbumin« bilde, konnte ich unmöglich kommen. Das hätte den Vorstellungen, die wir bisher über die Bedingungen der Bildung von Acidalbumin gewonnen haben, nicht recht entsprochen. Zwar scheint die Leichtigkeit, mit welcher verschiedene Eiweisskörper sich in Acidalbumine überführen lassen, eine verschieden hochgradige zu sein, aber im Allgemeinen wissen wir doch, dass sich Acidalbumin bildet, wenn entweder in der Wärme oder bei Anwesenheit eines Fermentes Säuren auf das Eiweiss einwirken. Jedenfalls braucht doch die Fällung des Eiweisses durch eine Säure noch nicht eine Umwandlung in Acidalbumin einzuschliessen.

In meinem Falle wurde die von Globulinen befreite und mit Sodalösung vermischte Albuminlösung durch Kupfersulfatlösung gefällt, der abfiltrirte Niederschlag wiederholt in wenig Alkali gelöst und sofort durch Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure wieder gefällt, endlich der Niederschlag mit starker Kalilauge versetzt, die so entstandene Lösung nach 24 Stunden mit überschüssiger Salzsäure gefällt und der Niederschlag dann ausgewaschen. Wie ich[2]) von Anfang an betont habe, war a priori bei meiner Darstellungsmethode viel eher der Uebergang des Albumins in Alkalialbuminat denkbar, da das Eiweiss 24 Stunden mit starker Kalilauge (allerdings in der Kälte) in Berührung blieb. Freilich zeigte mein Albumin durchaus nicht die Eigenschaften des Alkalialbuminates, und diese Annahme musste mir erst recht als unmöglich erscheinen, sobald sich der

---

[1]) Die Zuverlässigkeit einzelner von Aronstein gemachter Angaben ist mir allerdings nach privaten Mittheilungen, die ich Prof. Alex. Schmidt verdanke, nachträglich zweifelhaft geworden, da Schmidt selbst durch unrichtige Anbgaen von A. getäuscht worden ist.

[2]) Diese Berichte XXII, 3046.

Schwefel-Gehalt meines Präparates als der des Albumins (ca. 1.9 pCt.) ergab. Eben deshalb habe ich so genaue Schwefel-Bestimmungen auszuführen mich bemüht; denn aus ganz geringen Abweichungen der sonstigen procentischen Zusammensetzung, wie sie die Eiweissanalysen ergeben, lässt sich so gut wie nichts schliessen. Alkalialbuminate und Acidalbumin sind meines Wissens etwas Kohlenstoff-reicher als Eieralbumin. Ich war bisher der Ansicht, dass das Albumin bei Ueberführung in Alkalialbuminat stets Schwefel-ärmer wird, also wesentliche Aenderungen des Moleküles erleidet, und ähnlich auch bei Ueberführung in Acidalbumin. Ein Alkalialbuminat mit 1.9 pCt. Schwefel ist mir bisher nicht bekannt geworden, gewöhnlich enthalten Alkalialbuminate noch unter 1 pCt., und das als Syntonin bezeichnete Acidalbumin enthält nach Stohmann's Analysen[1]) auch nur ca. 1 pCt. Schwefel.

Wer also mein Eiweiss eine Art von Acidalbumin oder Alkalialbuminat nennt, der muss beweisen, dass es die Haupteigenschaften des Acidalbumins etc. besitzt, oder wir müssen die mit den Worten »Acidalbumin« und »Alkalialbuminat« bisher verbundenen Begriffe total ändern, resp. eine durchaus neue Categorie von Eiweisskörpern aufstellen. Mein aschefreies Eiweiss besitzt, wenn auch etwas Salzsäure enthaltend, die charakteristischen Eigenschaften des Acidalbumins durchaus nicht, wie die nachstehende vergleichende Zusammenstellung erweist. Wer hat vor allem bisher ein durch Alkohol, Aether etc. nicht fällbares Acidalbumin hergestellt??

	Acidalbumin.	aschefreies Albumin.
In Wasser	nicht löslich	löslich
In verdünnter Salzsäure	löslich	nicht löslich
Aus der Lösung durch Alkohol, Aether etc.	fällbar	nicht fällbar
Aus der Lösung durch überschüssige Salzsäure	nicht gefällt	gefällt
Aus der Lösung durch Neutralsalze . .	theilw. gef.	gefällt.

Die Uebereinstimmung besteht nur darin, dass beide in Alkalien löslich sind, was ziemlich für alle Eiweisskörper gilt, und dass beide durch Siedhitze nicht coagulirt werden, was ja allerdings wichtig ist, aber immerhin an sich noch nichts beweist.

Nun könnte man ja meinen, die Differenz in den Eigenschaften beruhe darauf, dass mein Präparat eben ein aschefreies Acidalbumin resp. Alkalialbuminat sei, was man bisher nicht gekannt hätte. Etwas Derartiges scheint Werigo anzunehmen. Allein zu

[1]) Stohmann u. Langbein, loc. cit., 356.

einer solchen Auffassung liegt meines Erachtens vorläufig kein genügender Grund vor. Es ist ja wohl möglich, dass sich diese Auffassung einmal als richtig erweisen wird, aber alsdann müssen wir eben unsere Begriffe von Acidalbumin u. s. w. total verändern oder aber, wie schon betont, eine ganz neue Categorie von Eiweisskörpern (aschefreie Acidalbumine mit der procentischen Zusammensetzung des Albumins) aufstellen. Vorläufig scheint es mir noch richtiger, das aschefreie Eiweiss, wie ich es bisher beschrieben habe, als eine Verbindung des von Aschebestandtheilen (anorgan. Basen u. s. w.) befreiten Albumins mit 1 bis 2 pCt. Salzsäure, aber nicht als ein Acidalbumin aufzufassen, was eben durchaus nicht dasselbe zu sein braucht. Die Eigenschaften meines Albumins stimmen mit keinem der bisher bekannten Eiweisskörper, relativ am meisten noch mit der sogenannten Hemialbumose Kühne's überein. Dass das Albumin sich, analog den Amidosäuren, mit Säuren zu vereinigen vermag, ohne dabei sein Molekül zu verändern, ist doch sehr wohl denkbar.

Was den Gehalt an Salzsäure anlangt, so habe ich in dem wiederholt gelösten und gefällten, völlig ausgewaschenen Präparate schliesslich gefunden: 1.4 pCt. Chlor, was 2 Mol. Salzsäure auf 3 Atome Schwefel im Albumin-Moleküle entsprechen würde. Wahrscheinlich vermag sich also das Albumin mit der Salzsäure in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden.

Ich bin nun bemüht gewesen, dieser Verbindung die Salzsäure auf dem Wege der Dialyse zu entziehen. Die Thatsachen, welche ich dabei beobachtete, theile ich hier vorläufig mit, die weitere Feststellung und Erforschung derselben der Zukunft überlassend. Es zeigte sich, dass es in der That gelingt, die Salzsäure durch Dialyse bis auf unwägbare Spuren fortzuschaffen. Dabei lässt sich Folgendes beobachten: die wässrige Lösung meines aschefreien Albumins auf dem Dialysator zeigt eine allmählich eintretende Scheidung des Eiweisses vom Wasser, je vollständiger ersteres die Salzsäure verliert. Nach dem Verluste der Salzsäure bildet das Eiweiss eine durchsichtige Gallerte, die aber kein Bestreben hat, sich mit Wasser zu einer filtrirbaren Lösung zu vereinigen.

Erwärmt man die in Wasser suspendirte Gallerte zum Sieden, so tritt äusserlich eine Veränderung ein, sie wird compact, weiss und nimmt entschieden krystallinisches Aussehen und Beschaffenheit an, namentlich auch beim Eintrocknen. Ganz ähnlich wirkt die Behandlung der Gallerte mit Alkohol. Das auf solche Weise gewonnene krystallinische Pulver löst sich nicht in reinem Wasser, aber sofort bei Zusatz einer Spur von Salzsäure, worauf die Lösung die Eigenschaften meines in Wasser gelösten aschefreien Albumins zeigt. Hieraus folgt, dass das aschefreie Albumin erst durch die Vereinigung mit einer kleinen Menge von Salzsäure in Wasser löslich wird, während

es aus dieser Lösung durch grössere Mengen von Salzsäure gefällt wird und andererseits bei völliger Entziehung der Salzsäure seine Löslichkeit in Wasser einbüsst. Das dialysirte aschefreie Albumin löst sich selbstverständlich auch durch eine Spur freien Alkalis. Die beim Sieden eintretende Veränderung scheint also lediglich aus dem Uebergang der colloïden in die krystallinische Modification zu bestehen. Ob dem in der That so ist, oder ob nicht doch das Eiweissmolekül Veränderungen erlitten hat, wird eine genauere Untersuchung des Präparates zu erweisen haben. Es wäre mir sehr dankenswerth, wenn auch andere Fachgenossen sich wieder an diesen Untersuchungen betheiligten. Die bisher bekannten Eiweisskörper in krystallisirtem Zustande scheinen allesammt sehr aschearm zu sein; der aus Kürbissamen gewonnene ist Stickstoff-reicher, Schwefel-ärmer als das Albumin. Es wird auch von Interesse sein, zu entscheiden, in welchem Verhältniss der von mir gewonnene Eiweisskörper zu den von Hofmeister[1]) hergestellten Eiweisskrystallen steht, die auch als aschefrei bezeichnet werden. Dass die letzteren, worauf H. selbst hinweist, kein unverändertes Albumin sein können, ergiebt sich schon aus ihrem relativ sehr geringen Schwefel-Gehalte.

Welche Schwierigkeiten bei der Erforschung der Eiweisskörper zu überwinden sind, das lernt man um so mehr erkennen, je eingehender man sich mit diesen Substanzen bekannt macht, deren alte Bezeichnung »Proteïne« man fast von ihrer Proteus-Natur abzuleiten versucht sein könnte. Aber das Ziel ist der Arbeit werth; denn mit der Erforschung des Eiweisses gewinnen wir erst den richtigen Boden zur Aufführung des Gebäudes der physiologischen Chemie.

Halle, im Januar 1892.

26. Eduard Hoffmann und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Benzoylverbindungen.

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

In jüngster Zeit hatten wir mehrfach Gelegenheit, die Schotten-sche Methode der Benzoylirung anzuwenden, und wurden dadurch zu dem Versuche angeregt, wie sich wohl die einfachsten benzoylirbaren Amine, vor allem das Ammoniak selbst, bei der Reaction verhalten möchten. Wir behandelten daher verdünntes wässeriges Ammoniak mit Benzoylchlorid — wir wählten ein zufällig zur Verfügung stehen-

[1]) Hofmeister, Zeitschr. für physiolog. Chemie XVI, 187.

des Präparat des letzteren, ohne uns um dessen Herkunft zu kümmern — und waren nicht wenig überrascht, beim Umkrystallisiren der erhaltenen festen Masse aus Alkohol, anstatt des erwarteten Benzamides, einen prächtigen, in langen, atlasglänzenden, feinen Nadeln krystallisirenden Körper zu erhalten, welcher bei 225° — also um ca. 100° höher als Benzamid — schmilzt, in Alkohol sehr schwer löslich ist und sich durch einmaliges Umkrystallisiren frei von Benzamid erhalten liess, welch' letzteres ebenfalls reichlich entstanden war, jedoch in der alkoholischen Mutterlauge verblieb. Wir stellten den Körper mehrfach und immer mit gleichem Erfolge dar, führten auch Analysen desselben aus, welche nur, weil der Körper ca. 1.5 pCt. Chlor enthielt [vergl. die Abhandlung des Einen von uns »Notiz über das Benzoylchlorid des Handels«[1])], keine völlig scharfen Zahlen ergaben, aber über die Zusammensetzung des Körpers als einer Substanz mit 21 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen kaum einen Zweifel liessen.

Unsere Versuche wurden durch Eintritt der Ferien unterbrochen, und als wir nach Ablauf derselben den Körper von neuem darstellen wollten, schlugen alle Versuche, denselben zu erhalten, fehl. Es wurde immer nur Benzamid, aber keine Spur des höher schmelzenden Körpers erhalten. Beim Suchen nach einer Erklärung für diese überraschende Erscheinung fiel es uns auf, dass das Präparat von Benzoylchlorid, dessen wir uns anfangs bedient hatten, inzwischen aufgebraucht war, so dass wir nun mit neuem, freilich aus derselben Quelle bezogenem Chlorid arbeiten mussten. Dasselbe gab den Körper nicht, aber wir hatten uns schon früher überzeugt, dass das erst benutzte Präparat im Ganzen den Charakter der Reinheit zeigte, insofern es einen ziemlich constanten Siedepunkt aufwies und frei von Phosphorverbindungen war.

Lange, mühevolle Versuche, den Körper wieder zu gewinnen, blieben erfolglos; wir liessen ausschliesslich von verschiedenen chemischen Fabriken Deutschlands Benzoylchlorid kommen, bereiteten uns dasselbe auch selbst aus Benzoësäure, die aus Harn, aus Harz und aus Toluol gewonnen war — allein ohne Erfolg. Vor einigen Wochen endlich gelangten wir wiederum in den Besitz eines Präparates, welches wir unter dem Namen »Benzoylchlorid techn.« bezogen hatten, und dies gab uns nun wieder den früher aufgefundenen Körper.

Die Untersuchung des Chlorides gab keinen Anhalt. Dasselbe zeigte einen ziemlich konstanten Siedepunkt und im Wesentlichen die Eigenschaften des Benzoylchlorides. Es blieb daher nichts anderes übrig, als reinem Benzoylchlorid, nach Massgabe der sich uns darbietenden Vermuthungen, die verschiedenartigsten Körper zuzu-

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 4251.

setzen, und zu versuchen, ob nun bei der Behandlung mit Ammoniak und nachheriger Krystallisation die weissen Nadeln entstehen würden oder nicht. Man wird uns gestatten, die zahlreichen vergeblichen Versuche zu übergehen und schliesslich nur mitzutheilen, dass wir endlich in dem Zusatze von Bittermandelöl das Mittel fanden, den weissen Körper nach Belieben zu erzeugen. Im »Benzoylchlorid techn.« konnten wir nun auch leicht eine Verunreinigung mit Bittermandelöl nachweisen, indem wir es mit Natronlauge zersetzten und mit Wasserdampf destillirten, wobei Oeltropfen von Benzaldehyd übergingen. Zu dieser endlichen Lösung des Räthsels sind wir übrigens nicht ganz durch Zufall, sondern durch eine Beobachtung gelangt. Wir hatten gefunden, dass durch Ueberhitzen im Reagensrohre der Körper sich zersetzt und dass dabei stets ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Es war daher an das Vorliegen einer Benzylidenverbindung recht wohl zu denken.

Die Substanz lässt sich leicht nach folgender Vorschrift herstellen:

2.5 g Salmiak werden in 70 ccm Wasser gelöst, hierzu 4 g Natron, in wenig Wasser gelöst, gegeben, und unter kräftigem Umschütteln rasch eine Mischung von 7 g Benzoylchlorid und 2.5 g Benzaldehyd eingetragen. Es tritt bald Reaction unter Erwärmung ein, die am Boden des Gefässes liegende ölige Masse wird etwas dünnflüssiger, dann ballt sie sich plötzlich zu festen weissen Klumpen zusammen. Das Ganze wird nun erkalten gelassen, nach einigen Stunden die weisse Substanz abfiltrirt, auf Thontellern getrocknet und zur Entfernung des Benzamids mit lauwarmem Alkohol ausgewaschen, schliesslich in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne, oft zu Drusen vereinigte Nadeln ab, welche getrocknet sehr voluminös sind. Ihr Schmelzpunkt liegt zunächst, und zwar scheinbar constant, bei 218° C., jedoch steigt derselbe bei sehr häufigem Umkrystallisiren bis auf 225° C.

Der Körper besitzt die Formel $C_{21}H_{18}N_2O_2$, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0.1449 g Substanz gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei 744 mm Druck und 16° C.

II. 0.1674 g Substanz gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei 749 mm Druck und 23° C.

III. 0.2586 g Substanz gaben 0.7181 g Kohlensäure und 0.1359 g Wasser.

	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
N	8.48	8.39	8.22	—	pCt.
C	76.37	—	—	75.71	»
H	5.45	—	—	5.83	»

Nach seiner Entstehung war zu vermuthen, dass dem Körper die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO . NH \\ C_6H_5 . CO . NH \end{matrix} > CH\,C_6H_5$$

zukäme, dass er also Benzyliden-Di-Benzamid sei. Ein Körper dieser Structur ist nun bereits vor Jahren von Roth[1]) durch Kochen von trocknem Benamid mit Bittermandelöl dargestellt und ebenfalls als lange, feine weisse Nadeln, freilich von einem viel tieferen Schmelzpunkt (197°) beschrieben worden. Bei einer Wiederholung des Roth'schen Versuches erhielten wir indessen nach oftmaligem Umkrystallisiren unsere zuvor beschriebene Substanz mit richtigem Schmelzpunkt und den übrigen, oben geschilderten Eigenschaften.

Um den Körper nach dem Roth'schen Verfahren zu bereiten, verfährt man folgendermassen:

3 g Benzamid werden mit einem grossen Ueberschusse reinem Benzaldehyd 2 Stunden am Rückflusskühler im schwachen Sieden gehalten. Dann wird der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestillirt, die zurückbleibende gelbliche Masse mit wenig Aether ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Wir erhielten dann nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol weisse Nadeln, die bei 204—209° C schmolzen. Ihr Schmelzpunkt stieg nach 4maligem Umkrystallisiren bis auf 218°. Im Uebrigen verhielt sich der Körper vollständig wie der von uns gewonnene. Die Constitution unserer Verbindung ergiebt sich aus folgendem Spaltungsversuch:

Erhitzt man den Körper mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° C, so wird er in Salmiak, Benzoësäure und Benzaldehyd verwandelt. Die drei Spaltungsproducte werden im reinen Zustande gewonnen, der Benzaldehyd zum Ueberfluss als Hydrazon identificirt.

Hier sei noch bemerkt, dass der Körper aus fertigem Benzamid und Bittermandelöl in wässeriger oder alkoholischer, mit Alkali versetzter Flüssigkeit unter den Bedingungen unseres Versuches nicht entsteht.

Die Bildung des Körpers ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$2\,C_6H_5 . COCl + C_6H_5 . COH + 2\,NH_3 = 2\,HCl + H_2O + C_{21}H_{18}N_2O_2$$

Nachdem nun das räthselhafte Entstehen des Körpers sowie seine Structur aufgeklärt war, drängte sich die Frage auf, wie die Verunreinigung des angewandten Benzoylchlorides mit dem Benzaldehyd

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 76.

zu erklären sei. Dass dieselbe öfter vorkommt, bewies der Umstand, dass wir nun mehrfach, und zwar in Intervallen von fast einem Jahre, Präparate von Benzoylchlorid oder auch »Benzoylchlorid techn.« bezogen haben, in welchen sich Bittermandelöl befand. Benzoylchlorid, das aus Benzoësäure bereitet ist, kann unmöglich Benzaldehyd enthalten und die Frage erscheint daher ohne Kenntniss der technischen Bereitungsweise nicht sicher lösbar. Indessen möge eine Vermuthung hier Platz finden:

Der Güte des Hrn. Prof. E. Nölting verdanken wir die Mittheilung, dass Benzoylchlorid aus Benzotrichlorid und Bleioxyd oder Zinkoxyd technisch herstellbar ist, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . CCl_3 + ZnO = C_6H_5 . COCl + ZnCl_2.$$

Nimmt man an, dass unser »Benzoylchlorid techn.« auf diese Weise bereitet war, so wäre das Auftreten von Bittermandelöl erklärlich. Das technische Benzotrichlorid enthält etwas Benzalchlorid, dies aber geht bei der Behandlung mit Metalloxyden in Benzaldehyd über.

Es wäre gewiss nicht nur für uns von Interesse, wenn von technischer Seite Mittheilung über die Gewinnung des »Benzoylchlorid techn.« gemacht würde, welches jetzt, wie es scheint, für die Herstellung von Basen der Cocaïngruppe in grösserer Menge bereitet wird.

Der erst jüngst von dem Einen von uns an dieser Stelle geäusserte Wunsch[1]), dass die Fabrikanten neben dem gewöhnlichen auch ein chemisch reines Benzoylchlorid in den Handel bringen möchten, (welcher sich damals freilich nicht auf eine Verunreinigung mit Benzaldehyd, die wohl seltener vorkommt, sondern auf Beimengungen von Chlorbenzoylchorid bezog) erhält durch unsere Beobachtung eine neue Begründung.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

[1]) Diese Berichte XXIV, 4251.

27. W. Lusi: Neue Mittheilungen über Kohlenstoff.

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

1. Ueber spiegelnden, silberfarbigen Kohlenstoff.

Von Zeit zu Zeit werden neue Varietäten von künstlicher Kohle oder von Kohlenstoff hergestellt, welche sich durch besondere physikalische oder chemische Eigenthümlichkeiten auszeichnen. So gelang es ja beispielsweise erst im vorigen Jahre L. Schützenberger, durch pyrogene Zersetzung von Cyan bei Gegenwart von Kryolith eine höchst eigenthümliche, sich in Form langer, verfilzter Fasern absetzende Kohle zu erhalten[1]).

Einen ebenfalls höchst eigenartigen Kohlenstoff oder eine höchst eigenartige Kohle habe ich in letzter Zeit hergestellt. Was zunächst die Darstellung dieses Kohlenstoffes anbetrifft, so ist diese die folgende. Man erhitzt einen Porzellangegenstand (z. B. einen Porzellantiegel oder einen Porzellantiegel-Deckel) in einem Fourquignon-Leclercq'schen Gebläseofen bis zur höchst erreichbaren Temperatur. (Eine solche im Wesentlichen aus einer, behufs Eintritts der Flamme unten mit einer Oeffnung versehenen Muffel, worin der Tiegel oder dergleichen steht, und einer darüber gestülpten Thonkappe bestehender Ofen wird durch ein sich in einem Schloesing'schen Brenner vereinigendes Gemenge von Leuchtgas und Luft, welch' letztere durch ein Damoiseau'sches Wassertrommel-Gebläse eingepresst wird, gespeist.) Die höchst erreichbare Temperatur ist für diesen Ofen ungefähr die Schmelztemperatur des Platins, also circa 1770°. Hat man das Porzellan eine Zeit lang auf dieser Temperatur erhalten, so stellt man plötzlich die Luftzufuhr zum Ofen ab, so dass also nun das sich auf der höchsten Weissgluth befindliche Porzellan plötzlich von einer leuchtenden, stark russenden Flamme umspült wird. Man dreht diese Flamme kleiner und lässt sie ungefähr 10 Minuten bis eine Viertelstunde auf das Porzellan einwirken. Hebt man nach dieser Zeit die Thonkappe des Ofens ab, so findet man, dass der Porzellangegenstand sich mit einer eigenthümlichen Kohle beschlagen hat. War das Porzellan unglasirt, so ist es nun genau wie mit Graphit überzogen; war es glasirt, so ist es mit einem hellen, silberfarbigen, ganz metallisch aussehenden und — was das Interessanteste ist — vollkommen spiegelnden Ueberzuge versehen. Dieser Kohlenstoffspiegel ist von Silberspiegeln kaum, oder unter Umständen wohl nicht zu unterscheiden. Theilweise haftet er so fest an dem Porzellan, dass man ihn mit einem Tuche putzen kann. Zum Theil sondert er sich aber auch ab, indem dabei prächtige, spiegelnde, gewöhnlich

[1]) Compt. rend. 111, 1890, p. 774.

dreistrahlige Facetten von wundervollem Glanze entstehen. Blättert man diesen Kohlenstoff, welcher sich so vom Porzellan abgesondert hat, ganz ab, so rollt er sich zusammen und die entstehenden Rollen gleichen ganz Metallepähnen. Diese abgeblätterten, biegsamen, spiegelnden Kohlenstoffhäutchen sind ausserordentlich dünn und in Folge dessen ungemein leicht, der geringste Hauch treibt sie davon. Sie haften an allen Körpern, an Glas, an den Fingern, an Holz etc. genau wie Blattsilber und verleihen den damit überzogenen Gegenständen auch ein ganz ähnliches Aussehen.

Was den auf unglasirtem Porzellan abgesetzten Kohlenstoff anbetrifft, welcher vollständig einem Graphitüberzuge gleicht, so ist dieser im Gegensatz zu dem soeben beschriebenen nicht spiegelnd. Auf Papier giebt dieser graphitähnliche Kohlenstoff einen Strich, welcher vom echten Graphitstrich nicht zu unterscheiden ist.

Beim Absatz dieser Kohlenstoffvarietäten wird das Porzellan nicht verändert. Bemerkenswerth ist es, dass, wenn man auf diese Weise einen Tiegel überzieht (welcher also offen und mit der Mündung nach oben in der Muffel über der Flamme steht), er auswendig und inwendig mit dem silberfarbigen, resp. wenn es ein unglasirter Porzellantiegel ist, graphitähnlichen Kohlenstoff überzogen wird. Ja, manchmal ist das Innere des Tiegels mit der eigenthümlichen Kohle beschlagen, während sich auf der Aussenseite fast nichts abgesetzt hat. — Auf je höhere Temperaturen und je anhaltender man den glasirten Porzellangegenstand im Fourquignon-Leclercq'schen Gebläseofen erhitzt hat, desto spiegelnder und silberähnlicher wird dann beim Umspülenlassen des Gegenstandes von der leuchtenden, russenden Flamme der sich absetzende Kohlenstoff.

Was nun die Natur dieses eigenthümlichen Körpers anbetrifft, so kann ich darüber Folgendes berichten. Die beschriebenen physikalischen Eigenschaften, wie z. B. das Spiegelungsvermögen etc., haben ihren Grund nicht in anorganischen Beimengungen, denn dieser Kohlenstoff ist davon vollständig frei, er ist aschenfrei. — Er verbrennt schon an der Luft nicht schwierig. — Wegen seiner ausserordentlichen Leichtigkeit war die Analyse schwierig, indem anscheinend grosse Mengen der zusammengerollten Blättchen ein ausserordentlich geringes Gewicht hatten. Die Analyse ergab reinen Kohlenstoff, ohne einen Gehalt an Wasserstoff; indessen war die angewandte Menge so gering, dass ich das Resultat zwar für wahrscheinlich, aber nicht für sicher richtig halten kann. Ich hatte eine Menge hergestellt, welche in ein (langes) Porzellanschiffchen kaum hinein zu bringen war, aber, wie sich zeigte, doch nur ein halbes hundertstel Gramm wog. Da die Herstellung von selbst so geringen Mengen, wie man sie zu einer Verbrennung braucht, langwierig ist, sah ich von weiteren Analysen ab. Ich habe deshalb hier manchmal von Kohlenstoff, manchmal von

Kohle gesprochen, weil es nicht ausgeschlossen ist, dass die Substanz doch etwas Wasserstoff und Sauerstoff enthält. — Die von mir in diesen Berichten[1]) beschriebene Salpetersäurereaction der Graphite giebt weder die graphitähnliche, noch die silberglänzende Kohle, beide Varietäten sind also kein Graphit. Krystalle waren ebenfalls an beiden Varietäten nicht wahrzunehmen, wenn man aber die silberfarbigen Häutchen zwischen Objectträger und Deckglas zerreibt und dann unter Anwendung sehr starker Vergrösserungen betrachtet, so macht das Product doch einen krystallinen Eindruck. Bemerkenswerth ist dabei noch, dass dieser Kohlenstoff trotz seiner ungemein feinen Vertheilung, trotz der ungemeinen Dünne dieser Blättchen, keine Spur von Licht durchlässt — ein Zeugniss für die absolute Lichtundurchlässigkeit des nicht als Diamant krystallisirten Kohlenstoffes.

2. Weitere Graphit- und Graphititvorkommnisse.

Ich habe festgestellt, dass das, was man bisher als Graphit bezeichnete, in Wirklichkeit nicht eine, sondern zwei Modificationen des Kohlenstoffs umfasst, und habe diese Mineralien, je nachdem sie die Salpetersäurereaction der Graphite geben oder nicht, als Graphite resp. Graphitite bezeichnet[2]). In meiner letzten Abhandlung habe ich die Resultate von Untersuchungen mitgetheilt, welche an vierzehn verschiedenen natürlichen sogen. Graphitvorkommnissen vorgenommen wurden, und welche ergaben, dass davon sieben Graphit und sieben Graphitit waren.

Es ist mir in letzter Zeit gelungen, mich noch in den Besitz einer grossen Anzahl anderer Vorkommnisse zu setzen, welche ich auf ihre Zugehörigkeit zum Graphit oder zum Graphitit untersucht habe. Ich gebe die Resultate dieser Untersuchung im Folgenden wieder.

Es gaben die Salpetersäurereaction des Graphites und erwiesen sich daher als Graphite die folgenden Vorkommnisse:

1. Das Vorkommniss von Bamle in Norwegen.
2. Das Vorkommniss von Marbach, Niederösterreich.
3. Das Vorkommniss von Argenteuil, Canada.
4. Ein Vorkommniss aus Spanien.
5. Das Vorkommniss im zersetzten Gneiss von Pfaffenreuth.
6. Vorkommniss aus Massachusets.
7. Das Vorkommniss in Salit, Amity, New-York.
8. Das Vorkommniss in Wollastonit, Greenville, Ontario.
9. Vorkommniss auf Gneiss von Skŭtterŭd, Norwegen.

---

[1]) W. Luzi, diese Berichte XXIV, 4085.

[2]) W. Luzi: Beiträge zur Kenntniss des Graphitkohlenstoffes, Zeitschrift für Naturwissenschaften, Bd. 64, S. 224. Ferner die citirte Abhandlung in diesen Berichten.

Es gaben die Salpetersäurereaction des Graphites nicht und erwiesen sich daher als Graphitite die folgenden Vorkommnisse:

1. Das Vorkommniss von Altstadt in Mähren.
2. Das Vorkommniss von Storgård, Finnland.
3. Das Vorkommniss von Irkutsk, Sibirien.
4. Das Vorkommniss von Karsok, Omenask Fjord, Grönland.
5. Das Vorkommniss von Wake County, Nord-Carolina.
6. Das Vorkommniss von Takaschimiza, Kreis Fuen, Provinz Etschin, Japan.
7. Das Vorkommniss von Levigliani, Apenninen.
8. Das Vorkommniss vom Diedelkopf, Tirol.

Mit den in der oben citirten Abhandlung angeführten Vorkommnissen habe ich jetzt insgesammt 31 untersucht. Davon waren sechszehn Graphit und fünfzehn Graphitit. — Auch eine auf künstlichem Wege gewonnene Substanz, welche als Graphit galt, habe ich untersucht. Nach G. Rose geht der Diamant, wenn er bei Abschluss der Luft sehr stark erhitzt wird, in Graphit über[1]). Ich habe dieses Experiment wiederholt. Nach circa 25 Minuten dauerndem, sehr starkem Erhitzen eines Diamantkryställchens bei — übrigens wohl nicht ganz vollkommenem — Luftabschluss war der Diamant auf seiner Oberfläche mit einer schwärzlich-grauen Schicht bedeckt, welche sich unter dem Mikroskop als aus Kügelchen oder vielmehr hohlen Halbkügelchen von starkem Graphit- resp. Metallglanze und graphitgrauer Farbe bestehend erwies. Diese graphitgrauen Kügelchen schienen eine krystalline Structur zu besitzen, gaben aber die Salpetersäurereaction des Graphites nicht, waren also auch kein Graphit.

28. Theodor Wilm: Ein Vorlesungsversuch.

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

Vor längerer Zeit hatte Woehler[2]) einen einfachen Apparat vorgeschlagen, um die Beladung von Palladium mit Wasserstoff zu beobachten. — Obgleich sich jene interessante Erscheinung auf die von Woehler angegebene Weise auch einem grösseren Publicum vor Augen führen lässt, so beansprucht dennoch die Vorbereitung und Ausführung eines solchen Versuches weit mehr Zeit, als für ein sicher und schnell auszuführendes Vorlesungsexperiment gewöhnlich zulässig

[1]) Monatsber. d. Berl. Akad. 1872, Juni, S. 516.
[2]) Diese Berichte IX, 1715.

sein dürfte; dasselbe gilt in noch grösserem Masse von einer von H. Schiff[1]) vorgeschlagenen Modification desselben Versuches.

In sehr einfacher und für ein grösseres Auditorium auch aus weiter Entfernung deutlich zu verfolgender Weise lässt sich die Occlusion des Wasserstoffs durch Palladium folgendermaassen zeigen.

Ein U-förmig gebogenes, unten in der Mitte zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Röhrchen von gewöhnlichem Glase ist an einem Ende mit seinem rechtwinklig abgebogenen Schenkel mit den Waschflaschen verbunden, durch welche Wasserstoff, aus einem Kipp'schen Apparate entbunden, behufs Reinigung und Trocknung streicht. Auf dem anderen Schenkel des U-Röhrchens ist vermittelst eines dickwandigen Stückchens Kautschuckrohres ein absolut dicht schliessender Glashahn so aufgesetzt, dass sich die möglichst eben abgeschnittenen und rund abgeschmolzenen Mündungen berühren, um die Gasdiffusion möglichst gering zu machen.

Das Palladium wird in Schwammform angewendet, am besten, wie es aus dem leicht rein zu erhaltenden, gelben, krystallinischen Salz, dem Palladosammoniumchlorid, $PdCl_2 . 2NH_3$, durch mässiges Glühen an der Luft und zuletzt kurze Zeit in einer Wasserstoffatmosphäre resultirt.

Nachdem man ungefähr 3—4g Palladiumschwamm in die kugelförmige Erweiterung der U-Röhre gebracht hat, erhitzt man in einem Strome trocknen Wasserstoffgases erst das Metall, darauf die ganze U-Röhre zur Entfernung des gebildeten Wassers vorsichtig mit der Flamme eines gewöhnlichen Gasbrenners. Nachdem die Luft längst sowohl aus dem Röhrchen als auch aus dem Palladiumschwamm verdrängt ist, gelingt es selbst bei recht starkem Gasstrome und während das Metall noch eine sehr hohe Temperatur besitzt, in den seltensten Fällen, eine constant brennende Wasserstoffflamme jenseits des Glashahnes anzuzünden; nur wenn bei starker Gaszufuhr der Austritt des Wasserstoffs durch den Glashahn auf ein Minimum reducirt wird, so dass der Wasserstoff über dem Palladium sich unter einem gewissen Drucke befindet, lässt sich eine kleine constant brennende Flamme erhalten, während man bei ganz geöffnetem Glashahn nur eine Reihe explosionsartig aufbrennender und sofort verlöschender Flammen beobachtet.

Nachdem der Palladiumschwamm noch kurze Zeit stärker aber noch weit unter Rothgluth erhitzt worden ist, wobei er erfahrungsgemäss keinen Wasserstoff occludiren kann, hört man auf zu erwärmen und schliesst nach einigen Secunden den Glashahn an einem Schenkel der U-Röhre.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1727.

Jetzt beobachtet man die intensive Occlusionserscheinung, indem bei ungehindertem Wasserstoffaustritt aus dem Kipp'schen Apparate, trotz des absolut dichten Verschlusses durch den Glashahn des U-Rohres, der Wasserstoffstrom, in ursprünglicher Kraft in den geschlossenen Apparat einströmend, vom sich allmählich abkühlenden Palladium mehrere Minuten lang aufgenommen wird. Nach und nach wird der Wasserstoffstrom langsamer und hört endlich ganz auf, wenn nach vollständiger Abkühlung der Palladiumschwamm genugsam beladen ist. Erhitzt man nun neuerdings das mit Wasserstoff beladene Metall, während noch einerseits der Zutritt des Gases aus dem Kipp-schen Apparat wie von Anfang an derselbe bleibt, andrerseits der Glashahn am U-Rohr geöffnet ist, so kann man nun eine langgestreckte, starke und constant brennende Flamme von Wasserstoff an der Mündung des Glashahnes anstecken, welche sich aber sofort bedeutend verkleinert und schnell erlischt, sowie das Erhitzen der den Metallschwamm enthaltenden Kugel unterbrochen wird; dieser Umstand allein schon ist sehr geeignet, die bei der geringsten Abkühlung des noch sehr heissen Schwammes sofort beginnende intensive Occlusion von Wasserstoff zu veranschaulichen.

Der Versuch dauert nur wenige Minuten und lässt sich mit einem auf angegebene Weise mit Palladiumschwamm beschickten Röhrchen beliebig oft wiederholen. Etwas störend wirkt nur nach beendigter Occlusion und nachdem der Glashahn, sowie das andere Ende des U-Röhrchens dicht verschlossen worden, die allmähliche Bildung von einem Wasserbeschlag in beiden Schenkeln über dem Palladium. Es kann dies nur eine Folge der unvermeidlichen Diffusion von Wasserstoff und des Austausches desselben gegen Luft durch die noch so gut schliessenden Kautschukverbindungen sein; daher man, falls der Versuch nach längerer Zeit wiederholt werden soll, immer erst die oben beschriebene Trocknung der Röhre und ihres Inhalts durch Erhitzen in trocknem Wasserstoffstrome auszuführen gezwungen ist.

St. Petersburg, im December 1891.

Laboratorium der Kaiserl. Ingenieur-Akademie.

28. Theodor Wilm: Ueber Palladiumoxydul.

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

Ueber die Oxyde des Palladiums, sowie über das Verhalten des Palladiums in Luft bei höherer Temperatur enthalten die meisten Lehr- und Handbücher der Chemie ziemlich veraltete, seither kaum controllirte, zum Theil widersprechende Angaben. — Allgemein wird das Palladium als ein dem Platin ähnliches, doch in der Farbe dunkleres Metall geschildert, welches beim Erhitzen an der Luft oberflächlich blau anlaufen soll, ohne dass diese Erscheinung von einer nachweisbaren Gewichtszunahme begleitet sei [1]). Wasserstoff soll diesen Anflug schon bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan reduciren und die ursprüngliche Färbung des Metalls wiederherstellen. Leider ist dabei nirgends angegeben, in welcher Form sich das Metall befunden hat, d. h. ob als Palladiumschwamm oder vorher geschmolzen und gewalzt in Form von Blech. Endlich soll das durch Erhitzen an der Luft oberflächlich oxydirte Metall bei höherer Temperatur (welcher?) wieder zersetzt und zu oxydfreiem Palladium werden.

Schon vor längerer Zeit mit der Darstellung und Untersuchung verschiedener Oxydationsstufen des Rhodiums, über welche ich bald zu berichten hoffe, beschäftigt, habe ich im Anschluss daran das Verhalten des Palladiums bei höherer Temperatur in der Luft und in Sauerstoff geprüft und erlaube mir in Kürze Folgendes darüber mitzutheilen.

Zu den Versuchen habe ich vorläufig das Metall nur als Schwamm angewandt, dargestellt durch Erhitzen von Palladosammoniumchlorid, $PdCl_2 . 2NH_3$, zuerst an der Luft und darauf in Wasserstoff. Letzteres ist durchaus nöthig, will man das Metall ganz oxydfrei haben; in dieser Form gleicht es vollkommen dem Platinschwamm, besitzt aber namentlich nach kurzem Ueberleiten von Wasserstoff ein silberweisseres Ansehen als jener.

Unter den in Gmelin-Kraut's Handbuch (loc. citat.) angeführten Eigenschaften des Palladiums findet sich über dessen Verhalten bei längerem schwachen Glühen an der Luft nur eine Angabe von Cock, nach welcher es dabei mit einer bröckligen Rinde von braunem Oxydul bedeckt würde; bis auf die Farbe des entstehenden Oxydes kann ich diese Angabe bestätigen, wie ich aber gleich zeigen werde, verläuft die Oxydation nicht oberflächlich, sondern geht durch die ganze Masse des Metallschwammes, namentlich vollständig aber in einer Sauerstoffatmosphäre und zwar bis zur Bildung des Oxyduls von der Zusammensetzung PdO.

---

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. III, 1223.

Erhitzt man frisch reducirten Palladiumschwamm in einem offenen Porcellantiegel an der Luft über einem gewöhnlichen Gasbrenner, so färbt sich das Metall schnell dunkler und läuft bald in allen möglichen Farben von schwarzbraun, violett, dunkelblau und grünblau an. Die Gewichtszunahme ist schon in verhältnissmässig kurzer Zeit eine beträchtliche und betrug z. B. in einem Falle bei ca. 1 g Palladium nach ½—¾ Stunden an 0.03—0.04 g. Durch weiteres Erhitzen wird die Färbung des Schwamms eine homogenere und bleibt endlich trotz anhaltendem nicht zu starkem Glühen eine dunkelgraugrüne mit einem Stich in's bläuliche. Da, wie weiter unten gezeigt wird, das gebildete Oxyd durch sehr hohe Temperatur zersetzt wird, so gelingt es nicht, die Oxydation durch Glühen im offenen Tiegel an der Luft bis zu constantem Gewicht zu treiben; doch gelangt man, indem die Gewichtszunahme von Zeit zu Zeit bestimmt wird, bei nicht zu starkem Erhitzen, etwa bei anfangender dunkler Rothgluth, zu einer Grenze, bei welcher das Product ziemlich genau der Zusammensetzung eines Suboxydules von der Formel Pd_2O entspricht, wie beispielsweise folgender Versuch ergab: aus 0.9667 g Palladiumschwamm wurden nach ungefähr vierstündigem Glühen bald auf kleinerer bald auf grösserer Flamme 1.0392 g; demnach enthielt das gebildete Oxyd 93.02 pCt. Pd und 6.89 pCt. O (aus der Differenz) während sich für Pd_2O (Pd = 106) 92.99 pCt. Pd und 7.01 pCt. O berechnen.

Dem äusseren homogenen Ansehen nach könnte man dieses Product, unter dem Mirkoskop betrachtet, wobei es selbst in zerriebenem Zustande kaum deutliche metallglänzende unoxydirte Partikelchen in dunkelblaugrün schimmernder Masse erkennen lässt, anfangs für das wirkliche Suboxydul Pd_2O halten, wenn nicht schon ein weiteres Glühen eine steigende Gewichtsveränderung bewirkte, was auf die Wahrscheinlichkeit deutet, dass man in diesem Stadium der Oxydation nur ein Gemenge des Oxyduls PdO mit Metall im Verhältnisse von PdO + Pd vor sich hat. In der That zeigt sich die Nichthomogenität schon beim achtsamen Zerreiben der oxydirten Stücke im Achatmörser, wobei der grösste Theil derselben freilich sehr leicht zu einem gleichförmig aussehenden dunkelgrüngrauen Pulver zerfällt, andere Stückchen aber sich wie Metallschwamm nicht zerreiben, sondern zu metallisch glänzenden grauen Massen zusammendrücken lassen. Noch schlagender beweist aber das Vorhandensein eines Gemenges von Oxydul mit Metall das Verhalten der Masse zu Säuren; denn, da das Oxydul an und für sich beim Kochen in Säuren und sogar Königswasser absolut unlöslich ist, so genügt nur ein Uebergiessen des vermeintlichen Suboxyduls Pd_2O mit Salpetersäure, um sofort durch die charakteristische Braunfärbung der Säure schon in der Kälte die Gegenwart von noch unoxydirtem Palladium nachzuweisen. Behandelt man zur vollständigen Entfernung alles Me-

talls die ganze oxydirte Masse am besten mit Königswasser, welches Palladium ausserordentlich leicht löst, filtrirt vom rückständigen graugrünen Pulver ab, wäscht dieses gut aus und trocknet es, so zeigt die Analyse, dass dasselbe vollkommen mit der Zusammensetzung des Oxyduls PdO übereinstimmt, wie man es noch einfacher durch nicht zu starkes Glühen von Palladium in Sauerstoffgas erhält.

Ich habe schon bemerkt, dass es mir vorläufig noch nicht gelungen ist, durch fortgesetztes und stärkeres Glühen des anfangs für Suboxyduls angesehenen Productes im Tiegel an der Luft, zu Palladiumoxydul oder selbst nur bis zu einer constant bleibenden Gewichtszunahme zu kommen. Den Grund davon sehe ich in der Schwierigkeit, bei hoher Gasflamme die Temperatur so zu reguliren, dass noch keine Zersetzung des Oxyduls eintritt, oder aber in dem Umstand, dass, während der Tiegel mehr oder weniger vollkommen von der oft flackernden Flamme umspült wird, Theile unvollständig verbrannten Leuchtgases reducirend einwirken.

Dabei kann auch die eigenthümliche Einwirkung von glühendem Palladium auf Leuchtgas in's Spiel kommen, wobei Letzteres unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt wird, wenn man, wie ich vor längerer Zeit [1]) gezeigt, Palladiumschwamm unter geeigneten Umständen im Tiegel erhitzt und dabei in der Nachbarschaft des Palladiums oft ganz merkwürdige Formen von Kohlenstoffablagerungen beobachtet; darauf deuteten die wiederholt bei Anwendung hoher Hitze, also langer Gasflamme, aussen an den Wänden und am Boden des Tiegels entstandenen Beschläge schwer verbrennlicher Kohle, deren Bildung jedes Mal mit einer bedeutenden Gewichtsabnahme der oxydirten Masse zusammenfiel.

Im Ganzen scheint eine kaum dunkle Rothgluth erreichende Hitze am geeignetsten zu einer möglichst weitgehenden Oxydation von Palladiumschwamm zu sein, wie aus folgendem Versuch ersichtlich ist.

0.7098 g Palladiumschwamm erfuhren nach einstündigem mässigen Erhitzen schon eine Gewichtszunahme von 0.0654 g, welche also der Bildung eines Oxyds mit mehr Sauerstoffgehalt, als das Pd_2O verlangt, entspricht, nämlich 8.44 pCt. O statt 7.01 pCt; nach weiteren 2 Stunden stärkeren Glühens entsprach der Sauerstoffgehalt 9.1 pCt, verringerte sich aber nach 3stündigem Glühen über der vollen Flamme bedeutend; der Tiegel war aussen mit einer dichten Kohlenstoffschicht überzogen und das oxydirte Metall hatte seine vordem homogene graugrüne Farbe eingebüsst, indem sich obenauf graue, wahrscheinlich schon ganz reducirte, nach unten zu rothviolette und blaugrüne noch theilweise oxydirte Stückchen bemerken liessen.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 874 ff.

Glüht man endlich das auf angegebene Weise möglichst weit oxydirte Palladium nur kurze Zeit über der Flamme des Gasgebläses, so wird es so gut wie vollständig reducirt, jedoch ist seine Farbe dann nicht hellgrau, wie ursprünglich vor der Oxydation, sondern fast schwarz, weil es sich offenbar während des Erkaltens oberflächlich wiederoxydirt hat [1]); in diesem Zustand fand ich es beim Ueberleiten von Wasserstoff ganz indifferent gegen denselben, allein die geringste Erwärmung genügt dann, um fast momentan die matte, fast silbergraue Färbung wiederherzustellen, wonach es Wasserstoff mit derselben Stärke wie früher occludirt. Bemerkenswerth ist ferner, dass ein solcher erst oxydirter dann wieder reducirter Palladiumschwamm bei erneutem oxydirendem Erhitzen an der Luft lange nicht mehr die gleiche Fähigkeit zeigt, so schnell Sauerstoff aufzunehmen, wie der frischdargestellte Schwamm.

Wie nach den vorstehend mitgetheilten Erfahrungen zu erwarten war, geht die Oxydation des Palladiumschwamms viel leichter und vollständiger beim Erhitzen desselben in einem langsamen Strome trocknen Sauerstoffs vor sich. Die Farbenübergänge sind dabei dieselben, wie vorher beschrieben, und man erreicht schliesslich eine selbst bei fortgesetztem Glühen constant bleibende Gewichtszunahme, welche der Bildung des Palladiumoxyduls von der Zusammensetzung PdO ziemlich genau entspricht. Auch hier scheint ein von Anfang an mässiges Glühen die Schnelligkeit der Oxydation zu befördern; denn eine 1.4812 g wiegende Portion Paliadiumschwamm hatte bei ganz schwacher Rothgluth in etwa einer halben Stunde fast genau diejenige Menge Sauerstoff aufgenommen, welche zur Verwandlung in Suboxydul Pd_2O nöthig war, (gefunden 92.80 pCt. Pd, während Pd_2O 92.99 pCt. Pd verlangt); nach weiterem Glühen nahm das Gewicht noch ziemlich schnell zu, während die letzten vor dem stationär bleibenden Gewicht constatirten Zunahmen im Verhältniss zur Dauer des Glühens sehr gering waren, was aber wahrscheinlich einer zu starken

---

[1]) Da sich das Palladium, wie oben gezeigt ist, in Schwammform verhältnissmässig leicht beim Glühen an der Luft oxydirt, so muss man bei genauen Gewichtsbestimmungen desselben diesen Umstand nicht ausser Acht lassen; denn es ist unumgänglich nöthig, das in Wasserstoff reducirte und darin erkaltete Metall vor dem Wägen eine kurze Zeit an der Luft zu erhitzen, um alles Wasser zu entfernen, welches sich sofort, oft unter theilweisem Erglühen des Metalls, in grossen Mengen bildet, wenn das mit Wasserstoff beladene Palladium mit Luft in Berührung kommt; zur Vermeidung des grösseren Fehlers in der Bestimmung durch eine hierdurch verursachte neue oberflächliche Oxydation muss daher das Erwärmen in der Luft vor dem Wägen nur kurze Zeit und bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden, wobei es sich der Sicherheit wegen empfiehlt, jene Operation zu wiederholen, bis zwei Wägungen genügend miteinander übereinstimmen.

Gluth zuzuschreiben ist. Im Ganzen nahmen 1.4812 g Palladium 0.2155 g Sauerstoff auf:

	Gefunden	Ber. für PdO (Pd=106)
Pd	87.29 [1])	86.88 pCt.
O	—	13.12 »

Was die Eigenschaften des Palladiumoxyduls angeht, so habe ich die wichtigsten derselben bereits oben angedeutet; die deutlich ausgesprochene dunkelblaugrüne Färbung ist um so bemerkenswerther, als auch einige besser untersuchte Salze des entsprechenden Chlorürs $PdCl_2$ dunkelgrasgrün gefärbt sind, z. B. das in grossen Säulen krystallisirende Doppelsalz $2NH_4Cl . PdCl_2$. Das in den Lehrbüchern (s. Gmelin-Kraut III. u. a.) genannte wasserfreie Palladiumoxydul wird als schwarze, metallglänzende, dem Braunstein ähnliche Stücke beschrieben, deren Pulver ebenfalls schwarz sein soll. In Säuren, selbst in kochendem Königswasser ist es vollkommen unlöslich, daher man aus an der Luft zum grössten Theil durch Glühen oxydirtem Palladium durch darauf folgende Behandlung mit verdünntem Königswasser das metallische Palladium sehr leicht entfernen und auf diese Weise das Oxydul rein gewinnen kann. Grössere Stücke des Oxyduls, genau in der ursprünglichen Form des Palladiumschwammes, lassen sich im Achatmörser zu einem homogenen bläulichgrünen bis graugrünen etwas helleren Pulver zerreiben, der Strich ist ebenfalls graugrünlich. Wasserstoff reducirt das Oxydul bei der geringsten Erwärmung und oft unter Erglühen. Starkes Glühen z. B. über dem Gasgebläse zersetzt es zu Sauerstoff und Metall, das, wie oben gezeigt, in Folge oberflächlicher Oxydation während des Erkaltens in der Luft dunkelgrau bis schwarz aussieht.

St. Petersburg, im December 1891.

Laborator. der kaiserl. Ingenieur-Akademie.

---

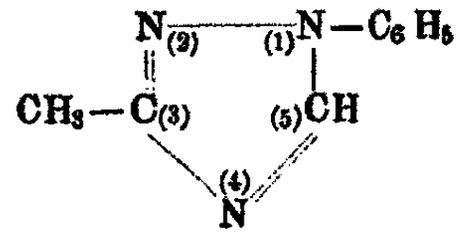
[1]) Da bekanntlich die Darstellung irgend eines der Platinmetalle in wirklich chemisch reinem Zustande eine der schwierigsten Aufgaben ist, so kann es nicht verwundern, dass das hier mitgetheilte Resultat nicht besser mit der von der Theorie geforderten Procentzahl übereinstimmt. Denn obgleich das Palladosammoniumchlorid eines der Salze des Palladiums ist, welches sich von allen Salzen der Platinmetalle verhältnissmässig am leichtesten rein darstellen und gerade in dieser Form, wie ich gezeigt (vergl. zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. pag 49 ff) sich von Rhodium am besten trennen lässt, so bleiben selbst nach wiederholtem Auflösen des Salzes in kaltem Ammoniak und Wiederausfällen durch Salzsäure in der gelben Mutterlauge ausser etwas Palladium deutlich nachweisbare Beimengungen anderer Metalle; das Palladium aber, welches zu obigen Versuchen diente, stammte gerade aus einem Präparate, welches nur ein Mal auf die angedeutete Weise gereinigt war, und mochte deshalb noch geringe fremde Beimengungen enthalten.

30. Americo Andreocci: Synthese der (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure, des (3)-Methyl-pyrrodiazols, der (3)-Pyrrodiazolcarbonsäure und des freien Pyrrodiazols.

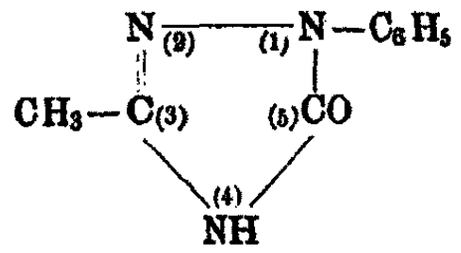
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Januar.)

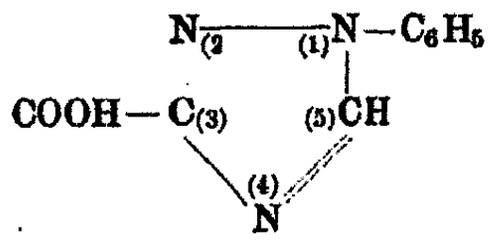
Das (1)-Phenyl-(3)-methylpyrrodiazol



wurde von mir gewonnen[1]) durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrrodiazolon[2]), welches folgende Formel hat:

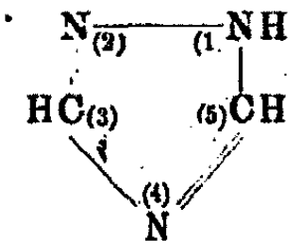


Wenn man es durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung oxydirt, so verwandelt es sich in die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure:



Diese ist identisch mit der Phenyltriazolcarbonsäure, welche von Bladin durch Austreiben eines Carboxyls aus der Dicarbonsäure und später durch Verseifung des Phenylcyantriazols gewonnen wurde.

Die Uebereinstimmung der beiden Substanzen zeigt deutlich, dass meine Pyrrodiazolverbindungen und die Triazole von Bladin abgeleitet werden können von demselben kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Kerne der Structur



welcher Pyrrodiazol oder Triazol genannt werden kann.

---

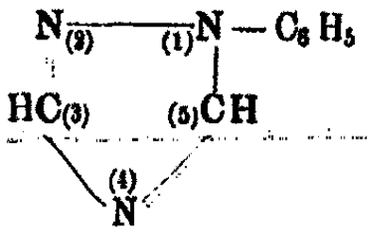
[1]) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. VI, 2° sem., p. 212.

[2]) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. V, 2° sem., p. 115.

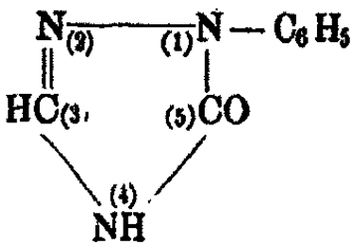
In der Zusammensetzung der oben genannten Säure bleibt noch übrig, die Stellung des Carboxyls zu bestimmen, denn Bladin gab ihm die Stellung 5, während ich über genügende Gründe und Thatsachen verfüge, um ihm die Stellung 3 anzuweisen.

Ich glaube nicht, dass es thunlich sei, hier die Erörterung dieser Dinge zu wiederholen, die ich schon in meiner Abhandlung über die Pyrrodiazolderivate angestellt habe. Diese Abhandlung wird baldigst in den Annalen des chemischen Institutes in Rom erscheinen (Band I).

Die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure verliert durch Erhitzung das Carboxyl und verwandelt sich in das (1)-Phenylpyrrodiazol, welches der Formel:



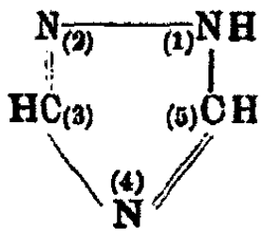
entspricht. Es stimmt überein mit dem Phenylpyrrodiazol, welches ich schon durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf das (1)-Phenyl-(5)-pyrrodiazol erhalten hatte:



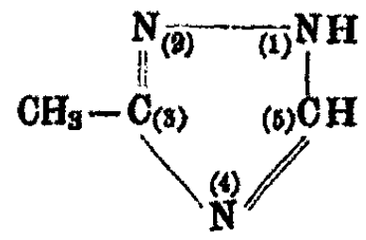
Ohne Zweifel stimmt das Phenylpyrrodiazol mit dem Phenyltriazol überein, welches von Bladin durch Erhitzen seiner Phenyltriazolcarbonsäure gewonnen wurde; denn, wie erwähnt, ist diese und meine Phenylpyrrodiazolcarbonsäure derselbe Körper. Ich kann keine anderen Thatsachen anführen, um diese Uebereinstimmung zu beweisen, denn Bladin hat wegen Mangel an Material das Phenyltriazol weder untersucht noch gereinigt.

Er hat diesen Stoff als ein Oel beschrieben, während er, wenn er rein ist, Festigkeit und eine gute Krystallisation zeigt, bei 47° schmilzt und unter dem Drucke von 760 mm bei 266° siedet.

Ich habe das (1)-Phenyl-(3)-methylpyrrodiazol energisch oxydiren wollen, um das Phenyl und das Methyl zu zerstören und so zu dem freien Pyrrodiazol zu gelangen:



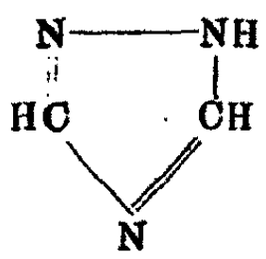
Wenn man nun das erwähnte Phenylmethylpyrrodiazol mit übermangansaurem Kali in einer sauren Lösung oxydirt, so ermait sich das Methyl unverändert, während das Phenyl unter Umwandlung in Kohlensäure und Wasser vollständig verbrennt und das Methylpyrrodiazol übrig bleibt:



Diese Oxydation ist sehr eigenthümlich, denn es giebt keine anderen Beispiele, dass das Phenyl in den von kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Kernen ableitbaren Phenylderivaten vollständig verbrennt. Nur Pechmann[1]) konnte, um das freie Osotriazol zu erhalten, das Phenyl der Phenylosotriazolcarbonsäure mittelst übermangansaurem Kali in einer alkalischen Lösung zerstören. Er machte jedoch das Phenyl minder widerstandsfähig, indem er ein Atom Wasserstoff durch eine Gruppe NH_2 ersetzte.

Die Bildung des Methylpyrrodiazols ist wichtig, weil es zum ersten Male gelungen ist, ein Pyrrodiazol- oder Triazolderivat zu gewinnen, welches weder Phenyl noch ein anderes Radical der aromatischen Reihe enthält.

Nach diesen Resultaten hoffte ich, zum reinen Pyrrodiazol zu gelangen:



auf die drei folgenden Weisen:

a) Oxydirung des (3)-Methylpyrrodiazols mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung;

b) Oxydirung der (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure durch übermangansaures Kali in saurer Lösung;

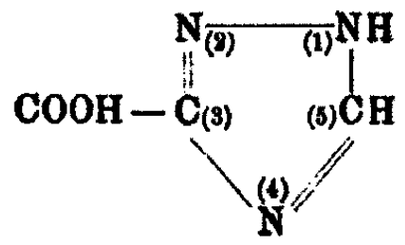
c) Oxydirung des (1)-Phenylpyrrodiazols mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung.

Durch die beiden ersten Verfahren würde ich die Pyrrodiazolcarbonsäure und aus dieser durch Vertreibung des Carboxyles das freie Pyrrodiazol gewinnen; durch das letztere unmittelbar das Pyrrodiazol.

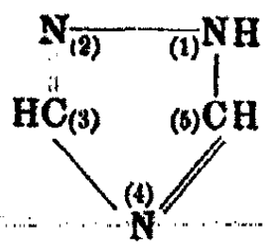
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 262, 317.

Indessen habe ich schon das (3)-Methylpyrrodiazol oxydirt und Pyrrodiazolcarbonsäure erhalten:



welche leicht das Carboxyl verliert und das freie Pyrrodiazol ergiebt:



Ich habe auch das Pyrrodiazol durch Oxydirung des (1)-Phenyl-pyrrodiazols gewonnen.

Die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure, $C_3H_6N_3—COOH$, welche man durch Oxydation des (1)-Phenyl-(3)-methyl-pyrrodiazols mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung gewonnen hat, ist identisch mit der (1)-Phenyl-(5)-triazol-carbonsäure von Bladin. Sie hat mit derselben folgende Eigenschaften gemein:

1. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 183—184° schmelzen;
2. beim Schmelzpunkt verliert sie die Kohlensäure;
3. sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem, gut in Alkohol;
4. sie liefert ein Nitrat;
5. ihr Methyläther, $C_3H_6N_3—COO.CH_3$, schmilzt zwischen 116.5° und 117°;
6. ihr Amid, $C_3H_6N_3—CO.NH_2$, sieht aus wie Asbest und schmilzt bei 194°.

Betreffs des Stickstoffs, welchen die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure enthält, sind die Ergebnisse der Analyse folgende:

0.1450 g lieferten 27.7 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 18° und unter einem Drucke von 745.5 mm.

Theoretisch würde der Formel $C_9H_7N_3O_2$ 22.22 pCt. entsprechen.
Der Versuch hat 22.09 pCt. ergeben.

Das durch Oxydation des (1)-Phenyl-(3)-methyl-pyrrodiazols mittelst übermangansaurem Kali in saurer Lösung gewonnene (3)-Methyl-pyrrodiazol, $C_3H_5N_3$, ist farblos, krystallisirt, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, weniger in Ligroïn. Es nimmt gierig die atmosphärische Feuchtigkeit auf und zerfliesst.

Es schmilzt bei ca. 93—94°, siedet bei 265° unter 760 mm Druck und destillirt unverändert.

Mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt es eine amorphe und voluminöse Silberverbindung.

Seine Platinchloridverbindung krystallisirt in Prismen, welche in Wasser löslich sind.

Dampfdichte:

0.0672 g wurden in den Meyer'schen Apparat gebracht und mit Diphenylamin gewärmt. Es wurden 19.4 ccm Luft bei 14° Temperatur und 758 mm Druck verdrängt.

	Theorie	Versuch
Dichte verglichen mit H = 1	41.5	41.42
Dichte verglichen mit Luft = 1	2.87	2.87

Die Analyse ergab folgendes:

I. 0.1925 g Substanz lieferten 0.3032 g Kohlensäure und 0.1088 g Wasser.

II. 0.1709 g Substanz lieferten 73 ccm Stickstoff bei 10.8° Temperatur und 755.6 mm Druck.

III. 0.0980 g Substanz lieferten 42.3 ccm Stickstoff bei 12.2° Temperatur und 753.3 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_5N_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	43.37	42.96	—	—	pCt.
H	6.03	6.28	—	—	»
N	50.60	—	50.68	50.74	»

Die Pyrrodiazolcarbonsäure, $C_2H_2N_3-COOH$, durch Oxydation des (3)-Methyl-pyrrodiazols mittelst übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung gewonnen, ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser, Aether und Alkohol beinahe unlösliches Pulver.

Sie löst sich in den alkalischen Kohlensäure-Salzen auch ohne Temperaturerhöhung. Eine Mineralsäure fällt sie wieder aus der Lösung. Kochendes Wasser zersetzt sie in Kohlensäure und in freies Pyrrodiazol, welches aufgelöst bleibt. Trocken erwärmt, verliert sie die Kohlensäure schon gegen 80°; bei 120° verwandelt sie sich vollständig in Pyrrodiazol.

Das freie Pyrrodiazol, $C_2H_3N_3$, welches auf diese Weise erhalten wird, destillirt bei 260° über, schmilzt zwischen 120—121°, sublimirt in Nadeln noch vor dem Schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es sehr löslich, ohne aber, wie das (3)-Methyl-pyrrodiazol, zu zerfliessen; wasserfreier Aether löst es nicht sehr; aus der Lösung krystallisirt es in langen Nadeln. Es hat einen pyrrazolartigen Geruch, welcher etwas an denjenigen des Diphenylamins erinnert. Es liefert Verbindungen mit Kupfer, Quecksilber und Silber.

Durch Einwirkung von trockener gasförmiger Salzsäure auf die ätherische Lösung bildet sich ein krystallisirtes Chlorid.

Dampfdichte:

0.0627 g (Meyer'scher Apparat mit Diphenylamin gewärmt) verdrängten 21.3 ccm Luft bei 11.6° Temperatur und 755.2 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Dichte verglichen mit H = 1	34.50	35.94 pCt.
» » » Luft = 1	2.39	2.49 »

Die bis heute von mir ausgeführten Analysen haben folgendes ergeben:

0.1020 g ergaben 0.1311 g Kohlensäure und 0.0429 g Wasser.

0.0789 g ergaben 40.1 ccm Stickstoff bei 10.2° Temperatur und 758.5 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_3N_3$	Gefunden
C	34.78	35.05 pCt.
H	4.35	4.67 »
N	60.87	60.70 »
	100.00	100.42 pCt.

Ich behalte mir vor, bald einen ausführlicheren Bericht über das Methyl-pyrrodiazol abzustatten.

Rom, 23. December 1891. Chemisches Laboratorium des Professor Cannizzaro.

---

31. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Frage der Tautomerie bei den Sulfinsäuren.

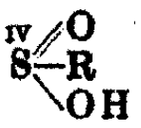
Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Unter dem Titel: »Ueber die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester« hat vor einiger Zeit E. Baumann einen Aufsatz in diesen Berichten[1]) veröffentlicht, worin u. A. die Frage nach der Existenz der den Sulfonen isomeren Sulfinsäureester einer Kritik unterzogen worden ist. Unter Hinweis namentlich auf die von ihm und seinen Mitarbeitern nachgewiesene Existenz von Sulfonen, welche, wie z. B. das Aethylsulfonsulfonal: $\begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5SO_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} . SO_2C_2H_5$, beim schwachen Erwärmen mit wässerigen Alkalien glatt und vollständig

[1]) Band XXIV, S. 2272.

unter Sulfinsäurebildung verseift werden, danach als Ester der Sulfinsäuren »ohne Frage« zu bezeichnen seien, hält Baumann die Existenz der von uns angenommenen Sulfinsäureester als Isomere der Sulfone und Abkömmlinge von Sulfinsäuren der Constitution:  und demnach auch die von uns behauptete Tautomerie der Sulfinsäuren so lange nicht für erwiesen, sondern für eine »künstliche Unterscheidung«, bis die Existenz unserer Sulfinsäureester besser als zur Zeit bewiesen sei, d. h. in erster Linie die von uns bislang nur in Form von Oelen und gemengt mit kleinen Antheilen von Ameisensäureestern dargestellten Sulfinsäureester in ebenso reinem Zustande vorlägen, als die Sulfinsäureester von Stuffer und Autenrieth. Ohne hier schon die Berechtigung der erhobenen Zweifel kritisch zu beleuchten — das behalten wir einer späteren, ausführlicheren Mittheilung vor — halten wir uns für dieses Mal nur zu den nachstehenden Auslassungen verpflichtet, theils aus sachlichem Interesse, theils um dem Verdachte der Uebereinstimmung mit den Baumann'schen Ausführungen zu entgehen — qui tacet consentire videtur — und endlich um zu vermeiden, dass der Gegenstand auch von anderen Chemikern in Angriff genommen wird.

Aus den Auslassungen Baumann's haben wir, ohne aber damit deren Stichhaltigkeit anzuerkenen, Veranlassung genommen, Versuche zur Gewinnung von besser als die früher von uns beschriebenen Aethyläther der Benzolsulfinsäure und *p*-Toluolsulfinsäure charakterisirten Sulfinsäureestern, nach unserer Methode — durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf sulfinsaure Alkalisalze — zu machen. Diese Versuche haben nun insofern den gewünschten Erfolg gehabt, als sie uns zur Auffindung eines sehr gut charakterisirten, durch ein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten, soweit die Erfahrungen reichen, auch luftbeständigen und demnach leicht im Zustande völliger Reinheit zu erhaltenden Sulfinsäureesters geführt haben. Es ist dieses der Methylester der *β*-Naphtylsulfinsäure. Diese Verbindung ist isomer mit dem *β*-Naphtylmethylsulfon, unterscheidet sich von dieser unverseifbaren Verbindung durch ihre leichte Verseifbarkeit, und von den verseifbaren Sulfonen Stuffer's und Autenrieth's dadurch, dass sie unter dem Einflusse von Oxydantien ausnehmend leicht in den entsprechenden Sulfonsäureester übergeführt werden kann, während jene verseifbaren Sulfone »ungefähr ebenso beständig« gegen Oxydationsmittel sein sollen wie die unverseifbaren Sulfone.

Die Darstellung dieses Esters ist eine sehr einfache Angelegenheit. Man lässt, zweckmässig unter Eiskühlung, äquimoleculare Mengen von Chlorkohlensäuremethyläther und *β*-naphtalinsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf einander einwirken, verdünnt, wenn die Kohlensäureentwicklung beendet und der Geruch nach dem Chlorkohlensäureester

verschwunden ist, mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der Rückstand aus dieser ätherischen Lösung —R— ist ein Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine in Petroleumäther löslich, die andere darin unlöslich ist. Aus der sich bei der Behandlung von R mit reichlichen Mengen von Petroleumäther ergebenden Flüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur der Sulfinsäureester in oft recht ansehnlichen Krystallen ab, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden können.

0.6385 g der Verbindung gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 1.492 g Kohlendioxyd, entsprechend 0.407 g Kohlenstoff, und 0.287 g Wasser, entsprechend 0.03188 g Wasserstoff.

0.514 g der Verbindung gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0.593 g Baryumsulfat, entsprechend 0.081 g Schwefel.

	Berechnet nach Formel: $C_{10}H_7SO\{_{CH_3}^{O}$		Gefunden
C_{11}	132	64.08	63.77 pCt.
H_{10}	10	4.85	4.99 »
S	32	15.53	15.75 »
O_2	32	15.54	— »
	206	100.00	

Der β-Naphtylsulfinsäuremethyläther stellt Aggregate von prismatischen Krystallen dar von fettartigem Glasglanz, deren Endbegrenzung auf rhombische Form deutet. Die Krystalle sind anscheinend luftbeständig, besitzen einen eigenthümlichen schwachen, entfernt an organische Schwefelverbindungen erinnernden Geruch, lösen sich nicht in Wasser, sehr leicht hingegen in Aether, Chloroform, Methylalkohol, gewöhnlichem Alkohol und Essigäther, weit weniger in Petroleumäther. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 44°.

Concentrirte Kalilauge wirkte bei gelindem Erwärmen schnell verseifend auf den Ester ein. Aus der schwach gelblich gefärbten, nach Methylalkohol riechenden klaren Lösung schied nach gehöriger Verdünnung mit Wasser Salzsäure bei 105—106° schmelzende β-Naphtylsulfinsäure ab, die beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure diese chromgrün färbte. Der Schmelzpunkt für die β-Naphtylsulfinsäure ist bei 105° angegeben worden. Beim Kochen mit Wasser giebt der Sulfinsäureester schnell eine stark sauer reagirende, Sulfinsäure enthaltende Flüssigkeit.

Auch Kaliumpermanganat reagirte ausserordentlich leicht auf die Verbindung. Eine Lösung derselben in wenig Benzol wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer etwa dreiprocentigen, wässerigen Lösung des Oxydans geschüttelt; es erfolgte sofort Reduction desselben unter Abscheidung von Hyperoxyd. Als der Process beendet

war, wurde die Flüssigkeit mit wässeriger schwefliger Säure bis zur völligen Entfärbung und Lösung versetzt und dann ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess ein dickes, nach Buttersäure riechendes Oel, welches in der Kälte zu Krystallen erstarrte, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther glasglänzende, bei 53—54° schmelzende Blättchen bildeten und höchst wahrscheinlich aus dem bislang unbekannten und, wie es scheint, nach den gewöhnlichen Methoden nicht zu erhaltenden Methyläther der β-Naphtalinsulfonsäure bestehen.

Der geringe in Petroleumäther unlösliche Antheil des Productes aus Chlorkohlensäureester und sulfinsaurem Salze (R) schmolz zwischen 92 und 93° und besteht wahrscheinlich aus dem bei der Reaction gebildeten Naphtylsulfonameisensäureäther: $C_{10}H_7SO_2 . COOCH_3$.

Das zum Vergleich mit dem Naphtylsulfinsäuremethyläther aus sulfinsaurem Natrium und Jodmethyl dargestellte β-Naphtylmethylsulfon bildete rectanguläre, lebhaft glasglänzende, geruchlose und bei 139—140° schmelzende Tafeln, die nicht in Wasser, reichlich in heissem Weingeist und in Benzol löslich sind. Gegen Kalilauge wie auch gegen wässeriges Kaliumpermanganat verhielten sie sich völlig indifferent.

---

32. R. Camps: Ueber das Trimethylentrisulfon.

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

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, dass der Trithioformaldehyd mit Kaliumpermanganat leicht oxydirt werden kann, und dass hierbei, wie bei der Oxydation des Trithioacetons[1]) zwei Producte, ein Trisulfon und ein Disulfonsulfid, gebildet werden.

Die Constitution dieser Verbindungen wird durch die Formeln:



und

ausgedrückt[2]).

Beide Sulfone gehören zu der Klasse der sauren Sulfone. Diese Eigenschaft kommt, wie Fromm zuerst gezeigt hat, allen denjenigen

[1]) Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2598.

[2]) Baumann und Camps, diese Berichte XXIII, 69.

Sulfonen zu, welche einen Methylen- oder Methenylrest in directer Bindung mit zwei Sulfurylgruppen enthalten[1]).

Demnach sind alle 6 Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons leicht beweglich, während in dem Disulfonsulfid zwei »saure« Wasserstoffatome vorhanden sind. Beide Körper sind daher, wie schon früher bemerkt wurde[2]), durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Ihre genauere Kenntniss erschien aber besonders desshalb erwünscht, weil sie die Stammsubstanzen aller derjenigen Sulfone darstellen, welche aus den Trithioaldehyden und Trithioketonen gewonnen werden können. Ich habe desshalb, einer Anregung von Hrn. Prof. E. Baumann folgend, die genannten Producte einer eingehenden Untersuchung, über welche in dieser und der folgenden Abhandlung berichtet wird, unterzogen.

Die Oxydation des Trithioformaldehyds.

Als Ausgangsmaterial diente das Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine stark saure Lösung von Formaldehyd, welches aus nahezu reinem Trithioformaldehyd besteht[3]). Dieses Product wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Man zerreibt es mit Schwefelsäure (von 5 pCt.) zu einem dünnen Brei und fügt zu letzterem unter beständigem Schütteln Permanganatlösung (von 5 pCt.) so lange noch Entfärbung eintritt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das überschüssige Permanganat durch schweflige Säure zerstört und die Flüssigkeit durch Eintragen von festem Natronhydrat stark alkalisch gemacht. Dabei findet eine so starke Erwärmung statt, dass die Oxydationsproducte leicht und vollständig in die heisse alkalische Flüssigkeit übergehen, die durch Filtration vom Braunstein getrennt wird. Durch Fällen der erkalteten Flüssigkeit[4]) mit concentrirter Salzsäure erhält man dann je nach dem Verlaufe der Oxydation ein wechselndes Gemenge von Trisulfon und Disulfonsulfid. Die Trennung dieser beiden Sulfone stützt sich auf die Fähigkeit des Trimethylentrisulfons mit Kalium ein schwer lösliches, gut krystallisirendes Salz zu bilden, während das Trimethylendisulfonsulfid durch einen Ueberschuss von Alkali in Lösung gehalten wird.

Löst man das Gemenge der beiden Sulfone in einem Ueberschuss von Kalilauge (von 10 pCt.) unter Erwärmung auf, so krystallisirt nach Verlauf von mehreren Stunden die Kaliumverbindung des Trimethylentrisulfons vollständig aus. Bei Anwendung von zu wenig

---

[1]) E. Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 136.

[2]) Baumann und Camps, loc. cit.

[3]) Baumann, diese Berichte XXIII, 67.

[4]) Aus der alkalischen Lösung krystallisirt bei längerem Stehen oder stärkerer Abkühlung das schwer lösliche Kaliumsalz des Trisulfons aus.

Alkali ist sie durch geringe Mengen von Trimethylendisulfonsulfid verunreinigt. In den Mutterlaugen ist das letztere gelöst und wird durch Ausfällen mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle rein erhalten. Durch Umkrystallisiren des Kaliumsalzes des Trisulfons aus ätzkalihaltigem Wasser oder durch Ueberführung desselben in das leichter lösliche Natriumsalz wird das Trisulfon weiter gereinigt.

Eine andere Trennungsmethode für beide Körper besteht darin, dass man aus dem Sulfongemenge durch Lösen in überschüssiger Natronlauge (von 10 pCt.) einen Theil des Trisulfons als Natriumsalz isolirt, den in den Mutterlaugen gelösten anderen Theil durch concentrirte Chlorkaliumlösung als schwer lösliche Kaliumverbindung niederschlägt und aus den Mutterlaugen das Disulfonsulfid mit Salzsäure abscheidet.

Was die Ausbeute an beiden Sulfonen betrifft, so ist sie stets eine gute zu nennen, zumal wenn man dafür Sorge trägt, dass die Oxydationsmischung durch Abkühlen vor Erwärmung geschützt wird, die namentlich leicht beim Beginne der Operation einzutreten pflegt. Sucht man die Oxydation durch Erwärmen oder durch Zusatz von heisser und concentrirter Kaliumpermanganatlösung zu beschleunigen, so nimmt die Ausbeute an beiden Sulfonen erheblich ab, indem ein grosser Theil der Substanzen vollständig verbrannt wird. Einige Daten über die Ausbeuten, welche bei der Oxydation bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, mögen hier Platz finden.

100 g Trimethylentrisulfid lieferten bei 60—80° 75 g Rohsulfon, das aus 60 g Trisulfon und 15 g Disulfonsulfid zusammengesetzt war; dieselbe Menge Sulfid ergab bei 20—30° 82 g Trisulfon und 35 g Disulfonsulfid, und bei Eiskühlung konnten aus gleicher Menge Ausgangsmaterial sogar 87 g Trisulfon und 48 g Disulfonsulfid erhalten werden. Aus diesen Angaben ist zu ersehen, dass die Ausbeute an beiden Sulfonen mit gesteigerter Temperatur abnimmt und an Disulfonsulfid sehr zurücktritt, während bei geringerer Erwärmung oder Abkühlung die Ausbeute an beiden Sulfonen zunimmt und das Disulfonsulfid im Verhältniss zur Menge des Trisulfons sogar erheblich vermehrt ist. In jedem Falle aber ist die Ausbeute niemals quantitativ, da einmal ein Theil des Trimethylentrisulfids sich der Oxydation entzieht, welcher im Braunstein zurückbleibt, andererseits aber eine weitergehende Zersetzung eintritt, wie sie z. B. bei der Oxydation des reinen bei 216° schmelzenden Sulfids in verdünnter Essigsäure durch reichliche Bildung von Schwefelsäure beobachtet wurde. Es werden also als Hauptproducte nur die beiden schon früher[1]) erhaltenen Substanzen gebildet.

[1]) Baumann und Camps, diese Berichte XXIII, 70.

Das Trimethylentrisulfon, $C_3H_6S_3O_6$

stellt, aus seinen Salzen durch Salzsäure ausgeschieden, ein weisses Krystallpulver dar, das in Wasser, verdünnten Säuren, Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig fast gleich unlöslich ist. Im Schmelzröhrchen ist es bei 340° noch nicht geschmolzen. Erhitzt man eine kleine Menge im Reagirrohr schnell über der Flamme, so sublimirt der grössere Theil in wolligen Flocken, der andere Theil aber erleidet unter Entwickelung von schwefliger Säure Zersetzung, bevor Schmelzung eintritt. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt, wenn es vollkommen rein ist, beim Erhitzen eine farblose Lösung ein, aus welcher beim langsamen Erkalten das Sulfon in schneeweissen Nadeln auskrystallisirt. Haften ihm aber geringe Mengen eines sauerstoffärmeren Productes an, so färbt sich die Schwefelsäure schon beim gelinden Erwärmen gelb, dann milchig trübe und beim starken Erhitzen braun, gleichzeitig findet unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure an den Wandungen des Reagirrohres Abscheidung von Schwefel statt. Durch diese in der erwähnten Mittheilung von Baumann und Camps beschriebene Probe lassen sich alle ringförmigen Trisulfone von den sauerstoffärmeren Producten, den Disulfonsulfiden leicht unterscheiden und sie lässt auch bei den Disulfonen und Trisulfonen[1]) von der allgemeinen Formel $CH_2(SO_2—R)_2$ und $CH(SO_2—R)_3$ niemals im Stich.

In Alkalien ist es sehr leicht schon in der Kälte löslich, in Ammoniak beim Erwärmen, ebenso in Sodalösung, aus welcher es beim Erhitzen Kohlensäure austreibt. Aus allen diesen Lösungen wird es schon durch verdünnte Säuren, auch durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Beim Erhitzen mit Alkalien wird es nicht verseift.

Salze des Trimethylentrisulfons.

Das Natriumsalz, $C_3H_5NaS_3O_6 + H_2O$, wird leicht durch Auflösen von Trisulfon in Natronlauge (von 10 pCt.) unter Erwärmung erhalten. Aus nicht zu concentrirten Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in schön ausgebildeten rechtwinklig rhombischen durchsichtigen Tafeln mit einem Molekül Krystallwasser:

I. 0.5055 g dieses Salzes lieferten 0.1305 g Natriumsulfat = 8.36 pCt. Natrium.

II. 0.7795 g dieses Salzes verloren bei 125° 0.0445 g Wasser = 6.59 pCt. Wasser.

Ber. für $C_3H_6NaS_3O_6 + H_2O$		Gefunden
Na	8.39	8.36 pCt.
H_2O	6.57	6.59 »

[1]) E. Laves, Inaug.-Diss., Würzburg 1891 »Zur Kenntniss der Polysulfone«.

An der Luft zieht es leicht Kohlensäure an, indem oberflächlich unter Verwitterung Trisulfon ausgeschieden wird. Das Salz giebt dann mit Wasser eine trübe Lösung, die durch Filtration oder durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge klar wird, um beim längeren Verweilen an der Luft durch Abscheidung von Trisulfon und Bildung von Natriumcarbonat dieselbe Veränderung zu erfahren. Fügt man zu der wässerigen, concentrirten, heissen Lösung eine nicht zu verdünnte Chlorkalium- oder Kaliumsulfatlösung, so krystallisirt das schwer lösliche Kaliumsalz in kurzer Zeit aus.

Das Kaliumsalz, $C_3H_5KS_3O_6$. Ausser nach obiger Methode wird es auch durch Auflösen von Trisulfon in heisser Kalilauge in kleinen derben Prismen ohne Krystallwasser erhalten, die in kaltem Wasser und in kalter verdünnter Natronlauge schwer löslich sind.

Der für die Formel $C_3H_5KS_3O_6$ berechnete Kaliumgehalt = 14.33 pCt. Kalium wurde durch die Analyse bestätigt.

I. 0.5810 g Salz gaben 0.1850 g Kaliumsulfat = 14.34 pCt. Kalium.
II. 0.5149 g Salz gaben 0.1645 g Kaliumsulfat = 14.29 pCt. Kalium.

Das Lithiumsalz, $C_3H_5LiS_3O_6 + 4H_2O$ wird durch Auflösen von Trisulfon in frisch bereiteter kalter Lithiumhydroxydlösung gewonnen. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum krystallisirt nach einigen Tagen das Lithiumsalz als eine strahlig krystallinische Masse aus, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt ist. Es enthält 4 Moleküle Wasser, die es an der Luft langsam abgiebt, indem es zugleich Kohlensäure anzieht.

I. 0.2500 g dieses Salzes gaben 0.0440 g Lithiumsulfat = 2.24 pCt. Lithium.
II. 0.2933 g dieses Salzes verloren bei 100° 0.0730 g Wasser = 23.24 pCt. Wasser.

Ber. für $C_3H_5LiS_3O_6 + 4H_2O$		Gefunden
Li	2.24	2.24 pCt.
$4H_2O$	23.07	23.24 »

Das Bariumsalz, $(C_3H_5S_3O_6)_2Ba + 4H_2O$, durch Auflösen von Trisulfon in Bariumhydroxydlösung gewonnen, stellt zu Rosetten vereinigte feine Nadeln dar, die ungemein leicht das Krystallwasser abgeben und begierig Kohlensäure anziehen. Da es in Wasser ähnlich wie das Lithiumsalz leicht löslich ist, so kann es nicht auf dem Wege der doppelten Umsetzung erhalten werden.

Krystallwasserbestimmung:

I. 0.4027 g Salz verloren bei 100° 0.0385 g Wasser = 9.56 pCt. Wasser.
II. 0.3123 g Salz verloren bei 100° 0.0325 g Wasser = 10.41 pCt. Wasser.
III. 0.5735 g Salz verloren bei 100° 0.0590 g Wasser = 10.29 pCt. Wasser.

Bariumbestimmung:

I. 0.4535 g Salz gaben 0.1735 g Bariumsulfat = 19.99 pCt. Barium.
II. 0.4490 g Salz gaben 0.4481 g Bariumsulfat = 19.53 pCt. Barium.
III. 0.5904 g Salz gaben 0.1980 g Bariumsulfat = 19.72 pCt. Barium.

Berechnet für $(C_3H_5S_3O_6)_2Ba + 4H_2O$		Gefunden I.	II.	III.
Ba	20.29	19.99	19.53	19.72 pCt.
$4H_2O$	10.66	9.56	10.41	10.29 »

Das Silbersalz, $C_3H_5AgS_3O_6$ entsteht als weisser gelatinöser Niederschlag durch doppelte Umsetzung von Natriumsalz des Trisulfons und Silbernitrat in wässeriger Lösung oder durch Kochen von frisch gefälltem Silberoxyd mit freiem Trisulfon bei Gegenwart von viel Wasser. Aus heissem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildet es feine Nädelchen, die gegen Licht ziemlich beständig sind, aber beim Trocknen zu einem glanzlosen weissen Pulver zerfallen, das keine Krystallform erkennen lässt.

Analyse:

I. 0.3360 g Salz gaben 0.1075 g Silber = 31.99 pCt. Silber.
II. 0.2195 g Salz gaben 0.0695 g Silber = 31.66 pCt. Silber.

Berechnet für $C_3H_5AgS_3O_6$		Gefunden I.	II.
Ag	31.77	31.99	31.66 pCt.

Die Methylderivate des Trimethylentrisulfons.

Es wurde früher[1]) gezeigt, dass sämmtliche 6 Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons leicht durch Methylgruppen ersetzt werden können und dass das hierbei entstehende Hexamethylsubstitutionsproduct identisch ist mit dem aus dem Trithioaceton gebildeten Trisulfon. Nach der Beobachtung, dass das Trisulfon gut krystallisirte Salze bildet, in denen ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt ist, liess sich erwarten, durch Einwirkung von Halogenalkyl zu einem Monosubstitutionsproducte zu gelangen. In der Voraussetzung, dass nun auch in diesem die fünf noch vorhandenen sauren Wasserstoffatome zur Salzbildung befähigt sein würden, konnte man die successive Einführung von Methylgruppen erreichen.

Um dieser Frage näher zu treten, wurden gleiche Moleküle Natriumsalz des Trimethylentrisulfons und Jodmethyl mit verdünntem Weingeist am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit machte sich durch Abscheidung krystallinischer Producte eine deutliche Einwirkung bemerkbar, die nach Verlauf einer halben Stunde durch die eintretende neutrale Reaction der Flüssigkeit

[1]) Baumann und Camps, diese Berichte XXIII, 70.

als beendigt angesehen werden musste. Von den krystallinischen Reactionsproducten war der grössere Theil in viel heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich, der andere Theil war aber auch durch wiederholtes Auskochen nicht in Lösung zu bringen, wodurch die Vermuthung nahegelegt war, dass unverändertes Trisulfon sich zurückgebildet hatte. Die Analyse und die Ueberführung dieses unlöslichen Theiles in das für das Trimethylentrisulfon so characteristische Natriumsalz bestätigte diese Annahme vollständig:

0.2695 g dieser unlöslichen Substanz gaben 0.1510 g Kohlensäure = 15.28 pCt. Kohlenstoff und 0.0798 g Wasser = 3.28 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_3H_6S_3O_6$	Gefunden
C_3	15.38	15.28 pCt.
H_6	2.56	3.28 »
S_3	41.03	— »
O_6	41.03	— »
	100.00.	

Die in viel heissem Wasser und Weingeist löslichen Producte wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die Analyse des so gewonnenen Productes, das aus farblosen Nadeln bestand, zeigte, dass es ein Gemenge von di- und trimethylirtem Sulfon darstellt:

0.3127 g Substanz gaben 0.2755 g Kohlensäure = 24.01 pCt. Kohlenstoff und 0.2153 g Wasser = 4.09 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet für $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$		und $C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6$	Gefunden
C_5	22.9	C_6	26.09	24.01 pCt.
H_{10}	3.82	H_{12}	4.34	4.09 »
S_3	36.64	S_3	34.78	— »
O_6	36.64	O_6	34.78	— »
	100.00		100.00.	

Da diese Substanzen sich Lösungsmitteln gegenüber gleich verhielten, wurde versucht, sie durch Löslichkeitsunterschiede ihrer Kaliumsalze, welche durch Lösen des Gemenges in 10 procentiger Kalilauge erhalten wurden, zu trennen. Die gut krystallisirenden Salze wurden aus ätzkalihaltigem Wasser wiederholt umkrystallisirt. Aber auch auf diesem Wege wurde eine Zerlegung in reine Producte nicht völlig erreicht. Das aus den Mutterlaugen durch Salzsäure gefällte Product wurde durch die Analyse als Dimethyltrimethylentrisulfon erkannt:

I. 0.2275 gr dieser Substanz gaben 0.1928 gr Kohlensäure = 23.10 pCt. Kohlenstoff und 0.0842 gr Wasser = 4.11 pCt. Wasserstoff.
II. 0.2319 gr dieser Substanz lieferten 0.6297 gr Bariumsulfat = 37.29 pCt. Schwefel

Ber. für $C_8H_4(CH_3)_2S_3O_6$			Gefunden I.	Gefunden II.
C_8	96	36.64	23.10	—
H_{10}	10	3.82	4.11	—
S_3	96	36.64	—	37.29
O_6	96	36.64	—	—
	262	100.00		

Dagegen lieferte das aus dem mehrfach umkrystallisirten Kaliumsalz durch Salzsäure abgeschiedene Product Werthe, welche nur annähernd für das Trimethyltrimethylentrisulfon stimmen:

I. 0.1875 gr dieser Substanz gaben 0.1728 gr Kohlensäure = 26.13 pCt. Kohlenstoff und 0.0735 gr Wasser = 4.35 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1150 gr dieser Substanz gaben 0.2965 Bariumsulfat = 35.41 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_6	26.09	25.13	—
H_{12}	4.34	4.35	—
S_3	34.78	—	35.41
O_6	33.78	—	—
	100.00		

Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieser aus den Kaliumverbindungen erhaltenen Körper aus viel heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt wurde, konnte schliesslich in geringer Menge ein aus seidenglänzenden, verfilzten Nadeln bestehendes Product erhalten werden, das man der Analyse nach als ein Trimethyltrimethylentrisulfon ansprechen kann. Seiner procentischen Zusammensetzung nach ist es isomer mit den Trisulfonen der α- und β-Trithioaldehyde.

0.2051 gr dieser Substanz gaben 0.1990 gr Kohlensäure = 26.46 pCt. Kohlenstoff und 0.0894 gr Wasser = 4.84 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6$		Gefunden	
C_6	26.09	26.46	pCt.
H_{12}	4.34	4.84	»
S_3	34.78	—	»
O_6	34.78	—	»
	100.00		

Alle diese methylirten Trisulfone unterscheiden sich vom Trimethylentrisulfon durch ihre Löslichkeit in viel heissem Wasser, Weingeist und Eisessig, von denen ihre Muttersubstanz kaum aufgenommen wird. Sie bleiben bis auf 300° erhitzt unverändert, sind bei 340°

gebräunt und sublimiren bei schnellem Erhitzen in wolligen Flocken, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Natronlauge werden die noch vorhandenen sauren Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt, wobei in jedem Falle das von Baumann und Fromm beschriebene Triacetontrisulfon gebildet wird.

Der Methylirungsversuch wurde nun in der Weise wiederholt, dass man die Reaction ohne Anwendung von Wärme sich vollziehen liess. Der Erfolg ist jedoch kein anderer; die Einwirkung des Methyljodids erfolgt in derselben Weise, jedoch nur langsamer und ist unter häufigem Umschütteln in einem Tage beendigt. In diesem Falle wurden die Trennungversuche durch Anwendung von 10 procentiger Natronlauge modificirt, wobei sich ergab, dass das Natriumsalz des Trisulfons fast vollständig auskrystallisirt, während die leichter löslichen Natriumverbindungen der methylirten Trisulfone in die Mutterlaugen übergehen.

Eine Erklärung für diesen unerwarteten Reactionsverlauf muss man in der Annahme suchen, dass das Natriumsalz des Trisulfons in wässriger Lösung in Natronlauge und Trisulfon zerfällt, wobei noch die Reactionsgeschwindigkeit mit ins Gewicht fällt. Das aus einem der reagirenden Moleküle zuerst auftretende Monomethyltrisulfon wird alsbald durch die Gegenwart der Natronlauge und Jodmethyl weiter alkylirt, bis der Reaction durch den Verbrauch der berechneten Menge Methyljodid und Natronlauge eine Grenze gesetzt ist, die mit der Bildung eines Trimethyltrimethylentrisulfons erreicht ist. Ein anderer Theil des nicht in Reaction getretenen Trisulfons muss, seines Lösungsmittels, der Natronlauge beraubt, sich unverändert abscheiden.

Auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz trat zwar bald Reaction ein, indem sich reichliche Mengen von Jodsilber bildeten; neben diesem wurde nur unverändertes Trisulfon wieder erhalten. Trocknes Silbersalz oder das Kaliumsalz des Trimethylentrisulfons und Jodmethyl mit Benzol im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt, reagirten nicht aufeinander.

Viel leichter als die Substitution einzelner Wasserstoffatome gelingt der Ersatz sämmtlicher Wasserstoffatome durch Methylgruppen.

Erwärmt man die Lösung des Trisulfons in überschüssiger Natronlauge, welcher ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt wurde, mit einem Ueberschuss von Jodmethyl, so erhält man in kurzer Zeit das Hexamethyltrimethylentrisulfon $C_3(CH_3)_6S_3O_6$ in fast quantitativer Ausbeute. Durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge werden die geringen Spuren nicht vollständig methylirter Producte entzogen, während das Hexamethylsubstitutionsproduct, das in Alkalien ganz

unlöslich ist, zurückbleibt. Dieser Körper ist durchaus identisch mit dem von Baumann und Fromm bei der Oxydation des Trithioacetons erhaltenen Trisulfon.[1])

Die Aethylderivate des Trimethylentrisulfons.

Die Einführung von Aethylgruppen in das Trimethylentrisulfon erfolgt weit langsamer und schwieriger als die Methylirung. Auch hier gelang es nicht, das Monoäthylderivat rein zu erhalten. Lässt man äquivalente Mengen von Jodäthyl und dem Natriumsalz des Trimethylentrisulfons unter den früher beschriebenen Bedingungen auf einander einwirken, so erhält man neben unverändertem Trisulfon ein Gemenge von äthylirten Trisulfonen, in welchem Monoäthyltrimethylentrisulfon enthalten ist. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol werden die äthylirten Producte leicht von dem unlöslichen Trimethylentrisulfon getrennt. Sie bilden seidenglänzende Nadeln, welche bei 310—315° unter Zersetzung schmelzen. Ihre Analyse ergab Werthe, welche zwischen den von dem Mono- und dem Diäthylderivate geforderten liegen:

I. 0.1855 g Substanz gaben 0.1695 g Kohlensäure = 24.92 pCt. Kohlenstoff und 0.0703 g Wasser = 4.21 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1013 g Substanz gaben 0.2518 g Baryumsulfat = 34.14 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_3H_5(C_2H_5)S_3O_6$		Ber. für $C_3H_4(C_2H_5)_2S_3O_6$		Gefunden I.	II.
C_5	22.9	C_7	28.97	24.92	— pCt.
H_{10}	3.82	H_{14}	4.83	4.21	— »
S_3	36.64	S_3	33.10	—	34.14 »
O_6	36.64	O_6	33.10	—	— »
	100.00		100.00		

Wegen des gleichartigen Verhaltens gegen Lösungsmittel konnte dieses Gemenge von Trisulfonen nicht in einheitliche Producte zerlegt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt auf 320—324° erhöht, während der Kohlenstoffgehalt sank, ohne indessen den vom Monoäthylproducte geforderten Werth zu erreichen. Immerhin ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass, im Gegensatz zur Methylirung das Monoäthylderivat in reichlicher Menge gebildet wird, und dass die Reaction unter den angegebenen Bedingungen nur bis zur Bildung diäthylirter Producte fortschreitet, während bei der Methylirung ein Gemenge von Di- und Tri-Substitutionsproducten erhalten wurde.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2598.

Tetra- und Hexaäthyl-Trimethylentrisulfon.

Auch wenn man Aethyljodid im Ueberschuss auf die stark alkalische Lösung des Trimethylentrisulfons einwirken lässt, verläuft die Reaction weit langsamer als bei der Methylirung und liefert nie auch nur annähernd quantitative Ausbeuten. Es ist deshalb erforderlich das Trimethylentrisulfon mit einem grossen Ueberschuss von Aethyljodid und Natronlauge, welcher etwas Alkohol zugesetzt wird, mehrere Tage lang in Druckflaschen auf 100° zu erhitzen. Dabei ist es nöthig, von Zeit zu Zeit Aethyljodid und Natronlauge von Neuem hinzuzufügen. Man erhält so schliesslich ein in Alkalien unlösliches, durch Aldehydharz verunreinigtes Product, welches zunächst durch Waschen mit Aether, durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge und schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, dem etwas Benzol zugesetzt ist, gereinigt wird. Man erhält es so in zollangen Nadeln, welche bei 208° schmelzen.

Analyse:

I. 0.1689 g Substanz gaben 0.2776 g Kohlensäure = 44.82 pCt. Kohlenstoff und 0.1154 g Wasser = 7.58 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2130 g Substanz gaben 0.3694 g Baryumsulfat = 23.81 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_3(C_2H_5)_6S_3O_6$		Gefunden
C_{15}	180	44.77	44.82 pCt.
H_{30}	30	7.47	7.58 »
S_3	96	23.88	23.81 »
O_6	96	23.88	— »
	402	100.00	

Das Hexaäthylproduct ist in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol, Chloroform, Aether und Aceton schwer löslich, von Benzol wird es leichter aufgenommen. In heisser concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln unverändert wieder aus. Durch Alkalien wird es auch beim Kochen nicht verändert.

Bei der Darstellung des Hexaäthyltrimethylentrisulfons werden immer verschiedene Mengen von unvollkommen äthylirten Derivaten des Trisulfons gebildet, welche dem Reactionsproducte durch Erhitzen mit Natronlauge entzogen werden können. Aus der alkalischen Lösung werden sie durch Salzsäure gefällt. Beim Umkrystallisiren der Kaliumsalze dieser Sulfone krystallisiren zuerst die an Aethylgruppen ärmeren Producte; beim Stehen der Mutterlauge wird eine weitere Krystallisation von schön ausgebildeten, sternförmig gruppirten Prismen, welche eine reine Verbindung darstellen, erhalten. Das hieraus abgeschiedene Sulfon krystallisirt aus heissem Alkohol, welchem

1/4 Vol. Benzol zugesetzt ist, in glänzenden Prismen, welche bei 175° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass dieser Körper ein Tetraäthyltrimethylentrisulfon ist:

I. 0.1738 g Substanz gaben 0.2410 g Kohlensäure = 37.88 pCt. Kohlenstoff und 0.0996 g Wasser = 6.34 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1625 g Substanz gaben 0.3244 g Baryumsulfat = 27.42 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $C_3H_2(C_2H_5)_4S_3O_6$		Gefunden I.	II.	
C_{11}	132	38.15	37.88	—	pCt.
H_{22}	22	6.36	6.34	—	»
S_3	96	27.74	—	27.42	»
O_6	96	27.74	—	—	»
	346				

Propylderivate des Trimethylentrisulfons.

Das Propyljodid wirkt auf das Natriumsalz des Trimethylentrisulfons ebenso langsam ein wie das Aethyljodid. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Propyljodid und dem Natriumsalz in weingeistig wässeriger Lösung war die Reaction erst nach 24 stündigem Erhitzen beendigt. Das Reactionsproduct enthielt neben unverändertem Trisulfon eine aus heissem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 297°, welche durch die Analyse als Dipropylderivat erkannt wurde:

I. 0.1697 g Substanz gaben 0.2015 g Kohlensäure = 33.75 pCt. Kohlenstoff und 0.0855 g Wasser = 5.57 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1540 g Substanz gaben 0.3345 g Baryumsulfat = 29.76 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_3H_4(C_3H_7)_2S_3O_6$		Gefunden	
C_9	108	33.96	33.75	pCt.
H_{18}	18	5.66	5.67	»
S_3	96	30.19	29.76	»
O_6	96	30.19	—	»
	318	100.00		

Das Dipropylderivat sublimirt oberhalb 300° in wolligen Flocken, wobei ein Theil der Substanz unter Abscheidung von Kohle zersetzt wird. In Aether, Chloroform und Benzol löst es sich schwer, etwas leichter in siedendem Alkohol und in heissem Eisessig.

Die Substitution aller sechs Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons gelingt erst durch tagelanges Erhitzen der Lösung des Trisulfons in weingeistiger Natronlauge mit überschüssigem Propyljodid. Das Reactionsproduct ist eine zähflüssige Masse, welche durch Aether

von harzigen Producten und durch Auskochen mit Natronlauge von den alkylärmeren Körpern befreit wird. Das so gewonnene Product wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in derben Prismen erhalten, welche bei 133° schmelzen und das reine Hexapropyltrimethylentrisulfon darstellen.

Analyse:

I. 0.1865 g Substanz gaben 0.3536 g Kohlensäure = 51.71 pCt. Kohlenstoff und 0.1447 g Wasser = 8.62 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1851 g Substanz gaben 0.2646 g Baryumsulfat = 19.94 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $C_3(C_3H_7)_6S_3O_6$		Gefunden I.	II.	
C_{21}	252	51.85	51.71	—	pCt.
H_{42}	42	8.64	8.62	—	»
S_3	96	19.75	—	19.64	»
O_6	96	19.75	—	—	»
	486	99.99			

Das Hexapropyltrimethylentrisulfon ist in Weingeist, in Benzol und in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich. Im Uebrigen verhält es sich wie die schon beschriebenen hexaalkylirten Substitutionsproducte des Trimethylentrisulfons.

Tetrabenzyltrimethylentrisulfon.

Das Benzylchlorid wirkt auf eine alkalische Lösung des Trimethylentrisulfons ungefähr ebenso leicht ein wie das Methyljodid. Indessen ist es mir nicht gelungen, eine völlige Substitution aller Wasserstoffatome durch Benzylgruppen zu erreichen. Erhitzt man überschüssiges Benzylchlorid mit einer wässerigen, weingeistigen Lösung des Trimethylentrisulfons in viel Natronlauge in einer Druckflasche eine halbe Stunde lang unter häufigem Umschütteln auf 100°, so erscheint die Reaction beendigt. Das Product dieser Einwirkung ist ein hellgelb gefärbtes Oel, das nach Abtreiben des überschüssigen Benzylchlorids mit Wasserdampf zu einer festen Masse erstarrt, welche in Natronlauge sich nicht löst. Durch Auswaschen mit Aether werden harzige Beimengungen entfernt, und der Rückstand zuerst aus Weingeist, schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz bildet feine, weisse Nadeln, welche bei 171—172° schmelzen.

Die Analyse ergab Werthe, welche für ein Tetrabenzyltrimethylentrisulfon stimmen:

I. 0.2030 g dieser Substanz gaben 0.4670 g Kohlensäure = 62.73 pCt. Kohlenstoff und 0.0960 g Wasser = 5.21 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2204 g dieser Substanz gaben 0.2572 g Baryumsulfat = 16.03 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $C_3H_2(CH_2 . C_6H_5)_4S_3O_6$		Gefunden I.	II.	
C_{31}	372	62.63	62.73	—	pCt.
H_{30}	30	5.05	5.21	—	»
S_3	96	16.16	—	16.03	»
O_6	96	16.16	—	—	»
	594	99.99			

Bei Versuchen, aus dem vierfach benzylirten Trisulfon durch weiteres Erhitzen mit Benzylchlorid und Natronlauge das sechsfach benzylirte Product zu erhalten, wurden harzige Massen gebildet, aus welchen eine krystallinische Verbindung abzuscheiden nicht gelang.

Halogensubstitutionsproducte.

Weit leichter und in vollkommenerer Weise als durch Alkyle gelingt die Substitution der sauren Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons durch die Halogene Chlor und Brom und zwar werden bei deren Einwirkung zugleich alle sechs Wasserstoffatome ersetzt.

Das Hexabromtrimethylentrisulfon, $C_3Br_6S_3O_6$.

Da das Trisulfon in den für Bromirungszwecke geeigneten Lösungsmitteln gleich unlöslich ist, so wird in der Weise verfahren, dass zu dem mit Wasser angeriebenen und von den gröberen Theilen abgeschlemmten Producte so lange Bromwasser hinzugefügt wird, bis auch beim längeren Stehen am directen Sonnenlichte eine Entfärbung der Flüssigkeit nicht mehr eintritt. Die Ausbeute ist gut, aber nicht quantitativ zu nennen, da eine reichliche Bildung von Schwefelsäure in der vom Reactionsproduct abfiltrirten Flüssigkeit nachgewiesen werden kann. Aus mässig concentrirter Essigsäure, in welcher der Bromkörper leicht löslich ist, krystallisirt er in derben Prismen vom Schmelzpunkt 146°. Ueber diesen Punkt hinaus erhitzt, tritt eine Zersetzung der röthlichen Flüssigkeit unter Abgabe von Bromdämpfen ein. Ebenfalls leicht löslich ist er in Benzol, Aether, Chloroform und Aceton. In Wasser fast unlöslich, ertheilt er dennoch dem Speichel einen intensiv bitteren, lang anhaltenden Geschmack und ruft auf der Magenschleimhaut stark irritirende Entzündung hervor. Auch von Alkohol wird das bromirte Trisulfon beim Erwärmen aufgenommen, erleidet aber zum Theil eine Zersetzung, die, dem Aldehydgeruche nach zu urtheilen, auf eine Bromabspaltung schliessen lässt. Eine ähnliche Zersetzung findet in erhöhtem Maasse schon beim gelinden Erwärmen mit Ammoniak, kaustischen und kohlensauren Alkalien unter Auflösung des Bromproductes statt. Unter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure tritt ein vollständiger Zerfall des Moleküls, nicht aber eine Rückbildung des Trisulfons oder Ersatz der Methylenwasserstoffe durch Sauerstoff ein. Eine ebenfalls bequeme Methode zur Darstellung dieses Körpers besteht in der Einwirkung

von Brom auf in Benzol fein vertheiltes Trisulfon. Mit dem Entweichen von Bromwasserstoff geht eine Auflösung des bromirten Trisulfons Hand in Hand, das aus der verdunstenden Benzollösung in glasglänzenden Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkt auskrystallisirt.

0.2138 g dieser Substanz gaben 0.3404 g Bromsilber = 67.73 pCt. Brom und gaben 0.2120 g Baryumsulfat = 13.62 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_3Br_6S_3O_9$		Gefunden	
C_3	36	5.09	—	pCt.
Br_6	480	67.79	67.73	»
S_3	96	13.56	13.62	»
O_6	96	13.56	—	»
	708	100.00		

Das Hexachlortrimethylentrisulfon, $C_3Cl_6S_3O_6$.

Analog wie bei dem Hexabromid angegeben, gelangt man beim Durchleiten von Chlor durch in Wasser suspendirtes Trisulfon bei Gegenwart des directen Sonnenlichtes und unter häufigem Umschütteln zum Hexachlortrimethylentrisulfon. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, erhält man es in ansehnlichen glänzenden Prismen, die bei 252° unter Zersetzung und Aufschäumen schmelzen und in Benzol, Aether, Chloroform, nicht aber in Wasser löslich sind. In seinem Verhalten gegen Alkohol und Alkalien stimmt es mit dem Hexabromproduct völlig überein.

Analyse:

0.2710 g Substanz gaben 0.5304 g Chlorsilber = 48.41 pCt. Chlor und 0.4285 g Baryumsulfat = 21.72 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_3Cl_6S_3O_6$		Gefunden	
C_3	36	8.16	—	pCt.
Cl_6	213	48.30	48.41	»
S_3	96	21.77	21.72	»
O_6	96	21.77	—	»
	441	100.00		

Eine vollständige oder auch nur theilweise Substitution der Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons durch Jod konnte nicht erzielt werden. Versuche, die unter den bei der Bromirung und Chlorirung glatt zum Ziele führenden Bedingungen mit Eisessig oder Benzollösung angestellt wurden, verliefen resultatlos, indem keine Einwirkung statt hatte. Auch durch längeres Kochen von fein geschlemmtem Trisulfon mit Jod-Jodkaliumlösung trat keine Reaction ein. Schliesslich wurde das Hexachlorid mit Jod-Jodkaliumlösung erhitzt. Ausser der Abscheidung von reichlichen Mengen Jod konnte nur der Zerfall des Chlorsubstitutionsproductes nachgewiesen werden.

Freiburg i. Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.

33. R. Camps: Ueber das Trimethylendisulfonsulfid, ($C_3H_6S_2O_4$).

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

In vorhergehender Abhandlung wurde gezeigt, dass bei der Oxydation des Trithioformaldehyds durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ausser dem Trimethylentrisulfon auch noch ein sauerstoffärmeres Oxydationsproduct, das Trimethylendisulfonsulfid erhalten wird, dessen Ausbeute von den Oxydationsbedingungen abhängig ist, so zwar, dass bei Anwendung von Wärme die Ausbeute sich vermindert, bei Ausschluss derselben aber im Verhältniss zur Menge des Hauptproductes sich vermehrt. An jener Stelle sind auch die verschiedenen Methoden angegeben worden, die zur Trennung dieser beiden Körper führen.

Am bequemsten trennt man das Disulfonsulfid vom Trisulfon, indem man das bei der Oxydation entstehende Rohsulfon in überschüssiger heisser Kalilauge löst, das Kaliumsalz des Trisulfons auskrystallisiren lässt und aus den Mutterlaugen das Disulfonsulfid, dem nur wenig Trisulfon beigemengt ist, durch Salzsäure fällt. Aus letzterem Gemenge wird das Disulfonsulfid durch Auskochen mit vielem Wasser unter Zugabe von Thierkohle rein erhalten, beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt es in feinen Nädelchen aus. Es unterscheidet sich vom Trisulfon durch seine grössere Löslichkeit in heissem Wasser. Von heissem Eisessig, siedendem Alkohol oder Benzol wird es nur in geringerer Menge aufgenommen. Bei 300° wird es gebräunt, ist bei 340° noch nicht geschmolzen und erleidet bei höherer Temperatur Zersetzung, wobei ein Theil der Substanz schmilzt, ein anderer Theil sublimirt.

I. 0.2266 g Substanz gaben 0.1502 g Kohlensäure = 18.07 pCt. Kohlenstoff und 0.0650 g Wasser = 3.18 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2288 g Substanz gaben 0.7942 g Baryumsulfat = 47.63 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_3H_6S_2O_4$		Gefunden I.	II.	
C_3	36	17.82	18.07	—	pCt.
H_6	6	2.97	3.18	—	»
S_3	96	47.52	—	47.63	»
O_4	96	31.68	—	—	»
	202	99.99			

Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung wird es bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zum Trisulfon oxydirt. Erst beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade findet eine deutliche Reaction statt, die aber,

der Kohlensäureentwicklung nach zu urtheilen, nicht glatt verläuft, welche Beobachtung bei der Oxydation in essigsaurer Lösung durch Bildung von Schwefelsäure bestätigt werden konnte. Mit concentrirter Salpetersäure tritt theilweise Zersetzung unter Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelsäure ein, ein anderer Theil scheidet sich in feinen Nadeln aus der erkalteten Lösung unverändert wieder aus. Durch sein Verhalten beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, welche einen vollständigen Zerfall des Moleküls unter Abscheidung von Schwefel und schwefliger Säure herbeiführt, unterscheidet es sich wesentlich von seinem sauerstoffreicheren Oxydationsproduct, dem Trimethylentrisulfon. In Ammoniak, Alkalicarbonaten, aus denen es Kohlensäure auszutreiben vermag und in Aetzalkalien ist es leicht löslich, geht aber mit diesen im Unterschiede zum Trisulfon, keine krystallisirenden Metallverbindungen ein, sondern scheidet sich aus der concentrirten Lösung unverändert wieder aus. Im Gegensatz zum Trisulfon ist das Disulfonsulfid gegen Alkalien wenig beständig, es wird beim längeren Erhitzen zum grossen Theil unter Bildung von Schwefelsäure verseift. Zum quantitativen Nachweis dieser Zersetzung wurden 5.23 g Disulfonsulfid und 50.0 g 5 pCt. reiner Natronlauge 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Aus der erkalteten, gelb gefärbten Lösung wurde mit Salzsäure das unangegriffene Disulfonsulfid abgeschieden, wobei ein lauchartiger Geruch und viel schweflige Säure bemerkbar waren. Das salzsaure Filtrat, welches beim Eindampfen auf dem Wasserbade noch reichlich schweflige Säure abgab, hinterliess einen festen Rückstand, indem merkliche Mengen von Natriumsulfat nachgewiesen werden konnten. Aus dem Gewichte des unverändert gebliebenen Disulfonsulfids, welches 3.92 g betrug, geht hervor, dass 26 pCt. der Substanz verseift waren.

Die folgenden Versuche zeigen, dass das Disulfonsulfid zwei saure Wasserstoffatome und zwei Sulfurylgruppen (SO_2) enthält, wonach diesem Körper die folgende Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} CH_2 - S - CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ SO_2 - CH_2 - SO_2 \end{array}$$

zukommt.

Die Methylderivate des Trimethylendisulfonsulfids. Das Dimethyltrimethylendisulfonsulfid, $C_8H_4(CH_3)_2S_3O_4$,

entsteht in quantitativer Ausbeute durch Erwärmen einer stark alkalischen Trimethylendisulfonsulfidlösung, der etwas Alkohol zugefügt ist, mit überschüssigem Jodmethyl. Die Reaction verläuft ungemein schnell und dies Verhalten steht mit der Leichtigkeit, mit welcher

6 Methylgruppen in das Trisulfon eingeführt werden können, in Uebereinstimmung. Verschiedene Versuche, die darauf hinzielten, durch Einwirkung der für ein Wasserstoffatom berechneten Menge Jodmethyl und Natronhydrat zu einem Monomethyltrimethylendisulfonsulfid zu gelangen, schlugen stets fehl, da die Reaction in jedem Falle zum Ersatz beider Wasserstoffatome führte, indem neben Dimethyltrimethylendisulfonsulfid unverändertes Disulfonsulfid zurückgebildet wurde. Aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt stellt das Dimethylsubstitutionsproduct feine glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 319° dar.

Die Analyse bestätigte den Eintritt von zwei Methylgruppen in das Disulfonsulfid:

I. 0.2028 g dieser Substanz gaben 0.1932 g Kohlensäure = 25.98 pCt. Kohlenstoff und 0.0798 g Wasser = 4.37 pCt. Wasserstoff.
II. 0.1875 g gaben 0.5682 g Baryumsulfat = 41.61 pCt. Schwefel.
III. 0.1860 g gaben 0.5652 g Baryumsulfat = 41.73 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_4$			Gefunden I.	II.	III.	
C_5	60	26.09	25.98	—	—	pCt.
H_{10}	10	4.35	4.37	—	—	»
S_3	96	41.74	—	41.61	41.73	»
O_4	64	27.82	—	—	—	»
	230	100.00				

In heissem Wasser ist das Dimethyltrimethylendisulfonsulfid schwer löslich, leichter in verdünnter Essigsäure bei Siedetemperatur. Auch von Alkohol oder Benzol wird es reichlich beim Erhitzen gelöst. Durch Eintritt zweier Methylgruppen in das alkalilösliche Disulfonsulfid, die sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, ist das Dimethylsubstitutionsproduct eine neutrale Verbindung geworden und dementsprechend in Alkalien unlöslich. Lässt man auf seine heisse essigsaure Lösung Brom einwirken, so tritt keine Substitution der noch vorhandenen, nicht sauren Wasserstoffatome ein, das Dimethyldisulfonsulfid krystallisirt unverändert wieder aus. Diese Thatsache ist deshalb hervorzuheben, weil seine Muttersubstanz, das Disulfonsulfid, ein abweichendes Verhalten zeigt, wie später dargelegt werden wird.

Mit verdünnter Schwefelsäure angerieben und mittels 5 pCt. Kaliumpermanganatlösung der Oxydation unterworfen geht das Dimethyldisulfonsulfid unter Sauerstoffaufnahme über in

Das Dimethyltrimethylentrisulfon, $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$.

Allein die Oxydation geht ähnlich wie vom Disulfonsulfid zum Trisulfon nicht in glatter Weise von Statten. Während in der Kälte nur eine geringe Einwirkung zu beobachten ist, tritt beim Erwärmen Kohlensäureentwicklung auf, die auf eine theilweise Zerstörung der

Substanz hindeutet. Nach Ueberführung des Braunsteins durch schweflige Säure in das Mangansulfat bleibt das Oxydationsproduct, dem geringe Mengen unveränderter Substanz beigemengt sind, zurück, die auf Grund der Unlöslichkeit des Dimethyldisulfonsulfids in kalter Natronlauge leicht von einander zu trennen sind. Durch Ausfällen mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung und wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das Dimethyltrimethylentrisulfon in derben Nadeln leicht rein.

I. 0.1935 g Substanz ergaben 0.1615 g Kohlensäure = 22.76 pCt. Kohlenstoff und 0.0658 g Wasser = 3.78 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1320 g Substanz gaben 0.3540 g Barymsulfat = 36.82 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$		Gefunden	
			I.	II.
C_5	60	22.9	22.76	—
H_{10}	10	3.82	3.78	—
S_3	96	36.64	—	36.82
O_6	96	36.64	—	—
	262	100.00		

In heissem Wasser, Aether, Benzol und Chloroform ist es nur sehr schwer löslich, etwas leichter dagegen in siedendem Alkohol und Eisessig.

Durch den Eintritt von zwei Sauerstoffatomen in das Dimethyldisulfonsulfid ist sowohl eine Erhöhung des Schmelzpunktes, als auch eine Aenderung in dem Verhalten gegen Alkalien, Halogene und Halogenalkyle bewirkt. Das Dimethyltrimethylentrisulfon ist bei 340° noch nicht geschmolzen und erleidet über diese Temperatur hinaus erhitzt Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. Da die neu entstandenen Sulfurylgruppe im Verein mit den schon vorhandenen auf die 4 Wasserstoffatome einen acidifirenden Einfluss ausübt, so ist dieser Körper in Alkalien löslich und wird als Derivat des Trimethylendisulfons durch diese auch beim längeren Kochen nicht angegriffen. Bemerkenswerth und in Uebereinstimmung mit den früher gemachten Erfahrungen ist die Leichtigkeit, mit welcher 4 Methylgruppen an Stelle der sauren Wasserstoffatome eingeführt werden können. Ueberschüssiges Jodmethyl reagirt mit einer stark alkalischen Lösung des Dimethyltrisulfons, der etwas Alkohol zugesetzt ist, schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen. Das Product dieser Einwirkung ist, wie zu erwarten war, das Hexamethyltrimethylensulfon vom Schmelzpunkt 302°, das schon früher auf anderen Wegen gewonnen wurde. [1] [2] Ebenfalls leicht gelingt der Ersatz der 4 Wasserstoffatome durch Brom unter Bildung des:

[1] Baumann und Fromm, loc. cit.

[2] Baumann und Camps, loc. cit.

Dimethyltetrabromtrimethylentrisulfon, $C_3Br_4(CH_3)_2S_3O_6$.

Diese Substanz wird erhalten, indem man entweder das Dimethyltrimethylentrisulfon in viel heissem Wasser mit Hülfe von etwas Eisessig löst und Bromwasser im Ueberschuss hinzufügt oder das mit Wasser feinzerriebene Sulfon bei Gegenwart des directen Sonnenlichtes und Anwendung von Wärme der Einwirkung von Bromwasser aussetzt. Aehnlich wie bei der Darstellung der Halogenderivate des Trimethylentrisulfons geht die Einwirkung nicht glatt vor sich, sondern ist von Nebenreactionen begleitet, von denen die Bildung von Schwefelsäure die hauptsächlichste ist und die namentlich von der Erwärmung abhängig zu sein scheint. Das amorph erhaltene, weisse Bromproduct ist in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig schwer löslich und bildet aus diesem umkrystallisirt feine Nadeln, die bei 231° unter Aufschäumen zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen, die reichlich Bromdämpfe abgiebt.

0.2215 g dieser Substanz gaben 0.2878 g Bromsilber = 55.18 pCt. Brom und 0.2641 g Baryumsulfat = 16.4 pCt. Schwefel.

Ber. für $C(CH_3)_2Br_4S_3O_6$		Gefunden
Br	55.36	55.18 pCt.
S	16.51	16.40 »

Gegen Ammoniak und Alkalien ist das Tetrabromid wenig beständig, schon beim gelinden Erwärmen, schneller beim einmaligen Aufkochen mit Natronlauge findet unter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure ein gänzlicher Zerfall des Moleküls statt. Ueberhaupt zeigt es eine grosse Neigung, Brom abzuspalten, die sich schon beim Umkrystallisiren des Bromids aus Eisessig und beim Erwärmen mit Alkohol, der zu Aldehyd oxydirt wird, geltend macht.

Die Aethylderivate des Trimethylendisulfonsulfids.

Bei den Alkylirungsversuchen, die in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben sind, wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von Aethyljodid auf das Trimethylentrisulfon in stark alkalischer Lösung ein auffallend langsamer Reactionsverlauf im Gegensatz zu der des Methyljodids, zum Ausdruck kommt. In ganz analoger Weise lässt sich diese Beobachtung auch bei dem Trimethylendisulfonsulfid machen.

Das Monoäthyltrimethylendisulfonsulfid, $(C_3H_5(C_2H_5)S_3O_4)$.

Wird eine stark alkalische Disulfonsulfidlösung, der etwas Alkohol zugesetzt ist, mit einem grossen Ueberschuss von Jodäthyl in Druckflaschen auf 100° erhitzt, so ist die Reaction erst nach Verlauf von 3 Stunden mit dem Eintritt von nur einer Aethylgruppe beendet.

Das gelbgefärbte, krystallinische Reactionsproduct wird von den alkalischen sulfidartig riechenden Mutterlaugen durch Absaugen und Nachwaschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser befreit und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt.

Dass die Reaction keineswegs so glatt wie bei der Gewinnung des Dimethyltrimethylendisulfonsulfids verläuft, dafür sprechen der sulfidartige Geruch der Mutterlaugen, der namentlich beim Ansäuern derselben mit Salzsäure unangenehm bemerkbar wird und der Nachweis grösserer Mengen Schwefelsäure. Es scheint namentlich die Gegenwart des Jodäthyls im Verein mit der überschüssigen Natronlauge die Verseifbarkeit der gebildeten Substanzen wesentlich zu begünstigen, eine Vermuthung, auf die schon Baumann[1]) bei Substitutionsversuchen verschiedener Sulfone mit Jodalkyl hingewiesen hat.

Das aus Eisessig in schönen glänzenden Nadeln erhaltene Monoäthyltrimethylendisulfonsulfid schmilzt bei 280°, ist in heissem Wasser schwer, leichter in Benzol und Aether bei Siedehitze löslich. Von siedendem Alkohol und Eisessig wird es ziemlich gut aufgenommen und es eignet sich vornehmlich das letztgenannte Lösungsmittel zu seiner Reindarstellung.

Gegen concentrirte Schwefelsäure ist es wie alle Disulfonsulfidabkömmlinge nicht beständig, ebenso wird es durch kochende Salpetersäure zum grossen Theil unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt. Da in ihm noch ein saures Wasserstoffatom enthalten ist, löst es sich in kochender Natronlauge auf, krystallisirt aber in zolllangen Nadeln vom Schmelzpunkt 280° beim Erkalten der Flüssigkeit langsam wieder aus. Der saure Charakter des Trimethylendisulfonsulfids ist durch den Eintritt einer Aethylgruppe sehr abgeschwächt.

0.1993 g dieser Substanz gaben 0.1910 g Kohlensäure = 26.13 pCt. Kohlenstoff und 0.0767 g Wasser = 4.28 pCt. Wasserstoff.

0.1765 g dieser Substanz gaben 0.5376 g Baryumsulfat = 41.83 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_3H_5(C_2H_5)S_3O_4$			Gefunden
C_5	60	26.09	26.13 pCt.
H_{10}	10	4.35	4.28 »
S_3	96	41.74	41.83 »
O_4	64	27.82	— »
	230	100.00.	

Die Substitution des sauren Wasserstoffatoms dieses Körpers durch Brom führt zum

Monoäthylbromtrimethylendisulfonsulfid, $C_3H_4Br(C_2H_5)S_3O_4$.

Zu seiner Darstellung lässt man überschüssiges Bromwasser auf fein geschlemmtes Aethyldisulfonsulfid im Sonnenlicht und unter Er-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1873.

wärmung einwirken oder man versetzt eine heisse wässerige Lösung des äthylirten Disulfonsulfids mit Bromwasser bis zur dauernden Gelbfärbung.

Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet das Bromid feine zu Rosetten vereinigte Nadeln, die bei 204° zu einer röthlichen Flüssigkeit schmelzen, die Brom abscheidet. Auffallender Weise gelingt es nicht, diesen Körper durch Bromirung einer heissen essigsauren Lösung des Aethyldisulfonsulfids zu erhalten, beim Erkalten der Lösung krystallisirt die unveränderte Substanz vom Schmelzpunkt 280° wieder aus. Bei allen diesen Versuchen findet ähnlich, wie es bei der Darstellung der schon beschriebenen Halogenproducte erwähnt wurde, unter Bildung von Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure eine theilweise Zerstörung der Substanzen statt.

Durch Ammoniak und Alkalien wird das Bromid gleichfalls unter Bildung jener Zersetzungsproducte gespalten.

0.2134 g dieser Substanz gaben 0.1293 g Bromsilber = 25.78 pCt. Brom und 0.4841 g Baryumsulfat = 31.15 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_3H_4Br(C_2H_5)S_3O_4$		Gefunden
Br	25.89	25.78 pCt.
S	31.07	31.15 »

Das Monoäthyltrimethylentrisulfon, $C_3H_5(C_2H_5)S_3O_6$,

wird durch langsame Einwirkung von 5 pCt. Kaliumpermanganatlösung auf das Monoäthyltrimethylendisulfonsulfid, das mit verdünnter Schwefelsäure fein angerieben ist, erhalten. Die Reaction wird zweckmässig durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit unterstützt. Die Oxydation erfolgt weit leichter als die des Dimethyldisulfonsulfids und ist in geringerem Maasse von störenden Nebenreactionen begleitet. Nachdem der Braunstein durch schweflige Säure entfernt ist, bleibt das Oxydationsproduct neben geringen Mengen unoxydirter Substanz, die vermöge der Löslichkeit des ersteren in kalter Natronlauge leicht von einander zu trennen sind. Hieraus durch Salzsäure abgeschieden und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, bildet das Monoäthyltrimethylentrisulfon feine verfilzte seidenartig glänzende Nadeln, die in Alkohol bei Siedehitze und in heissem Wasser nur schwer löslich sind.

0.1846 g dieser Substanz lieferte 0.1568 g Kohlensäure = 23.12 pCt. Kohlenstoff und 0.0655 g Wasser = 3.94 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_3H_5(C_2H_5)S_3O_6$		Gefunden
C	22.9	23.12 pCt.
H	3.82	3.94 »
S	36.64	— »
O	36.64	— »

Durch den Eintritt zweier Sauerstoffatome in das Monoäthyldisulfonsulfid hat ähnlich wie bei der Oxydation des Dimethyldisulfonsulfids zu dessen Trisulfon eine Erhöhung des Schmelzpunktes stattgefunden, der erst jenseits 340° liegt. Eine weitere Folge der Sauerstoffnahme und der Entstehung einer neuen Sulfurylgruppe ist die, dass 4 weitere Wasserstoffatome saure Eigenschaften erhalten haben. Das Monoäthyltrimethylentrisulfon ist in Alkalien leicht löslich, gegen concentrirte Schwefelsäure beständig und enthält 5 durch Halogene und Alkyle substituirbare Wasserstoffatome.

Lässt man auf dieses Trisulfon oder auf seine wässerige heisse Lösung, der etwas Essigsäure zugesetzt ist, Bromwasser einwirken, so entsteht das

Monoäthylpentabromtrimethylentrisulfon,
$C_3Br_5(C_2H_5)S_3O_6$,

als weisse amorphe Masse, die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, leichter in Eisessig unter geringer Zersetzung löslich ist.

Aus dieser Lösung krystallisirt es in feinen Nadeln, die bei 221° schmelzen, indem sie unter Aufschäumen Zersetzung erleiden.

0.1140 g Substanz gaben 0.1630 g Bromsilber = 60.84 pCt. Brom und 0.1237 g Bariumsulfat = 14.88 Schwefel.

Ber. für $C_3Br_5(C_2H_5)S_3O_6$		Gefunden
Br	60.88	60.84 pCt.
S	14.65	14.88 »

Gegen Ammoniak und Alkalien ist es wie alle beschriebenen Bromsubstitutionsproducte nicht beständig, schon beim geringen Erwärmen tritt unter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure ein gänzlicher Zerfall des Moleküls ein.

Das Monoäthylpentamethyltrimethylentrisulfon,
$C_3(CH_3)_5(C_2H_5)S_3O_6$,

entsteht in guter Ausbeute dadurch, dass man eine stark alkalische Lösung des Monoäthyltrimethylentrisulfons, der etwas Alkohol zugesetzt ist, mit überschüssigem Jodmethyl in Druckflaschen kurze Zeit auf 100° erhitzt. Das krystallinische Reactionsproduct, dem die unvollständig methylirten Substanzen durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge leicht entzogen werden können, wird aus Alkohol, dem etwas Benzol zugefügt ist, umkrystallisirt und bildet derbe Nadeln, die bei 241° schmelzen und in Eisessig, Aether und Chloroform, nicht aber in Wasser löslich sind.

I. 0.1873 g dieser Substanz gaben 0.2488 g Kohlensäure = 36.23 pCt. Kohlenstoff und 0.0104 g Wasser = 6.16 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1432 g dieser Substanz gaben 0.3019 Bariumsulfat = 28.96 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $C_3(CH_3)_5(C_2H_5)S_3O_6$		Gefunden I.	II.
C_{10}	120	36.14	36.23	— pCt.
H_{20}	20	6.02	6.16	— »
S_3	96	28.91	—	28.96 »
O_6	96	28.91	—	— »
	332	99.98.		

Wie alle übrigen alkylirten Trisulfonderivate ist es beim Kochen mit Alkalien, in denen es unlöslich ist, sehr beständig, von heisser concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Die Halogenderivate des Trimethylendisulfonsulfids.

Da die sauren Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons sich gegen Halogene sehr reactionsfähig erwiesen hatten, liess sich ein entsprechendes Verhalten auch vom Trimethylendisulfonsulfid erwarten. Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch nicht allein bestätigt, sondern es konnte weiter festgestellt werden, dass auch die 4 Wasserstoffatome des Disulfonsulfids, welche vermöge ihrer Stellung im Molekül einen sauren Character nicht zeigen, durch Brom substituirbar sind. Hierdurch unterscheidet sich das Disulfonsulfid nicht unwesentlich von seinen alkylirten Abkömmlingen, bei denen ein derartiges Verhalten nicht beobachtet werden konnte.

Das Dibromtrimethylendisulfonsulfid, $C_2H_4Br_2S_2O_4$,

entsteht durch Eintragen von überschüssigen Brom in eine heisse gesättigte Lösung des Disulfonsulfids in 90 pCt. Essigsäure. Da das Bromsubstitutionsproduct von dem heissen Lösungsmittel aufgenommen wird, so tritt eine sofortige Abscheidung desselben nicht ein. Erst nach Verlauf von etwa 12 Stunden krystallisirt es in kurzen dicken glasglänzenden Prismen in grosser Reinheit fast vollständig aus. Sucht man die Auflösung des Disulfonsulfids in der 90 pCt. Essigsäure, die nur schwer erfolgt, durch Wasserzusatz zu unterstützen, so erhält man bei nachfolgender Bromirung ein Gemenge dieses Körpers und des weiter unten zu beschreibenden Hexabromids, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigsäure leicht trennen lassen. Das Dibromtrimethylendisulfonsulfid ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Benzol, Aether, etwas leichter in heissem Eisessig.

Von Alkohol wird es beim Erwärmen nur in geringer Menge aufgenommen, zugleich findet unter Bromabspaltung Aldehydbildung statt. Im Schmelzröhrchen ist es bei 330° noch nicht geschmolzen, bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufschäumen zu einer dunklen Masse, die reichlich Bromdämpfe abgiebt.

0.1578 g dieser Substanz gaben 0.1654 g Bromsilber = 44.54 pCt. Brom und 0.3072 g Baryumsulfat = 26.73 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_3H_4Br_2S_2O_4$		Gefunden
Br	44.45	44.54 pCt.
S	26.66	26.73 »

Durch Zusatz von Brom zu der mit verdünnter Essigsäure erwärmten, fein zerriebenen Substanz kann man diese in das Hexabromid verwandeln.

Das Hexabromtrimethylendisulfonsulfid, ($C_3Br_6S_2O_4$), lässt sich leicht gewinnen, wenn man auf eine bei 30—40° gesättigte wässerige Disulfonsulfidlösung überschüssiges Bromwasser einwirken lässt. Da das Disulfonsulfid in verdünnter Egsigsäure beim Erhitzen weit leichter löslich ist als in heissem Wasser, so kann man zweckmässig eine solche Lösung zur Bromirung verwenden, ohne dass man dabei Gefahr läuft, ein Gemenge der beiden Bromsubstitutionsproducte zu erhalten. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Reactionsproduct wird erst aus verdünnter Essigsäure, in welcher es gut löslich ist und dann aus Eisessig umkrystallisirt, wobei geringe Bromabspaltung auftritt. Es bildet perlmutterglänzende, gelbliche Blättchen, die bei 132° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen, welche, höher erhitzt, unter Bromabgabe Zersetzung erleidet.

I. 0.2570 g dieser Substanz gaben 0.4290 g Bromsilber = 71.01 pCt. Brom und 0.2681 g Baryumsulfat = 14.32 pCt. Schwefel.
II. 0.2255 g dieser Substanz gaben 0.3765 g Bromsilber = 71.04 pCt. Brom und 0.2355 g Baryumsulfat = 14.34 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_3Br_6S_2O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
Br	71.07	71.01	71.04 pCt.
S	14.20	14.32	14.34 »

Das Hexabromid ist in sehr verdünnter Essigsäure schwer löslich, leichter in heissem Eisessig, von Benzol wird es ebenfalls leicht aufgenommen. Beim Erwärmen mit Alkohol führt es diesen in Aldehyd über, indem es selbst eine tiefergehende Zersetzung erleidet. Erhitzt man es längere Zeit mit Eisessig, so wird Brom abgespalten und aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisirt das Dibromtrimethylendisulfonsulfid in glänzenden Prismen neben unveränderter Substanz vom Schmelzpunkt 132° aus. Gegen Alkalien verhält es sich wie das Dibromid: es wird schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen vollständig verseift.

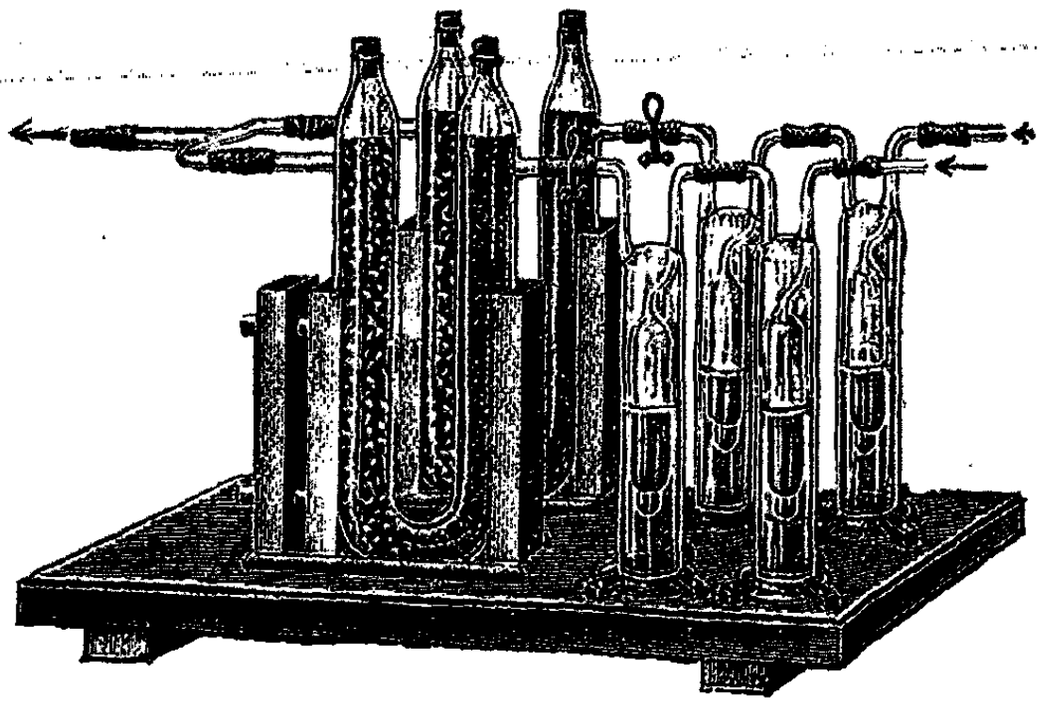
Freiburg i/B. Prof. E. Baumann's Laboratorium.

34. E. Sauer: Ein neuer Trocken-Apparat für die Elementaranalyse

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei den organischen Elementaranalysen spielt ein guter, sicher functionirender Trocken-Apparat keine unwesentliche Rolle. Die bisher fast allgemein benutzten Apparate nach Glaser haben den Nachtheil, dass durch die vielen zu den Verschlüssen nothwendigen durchbohrten Stopfen ein dauerndes Dichthalten sehr erschwert wird.

Nach den Angaben von E. Täuber construirte ich deshalb den nebenstehend abgebildeten Trocken-Apparat, der aus 4 Gaswaschflaschen von bewährter Construction und 2 U-Röhren mit ziemlich engem Hals und seitlichen Ansatzröhren besteht:



Von den Waschflaschen, deren Röhren eingeschmolzen sind, sind je 2 mit starker Kalilauge, die anderen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt; die beiden U-Röhren sind halb mit granulirtem Chlorcalcium, halb mit Natronkalk beschickt. Das Gas passirt zunächst die beiden Flüssigkeiten und hiernach das grosse U-Rohr; wird die Waschflüssigkeit nicht zu selten erneuert, so wird die Füllung des U-Rohres sehr geschont und bedarf erst nach längerer Zeit wieder einer Neu-Beschickung. Da bei dem ganzen Apparate nur 4 undurchbohrte, kleine Gummistopfen zur Verwendung kommen, so ist, wenn die Schlauchverbindungen in regelmässigen, längeren Zeiträumen erneuert werden, ein Undichtwerden nicht zu befürchten.

Der neue Trocken-Apparat hat sich bereits seit einiger Zeit bewährt und wird von der Fabrik chemischer Apparate Max Kaehler & Martini, Berlin W., angefertigt.

Berlin, im Januar 1892.

35. M. Donnstedt: Bemerkung über Etard's Glykolin und Stoehr's Dimethyldiazin.

(Eingegangen am 27. Januar.)

Im Jahre 1881 hat Etard (s. Jahresbericht 1881 S. 509 u. 970) die Beobachtung gemacht, dass bei der Destillation von 6 Th. Glycerin und 1 Th. Salmiak eine nach Pyridin riechende Base entsteht, welcher er die Formel $C_6H_{10}N_2$ zuertheilte und mit dem Namen Glykolin belegte. Etard hat diese Base nur oberflächlich untersucht und seit jener Zeit über dieselbe Nichts weiter veröffentlicht. Diese Base schien mir interessant genug, um die Versuche Etard's zu wiederholen, und es gelingt in der That leicht, die beschriebene Base aus dem Reactionsproduct zu isoliren, das neben dieser aber beträchtliche Mengen von Pyridinbasen, namentlich β-Picolin enthält.

Im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlicht C. Stoehr[1]) eine interessante Mittheilung über Dimethyldiazin, das er in ähnlicher Weise erhält, offenbar ohne die Arbeit Etard's zu kennen. Durch diese Mittheilung Stoehr's bin ich leider erst jetzt auf seine Arbeit im Journ. für prakt. Chem. 48, S. 156 aufmerksam geworden, ich würde sonst die Wiederholung der Etard'schen Versuche unterlassen haben und werde auch jetzt selbstverständlich die begonnene Untersuchung, die zu ähnlichen Resultaten, wie sie Stöhr findet, führte, abbrechen. Ich möchte nur auf einen Punkt aufmerksam machen.

Etard's Glykolin und Stoehr's Dimethyldiazin sind offenbar identisch, ersterer ertheilt der freien Base die Formel $C_6H_{10}N_2$, letzterer $C_6H_8N_2$. Durch die Analyse der Salze, die ich bisher ausgeführt habe, lässt sich kaum eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln treffen, ich halte aber, trotz der genau stimmenden Analyse Stoehr's, die Formel $C_6H_{10}N_2$ aus folgenden Gründen nicht für ausgeschlossen. Offenbar entstehen diese Basen durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das bei der Zersetzung des Glycerins gebildete Acroleïn, und die Bildung des β-Picolins unter diesen Bedingungen ist ja aus den Arbeiten Baeyer's (diese Berichte II, 353), Hesekiel's (diese Berichte XVIII, 3091) und Ladenburg's (diese Berichte XXIII, 2690) hinlänglich bekannt; es bildet sich nach der Gleichung:

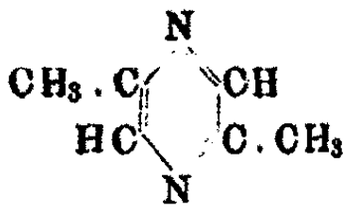
$$2\,C_3H_4O + NH_3 = C_6H_7N + 2\,H_2O.$$

Wahrscheinlich bildet sich nun das Glykolin oder Dimethyldiazin aus 2 Mol. Acroleïn und 2 Mol. Ammoniak nach der Gleichung:

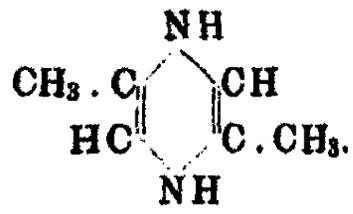
$$2\,C_3H_4O + 2\,NH_3 = C_6H_{10}N_2 + 2\,H_2O$$

[1]) Diese Berichte XXIV, 4105.

und es dürfte ihm demnach nicht die ihm von Stoehr zuerkannte Formel



zukommen, sondern vielleicht



Zwar wirkt nach Stoehr salpetrige Säure auf die Base nicht ein, ich habe aber gefunden, dass sich aus einer salzsauren mit Natriumnitrit versetzten Lösung mit Aether ein Oel extrahiren lässt, das deutlich die Liebermann'sche Reaction zeigt.

Es sind endlich auch noch von Tanret durch Einwirkung von Ammoniak auf Traubenzucker Basen erhalten worden, die dieser als α-Glykosin $C_8H_8N_2$ und β-Glykosin $C_7H_{10}N_2$ bezeichnet; ob das Erstere mit der obigen Base identisch ist und ob diese nicht vielmehr, was mir wahrscheinlicher erscheint, wasserstoffreicher sind, muss durch besondere Versuche festgestellt werden.

Ich bin augenblicklich mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt, und mir die ungestörte Ausarbeitung derselben zu sichern, ist der Zweck dieser Zeilen.

---

36. Wilhelm Koenigs und August Eppens: Ueber das Campher-Phoron.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Gerhardt und Liès-Bodart [1]) erhielten durch Destillation von camphersaurem Kalk ein bei 208° siedendes leichtes Oel von pfeffermünzartigem Geruch, für welches sie aus der Analyse und Dampfdichte die Formel $C_9H_{14}O$ ableiteten. Da sie in demselben ein Keton der Camphersäure vermutheten, so nannten sie dasselbe Phoron; es entsteht nach der Gleichung:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 72, 293; vergl. auch Laurent Berzel, Jahresber. XVIII, 502.

Zwei Isomere des Phorons sind später aus dem Aceton gewonnen worden, neben Mesityloxyd. Das eine entsteht nach Fittig [1]) durch Behandlung von Aceton mit Aetzkalk, es ist ein Oel und dem Campher-Phoron so ähnlich, dass Fittig dieselben als identisch ansah. In der That gaben beide beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid Cumol [2]), welches Fittig mittelst Salpetersäure zu Nitrobenzoësäure oxydirte. Durchaus verschieden von Campher-Phoron ist das krystallisirte Aceto-Phoron, welches von Baeyer [3]) durch Condensation von Aceton mittelst gasförmiger Salzsäure gewann. Dasselbe geht durch Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid [4]) in Pseudocumol, durch Behandlung mit Schwefelsäure [5]) in Mesitylen über.

Ein weiteres Isomeres des Phorons das »Isophoron [6])« sollte neben dem mit Mesityloxyd isomeren Metaceton entstehn, wenn man Rohrzucker der Destillation mit Aetzkalk unterwarf. Wie Emil Fischer und Laycock [7]) nachwiesen, ist weder das Metaceton noch das Isophoron ein einheitlicher Körper, sondern beide sind complicirte Gemenge von Propylaldehyd resp. von Ketonen mit Furfuranderivaten u. s. w.

Während nun das krystallisirte Acetophoron gründlich studirt und in seiner Constitution genügend aufgeklärt ist, liegen über Derivate und chemisches Verhalten des Campher-Phorons nur wenige Angaben vor. Die Bildung von Cumol aus demselben durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid ist schon oben erwähnt. Durch Oxydation des Campher-Phorons mit dem Chromsäure-Gemisch bekam Kachler [8]) Essigsäure und eine krystallisirte zweibasische Säure $C_6H_{10}O_4$, welche er für Adipinsäure hielt; dieselbe Säure bildete sich auch neben Oxalsäure beim Kochen von Phoron mit Salpetersäure. In einer späteren kurzen Berichtigung kündigt Kachler [9]) an, dass diese Säure $C_6H_{10}O_4$ weder mit Adipinsäure noch mit einer der damals (1873) bekannten isomeren Säuren identisch sei.

Besonderes Interesse scheint uns noch eine directe Bildungsweise des Phorons aus dem Campher zu verdienen, welche in der citirten Abhandlung von Kachler (S. 90) angedeutet ist. Schwanert [10])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 110, 32 und 112, 311.
[2]) Gerhardt und Liès-Bodart, Ann. Chem. Pharm. 72, 294 und Fittig, Ann. Chem. Pharm. 112, 315.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 140, 297.
[4]) Jacobsen, diese Berichte X, 855.
[5]) Claisen, diese Berichte VII, 1169 und Jacobsen, loc. cit. 858.
[6]) Benedikt, Ann. Chem. Pharm. 162, 303.
[7]) Diese Berichte XXII, 101 und Ann. Chem. Pharm. 258, 230.
[8]) Kachler, Ann. Chem. Pharm. 164, 83 u. 89.
[9]) Ann. Chem. Pharm. 166, 320.
[10]) Ann. Chem. Pharm. 123, 298.

hatte früher durch Erwärmen von Campher mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° unter Entwicklung von schwefliger Säure ein Oel gewonnen, das »Camphren«, welches er als isomer mit Phoron ansah. Kachler unterwarf nun dieses Camphren ebenfalls der Oxydation und erhielt so ausser dem obenerwähnten Oxydationsproduct des Campher-Phorons, der Säure $C_6H_{10}O_4$, noch eine andere zweibasische Säure $C_9H_8O_4$, welche der aromatischen Reihe angehört und deren Bildung er bei Oxydation von reinem Phoron nie beobachten konnte. Er schliesst daraus, dass das Camphren ein Gemenge ist von Campher-Phoron mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sich solche durch die wasserentziehende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure sowohl aus dem Campher direct wie auch aus dem Phoron bilden könnten. Durch Erhitzen [1]) von Campher mit Chlorzink soll ebenfalls etwas Phoron entstehen neben Carvacrol und neben aromatischen Kohlenwasserstoffen, (namentlich *m*-Methylisopropylbenzol, Dimethyläthylbenzol und Tetramethylbenzol).

Wir erlauben uns nun, kurz über die Resultate zu berichten, welche wir bisher bei der Untersuchung des Campher-Phorons erhalten haben.

Wir konnten dasselbe in ein gut charakterisirtes Tribromderivat überführen, welches wegen seiner Krystallisationsfähigkeit und der Leichtigkeit der Darstellung besonders geeignet sein dürfte zur Identificirung dieses Phorons. Weniger leicht krystallisirt das Oxim des Phorons, dessen Bildung die bisher nie bewiesene Annahme einer (CO)-Gruppe bestätigt. Bei Oxydation mit kalter Permanganat-Lösung liefert das Phoron α-Methylglutarsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Wie wir am Schluss dieser Mittheilung ausführen werden, stehen diese Resultate in bestem Einklang mit der Structurformel des Phorons, welche sich aus der V. Meyer-Ballo'schen Camphersäure-Formel von selbst ergiebt.

Zur Darstellung des Phorons unterwarfen wir das neutrale Kalksalz der Camphersäure in Portionen von 40 g der trockenen Destillation, welche in kupfernen ter Meer'schen Retorten vorgenommen wurde. Das Destillationsproduct wurde durch Uebertreiben mit Wasserdampf und wiederholte Rectification gereinigt. Die Hauptmenge ging bei 195—200° (uncorr. bei 715 mm Bar.) über. Eine Probe dieser Fraction gab bei der Verbrennung zur Formel $C_9H_{14}O$ stimmende Zahlen.

---

[1]) Armstrong und Miller, diese Berichte XVI, 2255; vergl. auch Fittich, Köbrich und Jilke, Ann. Chem. Pharm. 145, 129.

0.2318 g Substanz lieferte 0.6658 g Kohlensäure und 0.212 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{14}O$
C	78.33	78.26 pCt.
H	10.16	10.14 »

Bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von Phoron mit der gleichen Menge salzsaurem Hydroxylamin und ziemlich concentrirtem überschüssigem Kali in weingeistiger Lösung bildet sich ein Oxim, welches sich in concentrirten Alkalilaugen löst und durch Kohlensäure wieder ausfällt, und welches dadurch von unverändertem Phoron etc. getrennt werden kann. Aus der mit geglühter Potasche getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt das Oxim als ein eigenthümlich riechender Syrup, welcher im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin zum Theil krystallinisch erstarrt. Derselbe erwies sich als stickstoffhaltig, indessen zeigte die Analyse, dass das Oxim noch nicht hinreichend rein war. Dasselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Wasser und Ligroïn leicht löslich. Wir werden die Versuche über die Reindarstellung des Oxims wieder aufnehmen, sobald wir uns wieder Ausgangsmaterial dargestellt haben.

Das Phoron wird von Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung sehr leicht angegriffen unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff; es entsteht dabei das

Tribromphoron.

2 g Phoron werden in 10 g Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu allmählich unter Kühlen mit Eiswasser eine Lösung von Brom in der fünffachen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, bis die Flüssigkeit Farbe und Geruch des Broms behält, wozu circa 5 g Brom erforderlich sind. Die Flüssigkeit wird dann successive mit einer Lösung von Bisulfit, Soda und mit Wasser geschüttelt, bei gewöhnlicher Temperatur in einer Schale zur Verdunstung hingestellt und schliesslich in den Vacuum-Exsiccator gebracht. Es hinterbleibt ein stechend riechendes gelbliches schweres Oel, welches in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zu deutlicher Trübung versetzt wird. Nach einigem Stehen scheiden sich farblose Nadeln aus, auf weiteren Zusatz von Wasser fällt aus der Mutterlauge ein gelbes mit Krystallen durchsetztes Oel. Die durch Aufstreichen auf poröse Thonscherben vom Oel befreiten Krystalle werden durch wiederholtes Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser gereinigt. Das reine krystallisirte Tribromphoron besitzt nicht mehr den die Augen angreifenden Geruch des Rohproductes, es ist geruchlos, beginnt bei 49° zu sintern und schmilzt bei 52°, bei starkem Erhitzen zersetzt es sich, indem Ströme von Bromwasserstoff entweichen. Beim Kochen mit verdünnter Silbernitratlösung scheidet es rasch Bromsilber ab.

Es löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, in kaltem Wasser kaum.

Zur Analyse wurde das Tribromphoron im Vacuum-Exsiccator getrocknet, die Verbrennungen wurden im offenen Rohr mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale, die Brombestimmungen nach der Methode von Carius (bei 250°) ausgeführt.

0.2657 g Substanz lieferten 0.2772 g Kohlensäure und 0.0854 g Wasser.
0.2125 g Substanz lieferten 0.2225 g Kohlensäure und 0.0683 g Wasser.
0.3825 g Substanz lieferten 0.5695 g Bromsilber.
0.2115 g Substanz lieferten 0.316 g Bromsilber.

	Gefunden I.	II.
C	28.45	28.56 pCt.
H	3.57	3.57 »
Br	63.33	63.58 »

Die Analysen I und II beziehen sich auf zwei Präparate von verschiedener Darstellung. Sie stimmen besser zur Formel $C_9H_{13}Br_3O$ als zu $C_9H_{11}Br_3O$.

	Ber. für $C_9H_{11}Br_3O$	Ber. für $C_9H_{13}Br_3O$
C	28.80	28.65 pCt.
H	2.93	3.45 »
Br	64.00	63.66 »

Die Entstehung eines Derivates $C_9H_{13}Br_3O$, eines Monobromphorondibromids (oder Dibromphoronhydrobromids) würde sich durch gleichzeitig stattfindende Substitution von Wasserstoff durch Brom und Anlagerung von Brom (resp. von Bromwasserstoff) erklären. In der That scheint Phoron Bromwasserstoff zu addiren, wenn man es mit stärkster Säure, in welcher es sich zum Theil löst, längere Zeit stehen lässt oder kurze Zeit im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt. Unsere diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Jedenfalls unterscheidet sich das Campherphoron in seinem Verhalten gegen Brom scharf von dem krystallisirten Acetophoron, welches nach Claisen[1]) in Schwefelkohlenstoff vier Atome Brom addirt und ein bei 88—89° schmelzendes, krystallisirtes Tetrabromid liefert.

Kalte Permanganatlösung erzeugt ebenfalls total verschiedene Producte aus den beiden Phoronen. Aus dem krystallisirten Acetophoron entstehen nach Pinner[2]) als Hauptproducte Kohlensäure, Oxalsäure und Aceton, während wir aus dem Campherphoron unter denselben Bedingungen α-Methylglutarsäure, Ameisen- und Essigsäure gewinnen konnten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 12.
[2]) Diese Berichte XV, 591.

Oxydation des Phorons mit Permanganat.

10 g Phoron wurden in dem mehrfachen Volumen Wasser suspendirt und dazu unter Kühlen mit Eiswasser und häufigem Umschütteln eine vierprocentige Chamäleonlösung durch einen Tropftrichter langsam hinzugefügt, bis die Farbe des Permanganats auch nach halbstündigem Stehen sich nicht mehr änderte; dazu wurden etwa 29 g übermangansaures Kali verbraucht. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde mit einigen Tropfen Bisulfitlösung entfärbt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis die geringe Menge unangegriffenen Phorons übergetrieben war. Dann wurde von den Manganverbindungen filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt, eingeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch die saure Flüssigkeit so lange Wasserdampf geleitet, bis das Destillat kaum mehr sauer reagirte. Im Destillat konnten wir durch die bekannten qualitativen Reactionen Ameisensäure sowie Essigsäure nachweisen. Beim Neutralisiren dieser flüchtigen Säuren mit kohlensaurem Kali oder Blei erhielten wir eine nicht unerhebliche Menge organischer Salze.

Aus dem sauren Destillationsrückstand wurde durch häufig wiederholtes Ausschütteln mit reinem Aether die in Wasser leicht lösliche, nicht flüchtige Säure extrahirt. Nachdem der Aether verjagt war, wurde der Rückstand in Wasser gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Nach längerem Stehen im Vaccum-Exsiccator krystallirte die Säure aus; sie wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol gereinigt, bis sie den constant bleibenden Schmelzpunkt 77.5° zeigte.

Die Analysen I und II beziehen sich auf zwei Präparate verschiedener Darstellung, welche im Vaccuum getrocknet waren. Dieselben erlitten beim Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust. Bei zweistündigem Erhitzen auf 120° hatte dagegen die Säure etwa 10 pCt. an Gewicht verloren; auf diese bezieht sich Analyse III, welche zeigt, dass die Säure nach dem Erhitzen auf 120° noch dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt wie das im Vacuum getrocknete Präparat II. Die Säure scheint sich also bei 120° schon langsam zu verflüchtigen.

I. 0.168 g Substanz lieferte 0.302 g Kohlensäure und 0.104 g Wasser,
II. 0.1899 g » » 0.3418 g » » 0.1174 g »
III. 0.1765 g » » 0.3170 g » » 0.1095 g »

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_6H_{10}O_4$
C	49.02	49.08	48.98	49.31 pCt.
H	6.88	6.86	6.89	6.85 »

Die drei Analysen stimmen also hinreichend scharf zur Formel $C_6H_{10}O_4$, wir haben dieselbe durch die Analyse des Silbersalzes con-

trollirt. Aus einem Theil der reinen Säure stellten wir zunächst durch Kochen mit überschüssigem Barytwaser, Ausfällen des Ueberschusses durch Kohlensäure das leicht lösliche neutrale Barytsalz dar, welches beim Abdampfen als eine weisse, feste, undurchsichtige Masse zurückblieb. Die verdünnte Lösung dieses Salzes gab mit Silbernitrat einen flockigen, weissen, sehr beständigen Niederschlag, der mit heissem Wasser ausgewaschen wurde, bis eine Probe in verdünnter Salpetersäure gelöst auf Zusatz von Schwefelsäure klar blieb. Das so erhaltene amorphe weisse Silbersalz ist selbst in kochendem Wasser kaum löslich und gegen Licht und Wärme sehr unempfindlich. Das vacuumtrockene Salz verlor weder bei 100° noch bei 120° an Gewicht, es ist also krystallwasserfrei und besitzt die erwartete Zusammensetzung $C_6H_8Ag_2O_4$.

0.1880 g dieses bei 120° getrockneten Salzes hinterliess beim Glühen 0.1135 g Silber.

0.1827 g des bei 100° getrockneten Salzes gab 0.1339 g Kohlensäure und 0.0388 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8Ag_2O_4$
C	19.99	20.00 pCt.
H	2.36	2.22 »
Ag	60.37	60.00 «

Die Säure ist also zweibasisch. Sie zeigt in Schmelzpunkt, Löslichkeit und dem Verhalten ihrer Salze völlige Uebereinstimmung mit der α-Methylglutarsäure[1]), welche J. Wislicenus und Limpach zuerst durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureäther auf Natrium-Methylacetessigäther und nachheriges Erwärmen des gebildeten α-Methylacetglutarsäureäthers mit concentrirtem alkoholischem Kali dargestellt haben. Kiliani hat dieselbe Säure dann später bei Reduction des Saccharons mit Jodwasserstoff und Phosphor gewonnen; Krekeler bereitete sie aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure.

Wir stellten zum Vergleich die α-Methylglutarsäure nach dem Verfahren von Wislicenus und Limpach dar und krystallisirten dieselbe aus kochendem Benzol um. Sie schied sich beim Erkalten in denselben matten durchscheinenden Krystallen aus wie das Oxydationsproduct des Phorons, und beide Säuren schmolzen gleichzeitig bei 77.5°. Die aus den beiden dargestellten neutralen Barytsalzlösungen verhielten sich gegen Metallsalze ganz gleich. Mit Silbernitrat entstand der flockige unlösliche Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine flockige weisse Fällung, welche sich selbst in viel

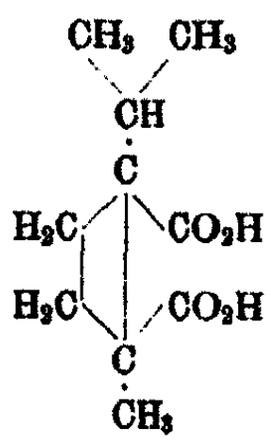
---

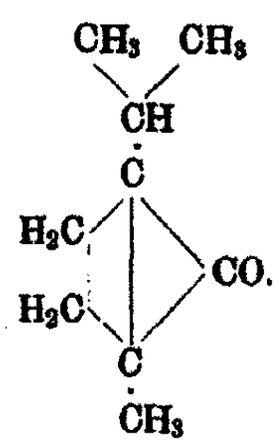
[1]) J. Wislicenus und Limpach, Ann. Chem. Pharm. 192, 134. — Kiliani, Ann. Chem. Pharm. 218, 369. — Krekeler, diese Berichte XIX, 3266. — Vergl. auch Bischoff und Jaunsnicker, diese Berichte XXIII, 3401.

kochendem Wasser nur theilweise löste und nach längerem Stehen des Filtrates eine geringe Menge undurchsichtiger weisser Nädelchen abschied. Kupferacetat erzeugte in nicht zu verdünnten Lösungen beider Barytsalze eine Trübung und nach einiger Zeit einen hellblauen Niederschlag, während Bleiacetat, Sublimat, Zinkacetat, Cadmium- und Calciumchlorid keine Fällungen hervorriefen. Bei vorsichtigem Erhitzen im Reagirrohr destillirten kleine Mengen der beiden Säuren unzersetzt und das Destillat erstarrte zu farblosen Krystallen, welche gleiches Aussehen und den ursprünglichen Schmelzpunkt 77.5 zeigten. Nach alledem darf man die beiden Säuren wohl als identisch gelten lassen.

Höchst wahrscheinlich ist auch die von Kachler durch Oxydation des Phorons mit Salpetersäure sowie mit Chromsäure-Gemisch erhaltene zweibasische Säure, für welche er aus der Analyse des leicht löslichen Barytsalzes, sowie des unlöslichen Silbersalzes die Formel $C_6H_{10}O_4$ ableitet, identisch mit α-Methylglutarsäure. Da sich aber über den Schmelzpunkt der Säure und das Verhalten ihrer anderen Salze in der Abhandlung Kachler's keine Angaben finden, so lässt sich diese Frage einstweilen nicht sicher entscheiden.

Die Resultate, welche wir bei der Oxydation des Phorons mit kalter Permanganatlösung erhielten, lassen sich nun in einfachster Weise deuten, wenn man die folgenden Formeln der Camphersäure und des Campher-Phorons zu Grunde legt:

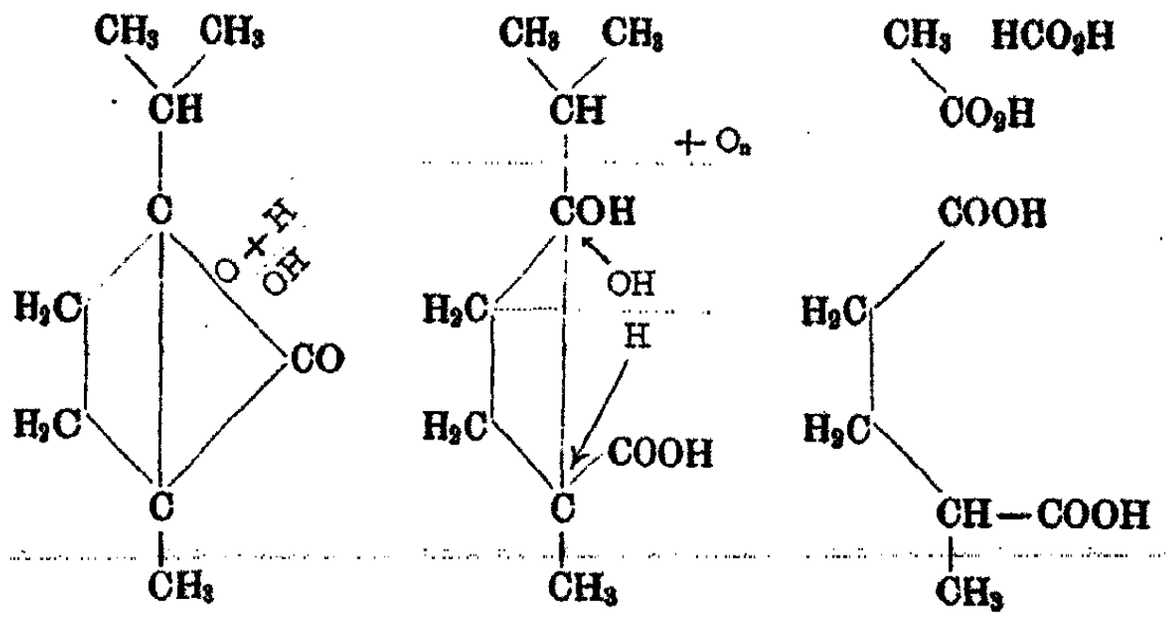




Die Argumente, welche für diese von V. Meyer und Ballo herrührende Camphersäure-Formel sprechen, hat Brühl[1]) erst vor Kurzem zusammengestellt und durch eigene Versuche vermehrt. Die Oxydation des Phorons zu α-Methylglutarsäure, Essig- und Ameisensäure wird leicht verständlich, wenn man annimmt, dass zunächst durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff der sauerstoffhaltige Trimethylen-Ring an der angedeuteten Stelle gesprengt wird und dass das so entstehende hypothetische (mittlere) Zwischenproduct dann

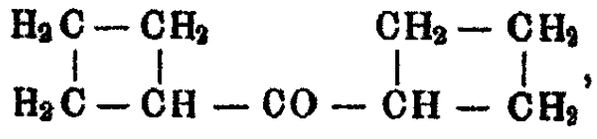
[1]) Diese Berichte XXIV, 3403.

leicht weiter Sauerstoff und Wasser aufnimmt und dabei dann die genannten Säuren liefern muss.



Die Sprengung dieses Trimethylen-Ringes im Phoron scheint sehr leicht, nicht nur durch Oxydationsmittel, sondern auch durch Einwirkung von Brom (s. Tribromderivat) sowie von rauchender Bromwasserstoffsäure und auch — nach vorläufigen Versuchen — durch Erhitzen mit Wasser (resp. mit verdünnter Essigsäure) auf 200° zu erfolgen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Annahme einer Identität des Campherphorons mit dem Ditetramethylenketon



welches Perkin[1]) jun. durch Destillation von tetramethylenmonocarbonsaurem Calcium mit Kalk erhielt, und welches nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung sondern fast auch denselben Siedepunkt und Geruch wie Phoron besitzen soll, nicht statthaft erscheint. Es liesse sich zwar grade auf Grund obiger Camphersäure-Formel die Entstehung dieses Ketons aus 2 Mol. camphersaurem Kalk unter Abspaltung von Calciumcarbonat, Isopropylen und Methylen (resp. Aethylen) wohl denken. Indessen gibt Perkin an, dass sein Keton mit Natriumbisulfit eine krystallisirende Verbindung eingeht, während das Campher-Phoron, wie schon Limpricht[2]) beobachtet hat und wie wir bestätigt fanden, weder in der Kälte noch in der Wärme (z. B. bei längerem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100°) sich mit Bisulfit

[1]) Diese Berichte XIX, 3110.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 94, 246.

vereinigt. Ferner wäre bei Annahme der Identität beider Verbindungen die Oxydation des Phorons zu α-Methylglutarsäure schwer zu verstehen.

Wir werden uns bemühen, durch weitere Experimente Beiträge zur Kenntniss des Campherphorons zu liefern.

37. Eug. Bamberger und J. Lorenzen: Zur Kenntniss der Benzimidazole.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Im Anschluss an die Studien über die Valenzanordnung in polycyclischen Systemen sind während der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium eingehende Untersuchungen über die chemische Natur der aus Fettsäuren und Orthodiaminen entstehenden Anhydrobasen oder Benzimidazole ausgeführt worden.

Trotz der voluminösen Arbeiten Hübner's über diesen Gegenstand blieb noch genug zu thun übrig.

Der Umfang unserer Beobachtungen ist denn auch allmählich so angewachsen, dass die ausführliche Beschreibung derselben über den dieser Zeitschrift zugemessenen Raum hinausgehen würde. Wir begnügen uns daher mit einem kurzen Resumé und behalten experimentelle Details und theoretische Erörterungen einer späteren, in Liebig's Annalen erscheinenden Abhandlung[1]) vor.

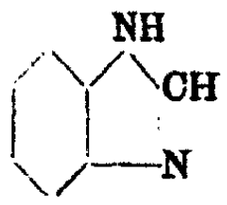
Vereinzelte Beobachtungen des Einen von uns (B.) hatten schon vor Jahren die Vermuthung nahe gelegt, dass Benzimidazole und Chinolinbasen analog constituirt sind. Diese Verwandtschaft hat sich im Verhalten gegen Reductionsmittel allerdings nicht erkennen lassen; denn, während die Glieder der Chinolinreihe bekanntlich zur Aufnahme additioneller Wasserstoffatome ausserordentlich geneigt sind, widerstanden die Benzimidazole allen Hydrirungsversuchen — auch

[1]) Diese Arbeiten sind ganz abgeschlossen und liegen grossentheils bereits in gedruckter Form in den Dissertationen der Herren Berlé und Lorenzen vor. Ich gebe nur deshalb ein vorläufiges Resumé, weil ich so bald nicht die Zeit finden werde, die detailreichen Untersuchungen für die »Annalen« zusammenzustellen.

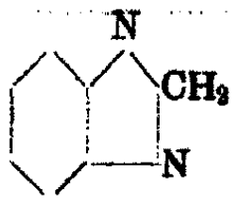
wenn die energischsten Agentien (wie rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei hoher Temperatur) zur Anwendung kamen.

Wir entschlossen uns daher, der vermutheten Analogie auf anderem Wege nachzuforschen.

Zuvor aber handelte es sich um die Structurformel der Anhydrobasen. Dass dieselbe bisher nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt ist, geht beispielsweise daraus hervor, dass Otto Fischer[1]) neben der ziemlich allgemein angenommenen Formel:

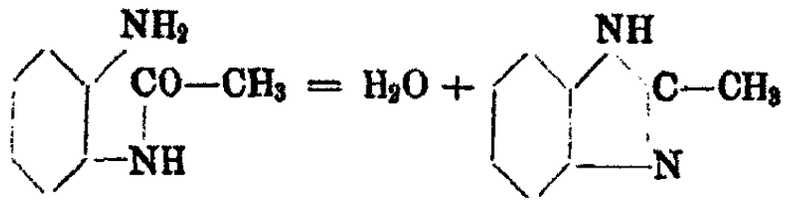


das symmetrische Symbol:



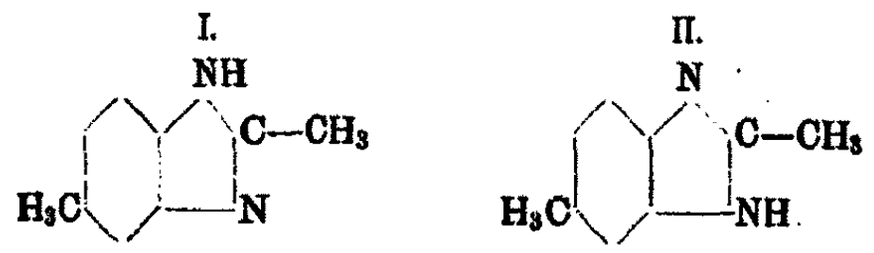
ernstlich in Erwägung zog und sogar bevorzugte.

Wie von vornherein zu erwarten war, ist das letztere durch unsere Versuche endgültig beseitigt worden. Mit der definitiven Feststellung der Structurformel war aber die noch immer offene Frage nach dem Bildungsmechanismus der Imidazole nicht beantwortet. Welchem Theil des Moleküls sind die bei dem Anhydrisirungsprocess:



austretenden Wasserstoffatome entnommen? einem einzigen Stickstoffatom des Diamins oder beiden.

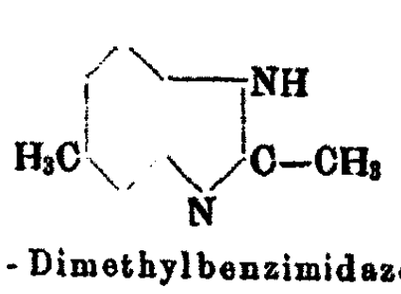
Unsere Versuche, in der von Niementowski[2]) eingeschlagenen Richtung fortgeführt, haben in ersterem Sinne entschieden. Das aus *m*-Nitro-*p*-acettoluid durch Reduction entstehende Azol erhält daher die erste der beiden möglichen Formeln:



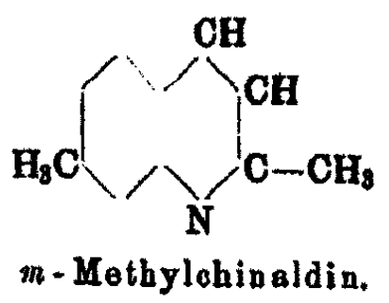
[1]) Diese Berichte XXII, 645.

[2]) Diese Berichte XIX, 715; XX, 1874.

Erst nach Erledigung dieser Vorfragen durften wir uns unserer eigentlichen Aufgabe zuwenden, welche zur Hauptsache in einem systematisch durchgeführten Vergleich des (am leichtesten zugänglichen) α-m-Dimethylbenzimidazols[1]) mit dem metamethylirten Chinaldin bestand:



m-α-Dimethylbenzimidazol.



m-Methylchinaldin.

Die Untersuchung des ersteren erstreckte sich nach drei Richtungen. Sie galt zunächst den Functionen der Imidogruppe, welche an Stelle der in den Chinolinbasen vorhandenen zwei Methinradicale steht, sie galt zweitens der α-ständigen Methylgruppe, welche mit dem entsprechend situirten Atomcomplex des Chinaldins zu vergleichen war, und endlich dem allgemeinen Verhalten der Anhydrobasen gegen oxydirende Agentien.

Welche Antworten auf diese Fragen aus unsern Versuchen zu entnehmen sind, ergiebt sich aus dem Inhalt dieser und der folgenden Mittheilungen.

Wir besprechen zunächst den

Charakter der Imidogruppe in den Anhydrobasen.

Derselbe ist von wesentlich anderer Art, als er gewöhnlich in Substanzen alkalischen Charakters (Hydrochinolinen, Hydroindolen, Hydropyrrolen, Hydropyridinen) zu sein pflegt. Sonst Träger basischer Eigenschaften, ist das Imid in diesem Falle eben so wenig im Stande, Mineralsäuren aufzunehmen, als es Alkylhaloïde additiv zu fixiren vermag. Im Gegentheil — es ertheilt, obwohl inmitten eines stark basischen Moleküls stehend, demselben den Charakter einer schwachen Säure, denn das am Stickstoffatom befindliche Wasserstoffatom ist durch Metalle (Natrium und Silber) ersetzbar.

Ist das benachbarte Methinwasserstoffatom[2]) garnicht, oder aber durch ein negatives Radical wie Phenyl substituirt, so ist die Acidität der Anhydrobasen sogar so kräftig entwickelt, dass sich diese — im Uebrigen stark basischen — Körper in wässerigem Alkali lösen; und erhöht man überdies ihre sauren Eigenschaften durch Einführung einer

---

[1]) Bez. der Ortsbestimmung vergleiche diese Berichte XXIV, 2083.

[2]) Ueber die Nomenclatur dieses Wasserstoffatoms vergl. übrigens Claisen, diese Berichte XXIV, 3905.

Nitrogruppe in den »Benzolkern«, so werden sie bereits von Ammoniak und Alkalicarbonaten aufgenommen — unbeschadet der sonstigen Basicität, welche ihre Löslichkeit in essigsaurem Wasser ermöglicht.

Diese unerwarteten Thatsachen[1]) — denn wer hätte gedacht, dass sich Benzimidazol $(C_6H_4)^{NH}_{N}>CH$ in Alkalien löst, wenn Indol $(C_6H_4)^{NH}_{CH}>CH$ dies nicht thut — werden vielleicht ein wichtiger Fingerzeig sein für die Erkenntniss der chemischen Natur der Imidogruppe. Sie wurden erschlossen aus dem Verhalten folgender Basen:

$$(C_6H_3.CH_3)^{NH}_{N}>C.CH_3 \;-\; (C_6H_3.CH_3)^{NH}_{N}>CH \;-\; (C_6H_4)^{NH}_{N}>C.CH_3$$

$$-\; (C_6H_4)^{NH}_{N}>CH \;-\; (C_6H_4)^{NH}_{N}>C.C_6H_5 \;-\; (C_6H_3.NO_2)^{NH}_{N}>CH.$$

Obwohl in den erwähnten Metallverbindungen ein wirksames Hülfsmittel für die Ausführung von Substitutionsprocessen zu Gebote steht, hat es nicht gelingen wollen, gewissen Radicalen Eingang in das Imidazolmolekül zu verschaffen. So waren alle unsere Bemühungen bezüglich der Nitrosogruppe vergeblich. Ein acetylirtes Imidazol hat sich allerdings mit Hülfe des Silbersalzes isoliren lassen, allein der Substituent ist darin so lose mit dem Stickstoffatom verbunden, dass er bereits durch die Einwirkung kochenden Wassers wieder entfernt wird.

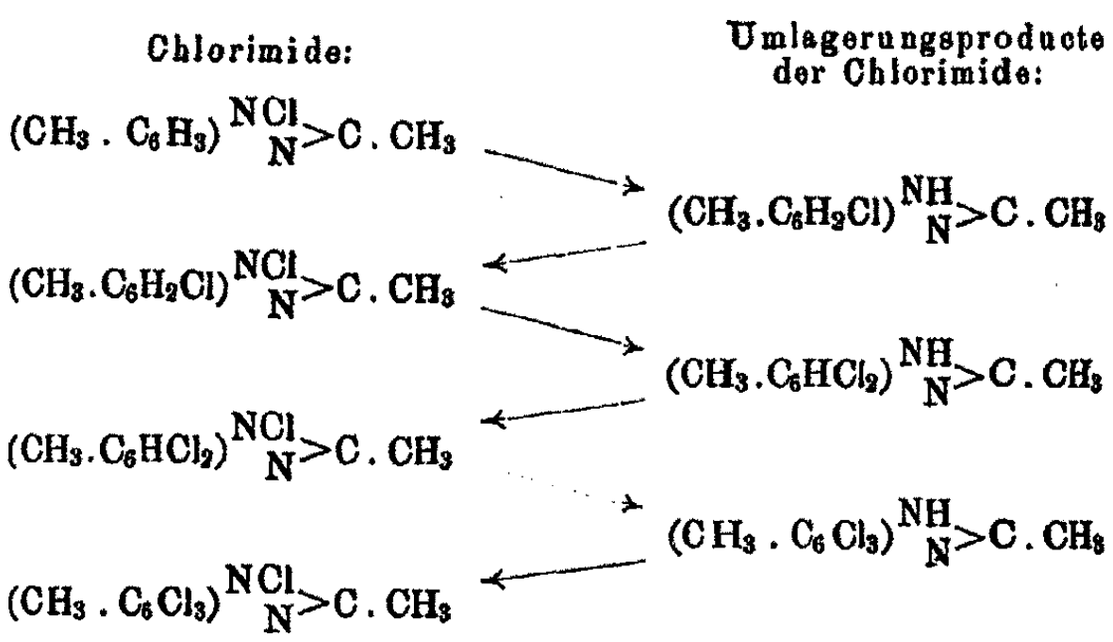
Die Ansicht, dass sich die Anhydrobasen nicht benzoyliren lassen (welche man Hübner's Arbeiten entnommen hat) ist irrig; ich habe z. B. mit Herrn Berlé ein schön krystallisirendes Benzoylbenzimidazol dargestellt.

Selbst dem Eintritt einzelner alkylähnlicher Atomcomplexe bieten die Azole Schwierigkeiten dar. Trotz mehrfacher Bemühungen, bei welchen Natrium- und Silberverbindungen zu Hülfe genommen wurden, war es nicht möglich, die Reste ($COOC_2H_5$) und ($CH_3—CH—COOC_2H_5$) mit dem Stickstoffatom zu verknüpfen. Bei der Methyl-, Benzyl- und Essigestergruppe sind diesbezügliche Versuche zwar erfolgreich gewesen, allein auch hier entzog sich, als wir die Metallsalze mit den betreffenden Halogenverbindungen in Reaction brachten, ein so beträchtlicher Theil der beabsichtigten Reaction, dass die Ausbeute an substituirten Azolen sehr zu wünschen übrig liess.

---

[1]) Dieselben sollten eigentlich — weil mit Herrn Dr. Berlé festgestellt — in der folgenden Mittheilung erörtert werden; ich habe sie aber im Interesse des besseren Zusammenhanges schon hier mitgetheilt. B.

Um so bemerkenswerther ist es, dass sich das fragliche Wasserstoffatom ausnehmend leicht durch Halogene ersetzen lässt. Durch Einwirkung von Chlorkalk auf Benzimidazole erhält man Chlorimide, deren Halogenatom die für Chlorstickstoffverbindungen charakteristische Beweglichkeit zeigt. Mit starker Salzsäure übergossen, entwickeln dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor und unter der Einwirkung siedenden Benzols erleiden sie eine — bei allen in gleichem Sinn verlaufende — Umlagerung, indem das Chloratom mit einem Wasserstoffatom der »Benzolkerns« seinen Platz vertauscht. Ein auf diese Weise erzeugtes, im Kern gechlortes Imidazol liefert mit Chlorkalklösung abermals ein Chlorimid, dieses lässt sich wieder umlagern etc. Auf diese Weise gelingt es, durch genügend wiederholte, abwechselnde Chlorirung und Benzolbehandlung folgende Substanzreihe darzustellen:



Das letzte Product, das Chlorimid des dreifach gechlorten Benzimidazols, wird von kochendem Benzol nicht mehr verändert, denn sein Benzolkern enthält kein vertretbares Wasserstoffatom mehr.

Die hier mitgetheilten Thatsachen lassen erkennen, dass die Functionen der in den Anhydrobasen vorhandenen Imidogruppe ähnlich denen sind, welche derselbe Atomcomplex in Säureimiden zu zeigen pflegt.

38. Eug. Bamberger und B. Berlé: Weiteres über Benzimidazole.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die zweite Frage [1]), welche uns beschäftigte, betraf die Analogie in den Functionen der α-ständigen Methylgruppen des α-m-Dimethylbenzimidazols und des m-Methylchinaldins.

Wie das letztere, so vermag sich auch die Anhydrobase mit Phtalsäureanhydrid, Benzaldehyd und Chloral zu vereinigen; es entstehen die gut krystallisirenden Verbindungen:

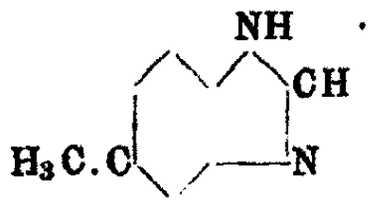
$$(C_6H_3 . CH_3)^{NH}_{N}{>}C . CH(C_2O_3C_6H_4)$$

$$\text{resp. } (C_6H_3 . CH_3)^{NH}_{N}{>}C . CH(CHC_6H_5)$$

$$\text{resp. } (C_6H_3 . CH_3)^{NH}_{N}{>}C . CH(CHCCl_3)$$

Die Uebereinstimmung im Verhalten der beiden Phtalone ist in chemischer, physikalischer und auch tinctorieller Beziehung eine sehr weitgehende; weniger lässt sich dies von den mittels Chloral erzeugten Producten sagen, insofern dasjenige des Imidazols sehr leicht — schon durch andauernde Einwirkung kochenden Wassers — in seine Generatoren zerlegt wird, was für das entsprechende Chinalinderivat bekanntlich nicht zutrifft. Wahrscheinlich ist die oben gegebene Formel übrigens durch die um die Elemente des Wassers reichere $(C_6H_3 . CH_3)^{NH}_{N}{>}C . CH(OH) - CH . CCl_3$ zu ersetzen und darauf die Differenz in der Beständigkeit zurückzuführen.

Gegen die Bedeutung dieser Analogiebeweise spricht scheinbar, dass auch ein an andrer Stelle methylirtes Azol, nämlich m-Methylbenzimidazol:



sich mit Phtalsäureanhydrid zu einem gefärbten Condensationsproduct von der Formel $C_6H_3 . CH(C_2O_3C_6H_4)^{NH}_{N}{>}CH$ zu vereinigen vermag. Allein die Eigenschaften dieser Substanz weichen so wesentlich von

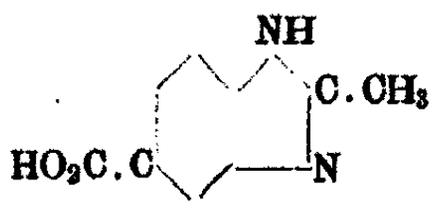
[1]) s. die vorangehende Mittheilung.

denen der Phtalone ab, dass man sie schwerlich mit letzteren in eine Kategorie stellen wird.

Immerhin deute diese Beobachtung auf eine Condensationsfähigkeit von »benzolständigen« Methylgruppen bicyclischer Systeme, von welcher bisher nichts bekannt war. Wir untersuchten daher auch *p*-Toluchinolin unter diesem Gesichtspunkte und fanden, dass es sich in der That — zwar nicht mit Phtalsäureanhydrid — wohl aber mit Chloral äusserst leicht zu einem schön krystallisirenden Product verbindet, welches bei andrer Gelegenheit beschrieben werden soll.

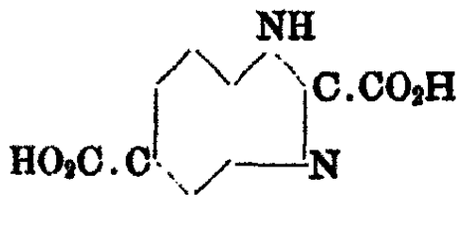
Als drittes und letztes [1]) Object hatte unsere vergleichende Parallele das Verhalten der Chinolinbasen und der Imidazole gegen Oxydationsmittel zum Gegenstand.

Auch bei den Anhydrobasen wird — wie in der Chinolinreihe — zuerst das Methyl des »Benzolkerns« erfasst; es resultirt daher als erstes Oxydationsproduct des *α-m*-Dimethylbenzimidazols die Säure:



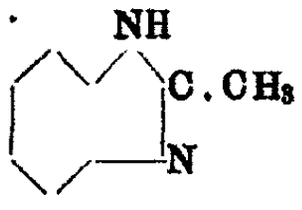
deren Verhalten im Grossen und Ganzen dem der *m*-Chinaldincarbonsäure entspricht.

Erst durch lang andauernde, energische Oxydation wird — aber selbst dann nur in geringer Menge — auch das zweite Methyl angegriffen und die Dicarbonsäure:



erzeugt.

Dass in der zunächst entstehenden Monocarbonsäure das Carboxyl thatsächlich aus der »benzolständigen« Methylgruppe hervorgegangen ist, zeigt ihr Verhalten gegen glühenden Kalk; derselbe zerlegt sie in Kohlensäure und die Base:

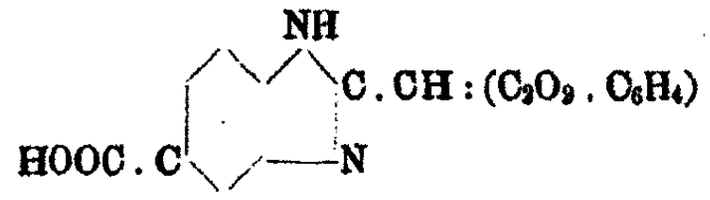


welche identisch ist mit der aus *o*-Nitracetanilid oder aus *o*-Acetylphenylendiamin erzeugten Anhydrobase.

---

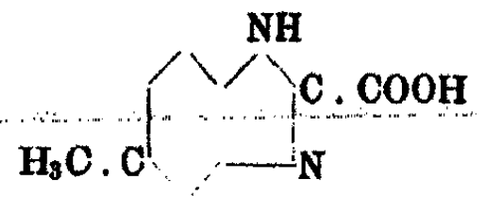
[1]) s. die vorangehende Mittheilung.

Bestätigt wird diese Beweisführung durch die Beobachtung, dass die Monocarbonsäure mit Phtalsäureanhydrid zu einem gelben Phtalon:

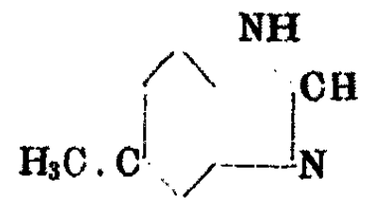


vereinigt werden kann, welches — abgesehen natürlich von seiner Alkalilöslichkeit — die grösste Aehnlichkeit mit dem anfangs erwähnten Phtalonfarbstoff $(C_6H_3 . CH_3)^{NH}_{N}>C . CH(C_2O_2 . C_6H_4)$ zeigt.

Die mit der bisher besprochenen isomere Säure:



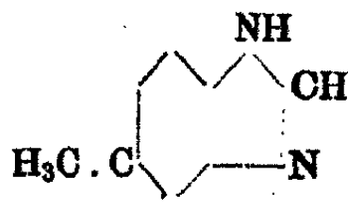
hat sich nur auf einem Umweg, nämlich durch vorsichtige Oxydation des Benzylidenimidazols, $(CH_3 . C_6H_3)^{NH}_{N}>CH : (CH . C_6H_5)$, erhalten lassen. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und die Base:



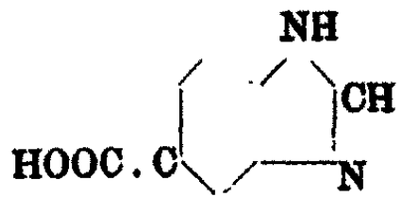
Letztere erwies sich identisch mit der aus *m*-Tolylendiamin und Ameisensäure entstehenden. Darin ist auch der Beweis ihrer Constitution enthalten.

Charakteristisch für die α-carboxylirte Azolcarbonsäure ist die auffallende Leichtigkeit, mit welcher bei ihr die Decarboxylirung erfolgt. Sie unterscheidet sich in dieser Beziehung wesentlich von der benzolcarboxylirten Isomeren (s. oben), welche sehr viel höhere Temperatur erforderte, um in die zugehörige Anhydrobase überzugehen. Bekanntlich sind analoge Beziehungen zwischen Decarboxylirbarkeit und Stellung der Säuregruppe auch in der Chinolinreihe festgestellt werden.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich, dass die dem »Benzolkern« der Anhydrobasen angehörenden Methylgruppen von Oxydationsmitteln besonders leicht angegriffen werden. Uebereinstimmend damit fanden wir, dass auch das *m*-Methylbenzimidazol:



ohne Schwierigkeit in die Säure:

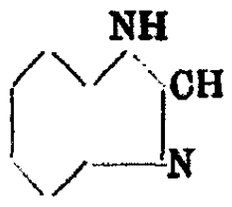


übergeführt werden kann. Letztere erwies sich in jeder Beziehung als Homologe der anfangs erwähnten *a*-Methyl-*m*-benzimidazolcarbonsäure; wie diese entlässt auch sie ihr Carboxyl nur schwer.

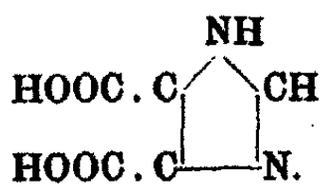
Andere, zu unserer eigentlichen Aufgabe in loserer Beziehung stehende Ergebnisse werden in der ausführlichen Abhandlung Erwähnung finden.

Die bisher besprochenen Oxydationsvorgänge haben das Gemeinsame, dass bei ihnen nur die Alkyle betheiligt sind, das bicyclische Gerüst dagegen unberührt bleibt. Es fragte sich, ob man auch einen Theil des letzteren ohne Gefährdung des Gesammtmoleküls zerstören könne — mit anderen Worten, ob es wie in der Chinolinreihe möglich sei, das bicyclische System durch Oxydation zu einem monocyclischen abzubauen.

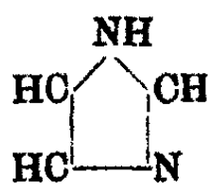
Dies wurde erreicht, als man die einfachste Anhydrobase:



welche dem Chinolin entspricht, der Einwirkung von übermangansaurem Kali unterwarf. Sie verwandelte sich dabei in die der Chinolinsäure analog gebaute Säure:



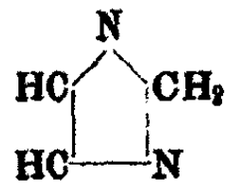
Letztere zerfiel beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und die Base:



Dieses letzte, dem Pyridin an die Seite zu stellende Abbauproduct der Anhydrobasen zeigte sich identisch mit dem Glyoxalin von Debus und die Säure, aus welcher dasselbe hervorgegangen, identisch mit der Glyoxalindicarbonsäure Maquenne's.

Damit ist wohl die Constitutionsfrage der Glyoxaline endgültig entschieden. Von ihr gilt dasselbe, was in der vorangehenden Mit-

theilung über die Structur der Benzimidazole bemerkt wurde. Das dem O. Fischer'schen Schema der Anhydrobasen entsprechende Glyoxalinsymbol:



von Radzizewski aufgestellt und bis zuletzt vertheidigt, ist jetzt beseitigt[1]).

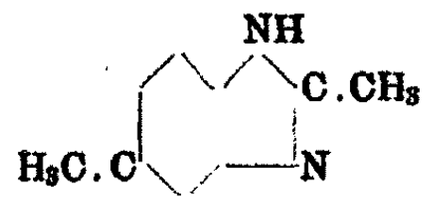
---

39. Eug. Bamberger und B. Berlé: Spaltung des Imidazolringes.

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

(Eingegangen am 25. Januar.)

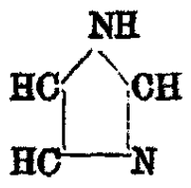
Das in der α- und m-Stellung methylirte Benzimidazol:



lässt sich durch Schütteln mit Benzoylchlorid und wässeriger Natronlauge nicht benzoyliren.

---

[1]) Die Constitutionsfrage der Glyoxaline war bisher fast noch weniger abgeschlossen als diejenige der Benzimidazole. Der Zusammenhang beider Körperklassen, von Japp (diese Berichte XV, 2414) vermuthet, war durch das Experiment nicht bewiesen. Bei aller Wahrscheinlichkeit der Japp'schen Formel:



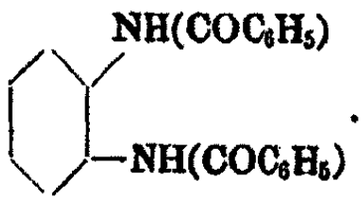
kann ich doch folgender Bemerkung Claisen's (diese Berichte XXIV, 3907) nicht zustimmen:

»Ueber die Constitution der Glyoxaline kann ja doch kein Zweifel sein, da die beiden Bildungsweisen, die Radzizewski'sche und die Wallach'sche, sich gegenseitig controlliren und zu übereinstimmenden Resultaten führen.«

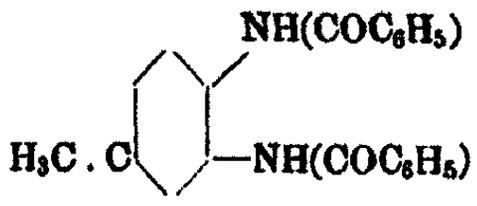
In der Hoffnung eines besseren Erfolges unterwarfen wir die Base:

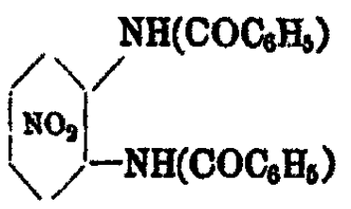


wegen ihrer Löslichkeit in Alkalien der Baumann-Schotten'schen Reaction. Statt des erwarteten Benzoylderivats resultirte indes unter gleichzeitiger Abspaltung von Ameisensäure ein neutraler Körper von der Formel:

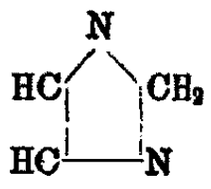


In gleicher Weise erhält man aus *m*-Methylbenzimidazol und aus Nitrobenzimidazol die Substanzen:

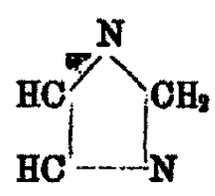




Ich kann weder das Eine noch das Andere finden. Radzizewski's Synthese ist mit der Formel:



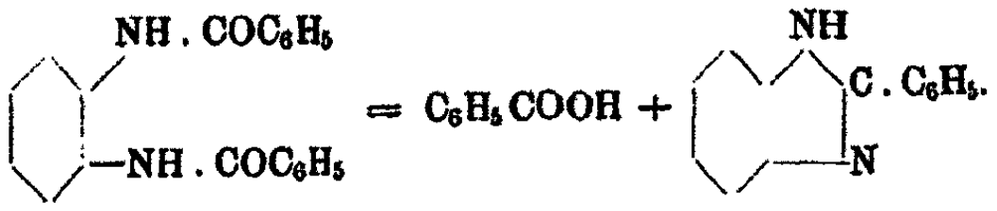
ebenso gut und noch besser vereinbar als mit derjenigen Japp's und so wenig eindeutig, dass ihr Entdecker sich nie entschliessen konnte, der letzteren rückhaltlos zuzustimmen (diese Berichte XVI, 748). Wallach's Synthesen aber sind in theoretischer Beziehung so dunkel, dass sie von einer Glyoxalinformel eher Licht empfangen können, als einer solchen selbst Licht spenden. Betonen doch sowohl Japp wie Wallach die Schwierigkeit, die Anhydroformel mit den Wallach'schen Synthesen in Uebereinstimmung zu bringen. Und wenn sich diese Schwierigkeit auch überwinden lässt, so zeigt doch gerade die Art, wie dies von Seiten Wallach's geschah, dass seine sonst so glänzenden Synthesen in der Glyoxalinfrage nur sehr unsichere Auskunft geben (diese Berichte XVI, 544). Von »Zweifellosigkeit« der Constitution konnte wohl bisher keine Rede sein; daher auch das von Claisen beanstandete Fragezeichen in Beilstein's Handbuch. Uebrigens benutzt auch v. Pechmann wie Radzizewsk. die Formel:



(diese Berichte XXI, 1417), ohne jedoch die Constitutionsfrage für entschieden zu halten.

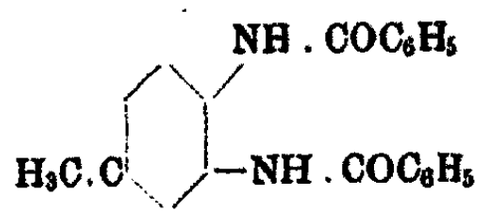
Bamberger.

Dass denselben in der That die hier benutzten Formeln zukommen, wurde dadurch bewiesen, dass man sie mit (auf anderem Wege dargestellten) Körpern von sicher festgestellter Constitution identificirte; beim Dibenzoylphenylendiamin überdies durch Zerlegung in Benzoësäure und α-Phenylbenzimidazol:

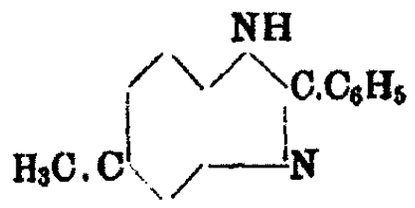


Letzteres erwies sich identisch mit der Base, welcke Hübner aus o-Nitrobenzanilid dargestellt hat.

In entsprechender Weise vermochten wir auch das aus dem Azol $(CH_3.C_6H_3)\overset{NH}{\underset{N}{>}}CH$ mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge erhaltene Diamin:



in Benzoësäure und das Hübner'sche m-Methyl-α-Phenylbenzimidazol:

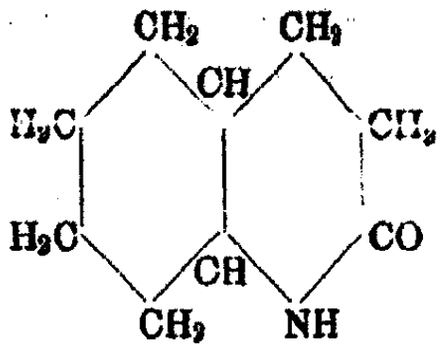


überzuführen:

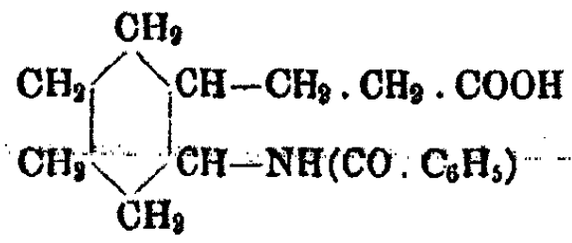
Bei einzelnen nach der Baumann-Schotten'schen Methode aus Anhydrobasen erzeugten Benzoyldiaminen haben wir die Constitution auch auf directestem Wege — durch Spaltung in Benzoësäure und das entsprechende Orthodiamin — festgestellt.

Der Verlauf der hier mitgetheilten Reaction ist sehr merkwürdig: Ringsysteme, welche bezüglich des festen Zusammenhalts ihrer Glieder durch keine anderen Basen — auch nicht durch die der Chinolinreihe — übertroffen werden, welche mit Alkalien, Säuren oder Reductionsmitteln auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden können, ohne irgendwelche Veränderung zu erleiden — diese äusserst beständigen Verbindungen werden durch die gemeinsame Wirkung des Benzoylchlorids und der Natronlauge schon bei 0^0 vollständig und ohne Nebenreaction unter Verlust eines Kohlenstoffatoms aufgespalten.

Uns ist nur ein ähnlicher Fall bekannt: das Verhalten des sechsfach hydrirten Hydrocarbostyrils. Dieses aus Dekahydrochinolin zu erhaltende Hexamethylenderivat:

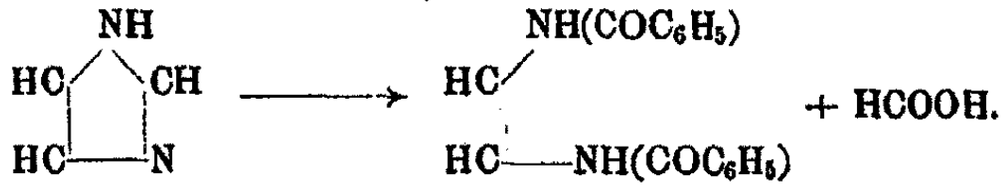


— ebenfalls ein im Uebrigen sehr widerstandsfähiger Ringcomplex — wird (nach noch nicht veröffentlichten Beobachtungen von Baumberger und Williamson) bei der Temperatur des schmelzenden Eises glatt in die Säure



verwandelt, wenn es mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt wird.

Nachdem der Zusammenhang zwischen Anhydrobasen und Glyoxalinen erwiesen war[1]), haben wir auch das Glyoxalin der Behandlung mit Natronlauge und Benzoylchlorid bei 0° unterworfen und dabei in berechneter Menge neben Ameisensäure, welche in Form des Calciumsalzes zur Analyse gebracht wurde, das Dibenzoylderivat des noch unbekannten Diamidoäthylens erhalten:



Letzteres besitzt so vorzügliche physikalische Eigenschaften (messbare Krystalle vom F. P. 202—203°), dass man es zum Nachweis des Glyoxalins benützen kann.

Das Gelingen der hier angedeuteten Ringspaltungen scheint die Anwesenheit der Atomgruppirung (N—C—N) zur Voraussetzung zu haben; wenigstens trat sie beim Pyrrol und Pyrazol nicht ein.

Die Glyoxaline haben durch den in dieser Mittheilung eröffneten Gesichtspunkt ein erneutes Interesse gewonnen; wir werden sie daher — ebenso wie das dibenzoylirte Amidoäthylen — einem eingehenderen Studium unterwerfen. Insbesondere sollen noch andere Vertreter dieser Körperklasse der Baumann-Schotten'schen Reaction unterzogen werden.

[1]) Siehe die vorangehende Mittheilung.

40. R. Nietzki und Ludwig Kurtenacker: Ueber einige Pentaderivate des Benzols.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Wie der Eine von uns [1]) vor längerer Zeit nachgewiesen hat, reagirt das Trinitrodiäthylhydrochinon beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in der Art, dass es einerseits eine Aethoxylgruppe, andererseits eine Nitrogruppe gegen die Amidogruppe austauscht.

Wir haben nun diese Reaction auch auf das von Habermann dargestellte Trinitrodimethylhydrochinon ausgedehnt, gleichzeitig aber die noch nicht bekannten Reductionsproducte der hier vorliegenden Körper einem eingehenden Studium unterworfen.

Erhitzt man Trinitrodimethylhydrochinon mit alkoholischem Ammoniak einige Stunden im Einschlussrohr auf 110—120°, so setzt sich dasselbe ganz analog dem Trinitrodiäthylhydrochinon um. Die entstehende Substanz bildet blauschimmernde rothe Blättchen vom Schmp. 250°. Sie wurde durch Krystallisation aus Eisessig rein erhalten.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:

$$C_6H-\begin{matrix}(NO_2)_2\\O\,CH_3\\(NH_2)_2\end{matrix} = C_7H_8N_4O_5.$$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	36.84	36.91	—	pCt.
H	3.51	3.80	—	»
N	24.56	—	24.84	»

Der Körper ist somit ein Dinitrodiamidoanisol.

Beim Kochen mit Alkalilauge geht er unter starker Ammoniakentwicklung in Lösung, aus welcher nun Säuren eine hellgelbe Substanz fällen.

Letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben, bei 130° schmelzenden Blättchen.

Der neue Körper war durch Austausch der beiden Amidogruppen gegen Hydroxyle entstanden, er ist der Monomethyläther eines Dinitrotrioxybenzols, über dessen Constitution das unten beschriebene Reductionsproduct näheren Aufschluss giebt.

	Ber. für $C_7H_6N_2O_7$	Gefunden I.	II.	
C	37.52	36.34	—	pCt.
H	2.61	2.92	—	»
N	48.70	—	12.30	»

[1]) R. Nietzki, Ann. Chem. Pharm. 215, 153.

Der Körper bildet mit Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Salze aus denen sich durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum ein in rothgelben Blättchen krystallisirendes Baryumsalz erhalten lässt.

Der Baryumgehalt dieses Salzes entsprach der Formel:

$$C_7 H_4 N_2 O_7 Ba.$$

	Berechnet	Gefunden
Ba	37.33	37.62 pCt.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper reducirt. Das Reductionsproduct konnte jedoch nicht in fester Form erhalten werden. Mit Orthodiketonen bildet es kein Azin, scheint demnach die beiden Amidogruppen nicht in Orthostellung zu enthalten.

Das oben beschriebene Dinitrodiamidoanisol lässt sich durch Zinnchlorür und Salzsäure ebenfalls leicht reduciren. Auch hier wollte das Zinndoppelsalz nicht krystallisiren und ein Entzinnen und Abdampfen der Lösung führte zu einer Zersetzung durch Oxydation. Versetzt man die zinnhaltige Lösung jedoch mit Schwefelsäure und Alkohol, so krystallisirt ein schwerlösliches Sulfat in farblosen Blättchen heraus. Es wurde unter Zusatz von Schwefelsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse zeigte, dass hier ein dreisäuriges Sulfat des Tetramidoanisols von der Formel:

$$(C_6 H(NH_2)_4 OCH_3)_2 (H_2SO_4)_3$$

vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	26.67	26.39	—	—	—	pCt.
H	4.76	5.26	—	—	—	»
N	17.78	—	17.73	—	—	»
H_2SO_4	46.67	—	—	45.95	46.51	»

Um über die Stellung der vier Amidogruppen im Tetramidoanisol Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst dessen Verhalten gegen Diketone studirt.

Es zeigte sich, dass hier stets Doppelchinoxaline gebildet werden, dass hier also je zwei Orthostickstoffpaare vorhanden sind.

Durch Einwirkung von Benzil entsteht ein in kleinen orangegelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher in Alkohol fast nicht, in heissem Eisessig nur schwierig löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 242°.

Die Analyse führte zur Formel: $C_6 . OCH_3 . H (N_2 C_{14} H_{10})_2$.

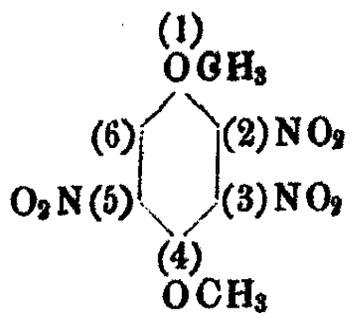
	Ber. für $C_{35} H_{24} N_4 O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	81.40	81.23	81.12	—	pCt.
H	4.65	4.88	4.92	—	»
N	10.85	—	—	10.99	»

Brenztraubensäure bildet ein Chinoxalin, welches sich in Alkalien leicht löst und aus dieser Lösung durch Säuren in Form von orangegelben Flocken gefällt wird, sonst aber in indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

Die Analyse zeigte, dass auch hier ein secundäres Chinoxalin von der Formel: $C_6 . OCH_3 . H (N_2C_3H_4O)_2$ vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
C	57.35	57.57	— pCt.
H	4.41	4.75	— »
N	20.59	—	— »

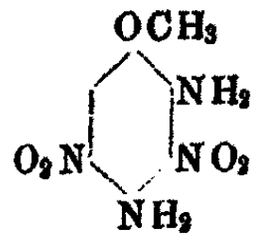
Die Bildung der Doppelchinoxaline zeigt hier deutlich, dass die vier Amidogruppen zu einander in der benachbarten Stellung stehen. Der zur Reduction verwendete Nitrokörper war durch Einwirkung von Ammoniak auf Trinitrohydrochinondimethyläther:



entstanden, eine symmetrische Stellung war also von vorn herein ausgeschlossen, es handelte sich nur darum, ob das in 1 oder das in 4 stehende Methoxyl gegen den Ammoniakrest ausgetauscht wurde. Die Fähigkeit der entstandenen Base, Doppelchinoxaline zu bilden, beweist nun, dass hier die Stelle 4 angegriffen wurde, wie dieses ja schon durch die Nachbarschaft zweier Nitrogruppen wahrscheinlich gemacht war.

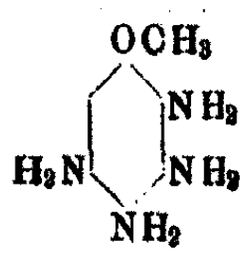
Es blieb hier immer noch übrig die Stellung der ausgetauschten Nitrogruppe zu bestimmen. Dass diese nicht die in Stelle 5 stehende Gruppe ist, geht schon aus der isolirten Lage derselben hervor, bewiesen wird es dadurch, dass der durch Reduction des oben beschriebenen Dioxydinitroanisols erhaltene Körper keine Azine liefert.

Auch das Diamidodinitranisol giebt mit Orthodiketonen keine Azinreaction und es wird dadurch wahrscheinlich, dass dieser Substanz die Constitutionsformel:



zukommt.

Das Tetramidoanisol ist mithin ein Methoxylderivat des von P. Nietzki und L. Schmidt zuerst beschriebenen benachbarten Tetramidobenzols von der Constitution:



und die im Trinitrohydrochinonäther gegen Ammoniak austauschbaren Gruppen befinden sich an den Stellen 2 und 4 der obigen Formel.

Basel. Universitätslaboratorium.

---

41. L. Chalanay und E. Knoevenagel: Ueber Dicyanstilben.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Vor längerer Zeit erhielt der Eine [1]) von uns aus Desoxybenzoïn durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod in alkoholisch-ätherischer Lösung zwei Körper, welche bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung zeigten. Sie wurden als Bidesyl (Schmp. 254—255°) und Isobidesyl (Schmp. 160°), entsprechend ihrer Bildung nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5\,.\,CHNa\,.\,COC_6H_5 + J_2 = 2\,NaJ + \begin{matrix} C_6H_5\,.\,CH\,.\,COC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\,.\,CH\,.\,COC_6H_5 \end{matrix}$$

bezeichnet, und ihre Isomerie konnte auf das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül zurückgeführt werden, eine Annahme, welche durch Untersuchungen von Victor Meyer in Gemeinschaft mit Garret [2]) und Fehrlin [3]) einerseits und durch Untersuchungen von Japp und Klingemann [4]) andererseits hinreichend gestützt wurde: Erstere erhielten aus den beiden Bidesylen mit alkoholischem Ammoniak ein und dasselbe Tetraphenylpyrrol und Letztere durch Behandeln mit Salzsäure aus beiden das gleiche Tetraphenylfurfuran.

Es schien uns nun von Interesse beim Benzylcyanid, welches dem Desoxybenzoïn in Bezug auf Substituirbarkeit des einen der Methylen-

---

[1]) Knoevenagel, diese Berichte XXI, 1355.
[2]) Diese Berichte XXI, 3107.
[3]) Diese Berichte XXII, 553.
[4]) Diese Berichte XXI, 2934.

wasserstoffatome so durchaus analog sich verhält, in ähnlicher Weise durch Natriumalkoholat und Jod, Verkettung zu Diphenylbernsteinsäurenitril zu bewirken und zu sehen, ob auch hier gleichzeitig zwei Isomere von derselben Structurformel nach der Gleichung entstehen:

$$2\,C_6H_5.CHNa.CN + J_2 = 2\,NaJ + \begin{matrix} C_6H_5CHCN \\ | \\ C_6H_5CHCN \end{matrix}.$$

Der Versuch wurde zunächst in der Weise ausgeführt, dass 1 Mol. Benzylcyanid zu einer Lösung von 1 Atom Natrium in der 10-fachen Menge Alkohol gegeben, das Ganze noch mit ungefähr dem gleichen Volumen Aether verdünnt, und 1 Atom Jod in Aether gelöst, unter stetem Umschütteln in der Kälte langsam zugetropft wurde. Es gelang alsdann aus dem stark harzigen Reactionsproducte in geringer Menge einen Körper zu gewinnen, welcher bei 158° schmolz (während das von Reimer[1]) beschriebene Diphenylbernsteinsäurenitril bei 218° schmilzt) und der bei einer Stickstoffbestimmung Zahlen ergab, die wohl auf *ein* Diphenylbernsteinsäurenitril stimmten, so dass wir dem ersten Anscheine nach bereits glaubten, das gesuchte zweite Isomere des Diphenylbernsteinsäurenitrils vor uns zu haben. Seinem gesammten übrigen Verhalten nach wurde der Körper aber bald als das gleichfalls von Reimer[2]) beschriebene

$$\text{Dicyanstilben,} \quad \begin{matrix} C_6H_5.C-CN \\ \| \\ C_6H_5.C-CN \end{matrix} \quad (\text{Schmp. } 158^\circ)$$

erkannt.

0.1903 g Substanz gaben 20.4 cbcm feuchten Stickstoff bei 756 mm Quecksilber und 18° C.

0.1842 g Substanz gaben 0.5626 g Kohlensäure und 0.0749 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5.CH(C_6H_5).CH.CN$	Berechnet für $C_6H_5.C(C_6H_5).CN$	Gefunden
N	12.07	12.17	12.32 pCt.
C	82.76	83.48	83.29 »
H	5.17	4.35	4.52 »

Bei der Entstehung des Körpers war, trotzdem nur 1 Mol. Natriumalkoholat auf 1 Mol. Benzylcyanid zur Anwendung gelangte, doch Ersatz beider Methylenwasserstoffatome durch Natrium eingetreten und, indem die Hälfte des Benzylcyanids unangegriffen blieb, ein ungesättigter Körper gebildet.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1797.

[2]) Diese Berichte XIII, 742.

Es schien zunächst auffällig, dass im Benzylcyanid in diesem Falle mit der grössten Leichtigkeit zwei Wasserstoffatome substituirt wurden, während für gewöhnlich doch nur das eine sich als leicht ersetzbar erweist, und das zweite nach den von Victor Meyer und Rossolymo [1]) mitgetheilten Thatsachen nur dann ersetzt werden kann, wenn im ersten Substituenten nicht mehr als 5 Kohlenstoffatome vorhanden sind. Jedoch scheinen diejenigen alkylirten Benzylcyanide, welche in dem zuerst eintretenden Componenten selbst stark negative Gruppen enthalten, unter diese für Alkylradicale der Fettreihe gültige Regel nicht ohne Weiteres zu fallen: Tritt eine Benzylgruppe in das Benzylcyanid ein, so erweist sich das zweite Methylenwasserstoffatom allerdings in den meisten Fällen noch als nicht substituirbar; eine Ausnahme hiervon lässt sich aber bereits bei der Bildung eines dibenzylirten Diphenylbernsteinsäurenitrils aus Benzylbenzylcyanid durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod beobachteten [2]). Tritt nun, wie im Diphenylbernsteinsäurenitril, ein cyanirter Benzylrest $(C_6H_5.\underset{|}{C}H.CN)$ in das Benzylcyanid ein, so ist es sehr wohl denkbar, dass sich der Einfluss der im Molekül angehäuften negativen Phenyl- und Cyangruppen dermaassen geltend macht, dass das Diphenylbernsteinsäurenitril selbst stark sauer wird und bei Gegenwart von Natriumalkoholat und Jod nicht zu bestehen vermag, sondern sogleich in den entsprechenden ungesättigten Körper übergeht.

Als es uns später gelang, das Diphenylbernsteinsäurenitril nach Methoden, welche in der folgenden Abhandlung beschrieben sind, in bequemer Weise zu erhalten, haben wir diese Vermuthung geprüft und vollauf bestätigt gefunden. Trotzdem das Diphenylbernsteinsäurenitril in kaltem Alkohol fast vollständig unlöslich ist, reagirt es, in Alkohol suspendirt, mit Natriumalkoholat und tropfenweise mit Jod in ätherischer Lösung versetzt, doch unter Bildung des ungesättigten Nitrils:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH.CN \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-CH.CN \end{array} + 2\,NaOC_2H_5 = 2\,C_2H_5OH + \begin{array}{l} C_6H_5.CNa.CN \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CNa.CN \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CNa.CN \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CNa.CN \end{array} + J_2 = 2\,NaJ + \begin{array}{l} C_6H_5.C.CN \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5.C.CN. \end{array}$$

Die Ausbeute an Dicyanstilben ist bei der angegebenen Arbeitsweise — wenn zunächst Natriumalkoholat und dann Jod in ätherischer Lösung hinzugefügt wird — äusserst gering, einerlei ob man dabei vom Benzylcyanid oder vom Diphenylbernsteinsäurenitril aus-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1233.

[2]) Siehe die folgende Abhandlung.

geht. Selbst wenn man die oben angegebenen Mengen von Natriumalkoholat und Jod der Reactionsgleichung *entsprechend verdoppelt*, *in* wenn man sie verdreifacht, gelingt es nicht die Ausbeute zu erhöhen. Es bilden sich in allen Verdünnungen, auch bei Vermeidung jeder Erwärmung *stets viel harzige* Producte, und das Diphenylmaleïnsäurenitril entsteht immer nur in einer Ausbeute von 10 bis höchstens 20 pCt. der Theorie.

Ganz anders dagegen, wenn man die Reihenfolge der Operationen umkehrt: Wenn man zu einem Molekül Benzylcyanid in Alkohol zunächst 2 Atome Jod in ätherischer Lösung fügt und dann die entsprechende Menge, 2 Atome Natrium gelöst in der 10-fachen Menge Alkohol [1]), in der Kälte unter stetem Umschütteln langsam zutropfen lässt. Es entstehen alsdann fast gar keine harzigen Producte, und rohes Dicyanstilben wird in einer zwischen 70 und 90 pCt. schwankenden Ausbeute erhalten. Ebenso gelingt es in glatter Weise das Diphenylbernsteinsäurenitril in den ungesättigten Körper überzuführen, wenn man auch hier die Ingredienzien in der zuletzt beschriebenen Reihenfolge anwendet. Dass bei dieser Arbeitsweise die Ausbeute so bedeutend besser ist, hängt vielleicht mit der Unbeständigkeit des Dicyanstilbens gegen Alkalien zusammen. Während bei der ersterwähnten Reihenfolge der Operationen stets in stark alkalischer Lösung gearbeitet wird, tritt hier jeder Tropfen zufliessendes Alkali sofort in Reaction.

Das Dicyanstilben schmilzt, wie schon erwähnt, bei 158° und zeigt genau die von Reimer [2]) angegebenen Eigenschaften. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol.

Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure nimmt es Wasserstoff auf und liefert Diphenylbernsteinsäurenitril, wie bereits von Reimer beobachtet, wenn auch äusserst schwierig und in geringer Ausbeute.

Beim Erhitzen mit alkoholisch-wässeriger Kalilauge wird es verseift und giebt alsdann beim Ansäuern Diphenylmaleïnsäureanhydrid vom 150° Schmelzpunkt und den bekannten Eigenschaften.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Man verwendet am besten acetonfreien Methylalkohol und reinen Aether, um die Bildung von Jodoform zu vermeiden.

[2]) loc. cit.

42. T. Chalanay und W. Knoevenagel: Ueber raumisomere Diphenylbernsteinsäurenitrile.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Wie in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilt wurde, gelang es uns nicht, aus Benzylcyanid durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod in ätherisch-alkoholischer Lösung zu isomeren Diphenylbernsteinsäurenitrilen zu gelangen, deren Isomerie sich auf das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül zurückführen liesse, sondern es entstand dabei stets nur der ungesättigte Körper, das Reimer'sche Dicyanstilben.

Erst auf einem ganz anderen, weiter unten beschriebenen Wege gelang es uns, unser ursprüngliches auf Gewinnung raumisomerer Diphenylbernsteinsäurenitrile gerichtetes Bestreben zu verwirklichen.

Zunächst versuchten wir noch auf dem zuerst eingeschlagenen Wege zum Ziele zu gelangen, wenn auch nicht mehr beim Benzylcyanid selbst, so doch bei substituirten Benzylcyaniden dem Methylbenzylcyanid,

$$C_6H_5 . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CN$$

und dem Benzylbenzylcyanid,

$$C_6H_5 . \underset{\displaystyle CH_2C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CN ,$$

bei welchen die Bildung von Körpern der ungesättigten Reihe ausgeschlossen war. Diese Versuche führten freilich nicht zu dem gewünschten Resultate, das dabei Beobachtete möge aber an dieser Stelle Erwähnung finden.

Sym. Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitril.

Versetzt man Methylbenzylcyanid, welches nach der Vorschrift von V. Meyer [1]) dargestellt war, mit 1 Atom Natrium gelöst in der 10fachen Menge Methylalkohol [2]), lässt 1 Atom Jod in ätherischer Lösung unter fortwährendem Schütteln langsam zutropfen und giesst das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich zwischen Aether- und Wasserschicht ein in beiden Lösungsmitteln unlöslicher fester Körper ab. Derselbe ist unlöslich in Benzol und schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol. Aus einer heissen alkoholischen Lösung krystallisirt er beim Erkalten und schmilzt dann bei 227°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 128.

[2]) Hier wurde stets mit Methyl- anstatt Aethylalkohol, sowie mit alkoholfreiem Aether gearbeitet, weil es uns anders nicht gelang, die sehr lästige Bildung von Jodoform zu vermeiden.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.1500 g Substanz 14.3 cbcm feuchten Stickstoff bei 759 mm Quecksilber und 15° C.

Ber. für	$C_6H_5 . CCH_3 . CN$ | $C_6H_5 . CCH_3 . CN$	Gefunden
N	10.77	10.89 pCt.

Das Auftreten zweier Isomerer konnte hier bisher nicht beobachtet werden, da sowohl die Ausbeute an Methylbenzylcyanid nach der erwähnten Methode, als auch des daraus darstellbaren Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitrils sehr gering war.

Sym. Dibenzyldiphenylbernsteinsäurenitril.

In der gleichen Weise wie mit dem Methylbenzylcyanid wurde mit dem Benzylbenzylcyanid verfahren und ebenfalls ein weisses Krystallpulver erhalten, welches in Aether und Benzol unlöslich und in Alkohol schwer löslich ist. Es schmolz bei 235°.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.1100 g Substanz 6.1 cbcm feuchten Stickstoff bei 767 mm Quecksilber und 8° C.

Bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung gaben:

0.0970 g Substanz 0.3109 g Kohlensäure und 0.0528 g Wasser.

Ber. für	$C_6H_5 . C(CH_2C_6H_5)CN$ | $C_6H_5 . C(CH_2C_6H_5)CN$	Gefunden
C	87.38	87.40 pCt.
H	5.83	6.05 »
N	6.79	6.76 »

Es hatte also auch hier merkwürdigerweise Verkettung zu Dibenzyldiphenylbernsteinsäurenitril stattgefunden, obwohl nach den bisherigen Beobachtungen von V. Meyer und seinen Schülern[1]) das Wasserstoffatom der Methingruppe im Benzylbenzylcyanid sich stets als nicht vertretbar erwies.

Auch in diesem Falle wurde von Versuchen zur Auffindung eines zweiten möglichen Stereoisomeren der mangelhaften Ausbeute wegen abgesehen.

Mit der Untersuchung dieser Körper waren wir noch beschäftigt, als die Versuche durch eine zufällige Beobachtung andere Richtung erhielten: Gelegentlich der Darstellung von Benzylcyanid nach der von Mann verbesserten Cannizzaro'schen Vorschrift aus Benzylchlorid und Cyankalium wurde in nicht unerheblicher Menge ein Körper erhalten, der sich bei näherer Untersuchung als das von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 118—140. — Diese Berichte XXII, 1233.

Reimer [1]) dargestellte und beschriebene Diphenylbernsteinsäurenitril erwies [2]). Der Körper schmolz bei 218—219° und bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.1420 g Substanz 15.6 cbcm feuchten Stickstoff bei 748 mm Quecksilber und 24° C.

	Ber. für $C_6H_5.CH.CN$ / $C_6H_5.CH.CN$	Gefunden
N	12.07	12.12 pCt.

I. Bildungsweise des Diphenylbernsteinsäurenitrils.

Wir vermutheten zunächst, dass sich das Diphenylbernsteinsäurenitril aus Benzylcyanid in Folge Oxydation durch Luft, oder in Folge eines Gehalts des Cyankaliums an cyansaurem Kali im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.CH_2.CN + O(KOCN) = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.CH.CN \\ | \\ C_6H_5.CH.CN \end{matrix}$$

gebildet habe. Diese Vermuthungen erwiesen sich aber zufolge entsprechender synthetischer Versuche als irrig. Dagegen bestätigte sich eine andere Vermuthung, nach welcher das Diphenylbernsteinsäurenitril seine Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Benzylchlorids durch Benzalchlorid verdankt.

Erhitzt man nämlich 1 Molekül reines Benzylchlorid mit 1 Molekül Benzalchlorid und 3 Molekülen Cyankalium, so erhält man in beträchtlicher Menge Diphenylbernsteinsäurenitril:

$$C_6H_5.CH_2.Cl + C_6H_5.CHCl_2 + 3KCN = 3KCl + HCN + \begin{matrix} C_6H_5.CH.CN \\ | \\ C_6H_5.CH.CN; \end{matrix}$$

eine Bildungsweise, deren Erklärung auf keine Schwierigkeiten stösst, und welche sich in ihren Einzelheiten zur Genüge klar legen lässt. Die Reaction kann man in vier Phasen zerlegen:

Zunächst bildet sich Benzylcyanid aus Benzylchlorid und Cyankalium:

$$\text{I.}\quad C_6H_5CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5CH_2CN$$

Dann reagirt das gebildete Benzylcyanid mit einem weiteren Molekül Cyankalium, wie in ähnlichen Fällen nach Zelinsky [3]) ganz

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1799.

[2]) Franchimont, (diese Berichte VI, 768), erhielt bei der Darstellung des Benzylcyanids drei Körper als Nebenproducte, von denen der bei 220° schmelzende, nicht weiter charakterisirte Körper vielleicht Diphenylbernsteinsäurenitril gewesen ist.

[3]) Diese Berichte XXI, 3166 und 3398.

allgemein geschieht, unter Bildung von Kaliumbenzylcyanid und Entwicklung von Blausäure, welche thatsächlich in erheblichen Mengen entweicht, und welche die Reaction nur unter einem gut ziehenden Abzuge vorzunehmen gestattet:

II. $C_6H_5 . CH_2 . CN + KCN = HCN + C_6H_5 . CHK . CN$

Weiter wirkt jetzt Benzalchlorid, das nach Franchimont [1]) mit Cyankalium direct sich nicht umsetzt, auf Kaliumbenzylcyanid ein:

III. $C_6H_5 . CHK . CN + C_6H_5 . CHCl_2 = KCl + \begin{matrix} C_6H_5 . CH . CN \\ | \\ C_6H_5 . CH . Cl \end{matrix}$

Und schliesslich kommt das dritte Molekül Cyankalium in folgender Weise zur Wirkung:

IV. $\begin{matrix} C_6H_5 . CH . CN \\ | \\ C_6H_5 . CH . Cl \end{matrix} + KCN = KCl + \begin{matrix} C_6H_5 . CH . CN \\ | \\ C_6H_5 . CH . CN \end{matrix}$

Gemäss der Gleichungen II bis IV kann man das Diphenylbernsteinsäurenitril bequem darstellen, wenn man Benzylcyanid und Benzalchlorid zu gleichen Molekülen mit 2 Molekülen Cyankalium unter Rückfluss in alkoholisch-wässeriger Lösung bis zur aufhörenden Blausäureentwicklung erhitzt. Die Ausbeute beträgt alsdann ca. 50—60 pCt. der theoretischen Menge.

Bei dieser Darstellungsweise des Nitrils blieben wir jedoch nicht stehen. Vielmehr ergab sich im Verlauf der Versuche noch eine

II. Bildungsweise des Diphenylbernsteinsäurenitrils,

welche ebenso bequem ist und nach welcher, weil sie bei niederer Temperatur verläuft, schliesslich grössere Mengen des Körpers dargestellt und diese dann in die Isomeren zerlegt werden. Um auf diese zweite Darstellungsweise zu kommen, müssen wir aber zunächst noch einige nicht direct hierher gehörige, negativ verlaufene Versuche erwähnen.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Cyankalium sich mit dem Benzylcyanid unter Entwicklung von Blausäure umsetzt, brachte uns von Neuem wieder auf die in theoretischer Hinsicht immer noch nicht genügend aufgeklärte Bildungsweise des Benzoïns aus Benzaldehyd und Cyankalium. Früher [2]) sprach der Eine von uns die Vermuthung aus, dass sich bei der Benzoïnbildung zunächst Cyankalium an Benzaldehyd ähnlich der Blausäure anlagere und dann anderweitig wieder abspalte. Nach den Untersuchungen von Zelinsky [3]) und den er-

[1]) Diese Berichte V, 1048.
[2]) Diese Berichte XXI, 1346.
[3]) loc. cit.

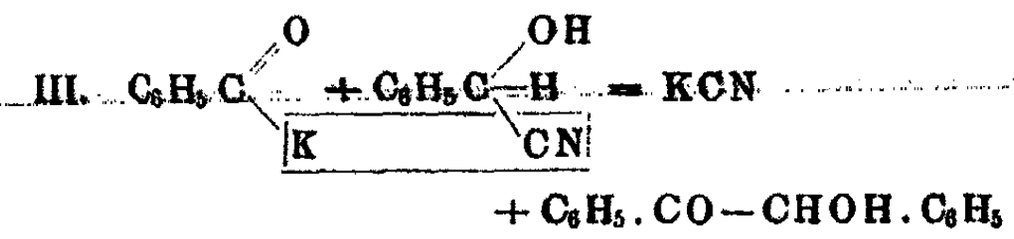
wähnten Beobachtungen über die Bildung des Diphenylbernsteinsäurenitrils schien es uns auch nicht ausgeschlossen, dass der Bildung des Benzoïns folgende Reactionen zu Grunde liegen:



I. $C_6H_5C(=O)H + KCN = HCN + C_6H_5C(=O)K$

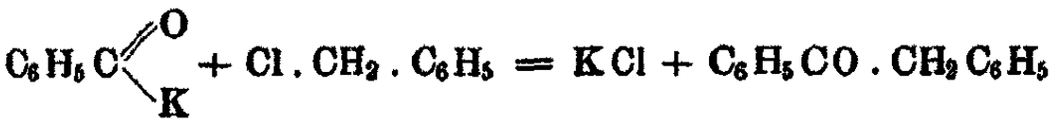


II. $C_6H_5C(=O)H + HCN = C_6H_5C(OH)(H)CN$



III. $C_6H_5C(=O)K + C_6H_5C(OH)(H)CN = KCN + C_6H_5.CO-CHOH.C_6H_5$

Um diese Annahme zu stützen, liessen wir Benzaldehyd und Cyankalium in alkoholischer Lösung auf Benzylchlorid einwirken, in der Hoffnung, dass, im Falle Benzaldehydkalium gebildet wird, dieses, wenn auch nur zum kleinen Theile, mit dem Benzylchlorid Desoxybenzoïn bilden würde:



$C_6H_5C(=O)K + Cl.CH_2.C_6H_5 = KCl + C_6H_5CO.CH_2C_6H_5$

Aus dem Reactionsproducte konnte bisher freilich kein Desoxybenzoïn erhalten werden, so dass diese Deutung der Benzoïnbildung, so einfach sie erscheint, zur Zeit noch völlig theoretischer Natur bleibt. Dagegen führte dieser Versuch neben Benzoïn, α-Phenylzimmtsäurenitril und einem stickstoffhaltigen Körper von 180—181° Schmelzpunkt, der noch der näheren Aufklärung bedarf — sonderbarerweise in nicht zu übersehender Menge wiederum zu Diphenylbernsteinsäurenitril, selbst wenn wir von ganz reinem Benzaldehyd und Benzylchlorid ausgingen. Anfangs machte es einige Schwierigkeiten, den Bildungsvorgang des Diphenylbernsteinsäurenitrils aufzuklären, schliesslich gelang es uns aber, denselben richtig zu interpretiren und die angenommenen Vorgänge durch Versuche zu stützen. Ohne näher auf die verschiedenartigsten Versuche einzugehen, welche uns hierzu führten, möge das Entstehen des Diphenylbernsteinsäurenitrils aus Benzaldehyd und Benzylchlorid bei Gegenwart von Cyankalium durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

I. $C_6H_5 . CH_2 . Cl + KCN = KCl + C_6H_5 . CH_2 . CN$

II. $C_6H_5 . CH_2 . CN + KCN = HCN + C_6H_5 . CHK . CN$

III. $C_6H_5\,C\langle{}^{O}_{H} + HCN = C_6H_5\,C\langle{}^{H}_{OH}{}^{}_{CN}$

IV. $C_6H_5 . CH_2 . CN + C_6H_5\,C\langle{}^{OH}_{H}{}^{}_{CN}$ $(+ KCN) = H_2O$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5 . CH . CN \\ | \\ C_6H_5 . CH . CN \end{matrix}$$

Danach sollte durch Wasserabspaltung aus Benzylcyanid und Mandelnitril Diphenylbernsteinsäurenitril entstehen. Erwärmt man nun nach Gleichung IV 1 Molekül Benzylcyanid mit 1 Molekül Mandelnitril bei Gegenwart von Cyankalium in alkoholischer Lösung 12—18 Stunden am zweckmässigsten auf 50—60°, so scheiden sich ca. 50 pCt. eines Körpers ab, der abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol und Wasser ausgewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 220—221° zeigte. Er ist fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.0740 g Substanz 7.6 cbcm feuchten Stickstoff bei 752 mm Quecksilber und 11° C.

	Ber. für $\begin{matrix} C_6H_5 . CH . CN \\ \vert \\ C_6H_5 . CH . CN \end{matrix}$	Gefunden
N	12.07	12.10 pCt.

Beim Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure in der Bombe auf 150—160° wurde Diphenylbernsteinsäure (*β*-Dibenzyldicarbonsäure nach Reimer) vom Schmelzpunkt 229—230° und den von Reimer [1]) angegebenen Eigenschaften erhalten.

0.1025 g Substanz gaben 0.2680 g Kohlensäure und 0.0490 g Wasser.

	Ber. für $\begin{matrix} C_6H_5 . CH . COOH \\ \vert \\ C_6H_5 . CH . COOH \end{matrix}$	Gefunden
C	71.11	71.22 pCt.
H	5.19	5.31 »

In dem stickstoffhaltigen Körper von 221° Schmelzpunkt lag somit in der That das von Reimer [2]) beschriebene Dicyandibenzyl (Schmp. 218°) vor. Bei dieser Synthese desselben überraschte die

[1]) Diese Berichte XIV, 1803.

[2]) Diese Berichte XIV, 1799.

condensirende Wirkung des Cyankaliums, um so mehr als dieselbe Condensation von Mandelnitril mit Benzylcyanid durch andere übliche Condensationsmittel, wie z. B. Chlorzink oder Natriumacetat keineswegs, weder beim Sieden unter Atmosphärendruck, noch bei 160° in der Bombe gelingt[1]).

Bei der oft wiederholten Darstellung des Diphenylbernsteinsäurenitrils nach dem an letzter Stelle beschriebenen Verfahren fiel uns auf, dass der Schmelzpunkt des Rohproductes sehr wechselte. Er schwankte bei den verschiedenen Malen der Darstellung von 206—221°, Differenzen, welche sich auch durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht beseitigen liessen; im Gegentheil, die Grenzen der stets innerhalb 1 bis höchstens 2 Graden schmelzenden Substanz erweiterten sich dadurch noch: Die umkrystallisirten Producte schmolzen bei 218° bis hinauf zu 239°. Hiernach schien es möglich, dass in den verschieden schmelzenden Producten Gemenge zweier oder mehrerer Körper vorlägen, deren Trennung wir uns angelegen sein liessen. Erst nach zahlreichen Versuchen gelang uns dies schliesslich auf folgendem Wege:

Kocht man die aus Eisessig, unter Vermeidung längeren Erhitzens mit demselben, umkrystallisirten und alsdann nie höher als 225° schmelzenden Producte 12—18 Stunden mit absolutem Alkohol unter Rückfluss, so bleibt der allergrösste Theil der Substanz ungelöst und schmilzt, wenn er noch heiss von der Mutterlauge getrennt wird von 239—240°. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten zunächst ein Körper, welcher nur wenig unter 239° schmilzt. Dann folgen beim Einengen und zeitweisen Krystallisirenlassen der Mutterlaugen Krystallisationen, welche nach und nach niedriger schmelzen. Ist schliesslich der Alkohol bis auf einen kleinen Rest verdampft, so scheidet sich eine dichte Krystallisation eines Körpers aus, der bei 160° schmilzt und ganz andere Eigenschaften als das bei 239—240° schmelzende Product besitzt. Die Krystallisationen, deren Schmelz-

---

[1]) Augenblicklich bin ich gemeinschaftlich mit Hrn. K. Schleussner damit beschäftigt zu untersuchen, nach welchen Richtungen sich eine derartige condensirende Wirkung des Cyankaliums verallgemeinert. Zum Beispiel hat sich ergeben, dass Benzaldehyd mit Benzylcyanid, wie durch Natriumalkoholat nach Victor Meyer (Ann. Chem. Pharm. 250, 157), so auch durch Cyankalium zu α-Phenylzimmtsäurenitril condensirt wird. Ebenso lassen sich die von Tiemann (diese Berichte XV, 2028) durch Condensation von Mandelnitril mit Anilin und ähnlichen Aminen dargestellten Amidonitrile leicht, ohne in Bomben arbeiten zu müssen, bei 50—60° darstellen, wenn man Cyankalium als Condensationsmittel zusetzt. Weiter erhielten wir durch Einwirkung von Benzoïn auf Benzylcyanid bei Gegenwart von Cyankalium ein bei 180—182° schmelzendes Product, dessen Untersuchung uns noch beschäftigt. E. Knoevenagel.

punkte zwischen 239—240° einerseits und 160° andererseits liegen, gehören Gemengen der beiden Körper von den Grenzschmelzpunkten an und lassen sich durch wiederholtes Behandeln mit siedendem Alkohol ebenfalls in diese zerlegen.

Beiden Körpern kommt, wie weiter unten folgende Versuche lehren, die gleiche Zusammensetzung des sym. Diphenylbernsteinsäurenitrils zu. Zur Unterscheidung beider soll der Körper von 160° Schmelzpunkt gleich hier als sym. *α*-Diphenylbernsteinsäurenitril und der bei 239—240° schmelzende als sym. *β*-Diphenylbernsteinsäurenitril bezeichnet werden, wenn auch die Begründung dieser Bezeichnungsweise sich erst durch das im Folgenden Mitgetheilte ergiebt.

β-Diphenylbernsteinsäurenitril.

Dieses Nitril ist in den Rohproducten in vorwiegender Menge enthalten und daraus leicht rein von Beimengungen des Isomeren zu gewinnen: man braucht das Rohproduct nur mehrere Stunden mit Eisessig sieden zu lassen, bevor man es aus demselben krystallisiren lässt. Durch diese Operation wird nämlich das im Rohproducte vorhandene, niedrig schmelzende *α*-Diphenylbernsteinsäurenitril in die hochschmelzende Modification umgewandelt. Auch auf andere Weise, durch Auskochen des fein zerriebenen Rohproductes mit Alkohol, lässt sich die *β*-Verbindung in reinem Zustande erhalten, wenngleich etwas mühsamer als nach dem anderen Verfahren, da die beiden Körper trotz grosser Löslichkeitsdifferenzen, vielleicht infolge Isomorphie ausserordentlich aneinanderhaften. Kocht man das Rohproduct 12—18 Stunden unter Rückfluss wiederholt mit Alkohol, so geht das *α*-Diphenylbernsteinsäurenitril, welches in reinem Zustande schon in kaltem Alkohol leicht löslich ist, allmählich in Lösung, während das *β*-Diphenylbernsteinsäurenitril als krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 239—240° zu allermeist ungelöst zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird das *β*-Nitril in farblosen Nadeln erhalten, welche leicht löslich sind in heissem, löslich in kaltem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und löslich in heissem Alkohol.

Verseift man die reine *β*-Verbindung durch 2—3 stündiges Erhitzen mit conc. wässriger Salzsäure in der Bombe auf 150—160°, so erhält man *β*-Diphenylbernsteinsäure, welche beim langsamen Erhitzen denselben Schmelzpunkt (229—230°)[1]) besitzt, wie die früher aus dem Nitrilgemenge von 221° Schmelzpunkt dargestellte Säure.

---

[1]) Der Schmelzpunkt wurde stets der Reimer'schen Angabe (229°) entsprechend gefunden, während Anschütz und Bendix (Ann. Chem. Pharm. 259, 91) 245° angeben und Roser (Ann. Chem. Pharm. 247, 152) 252° fand. Worauf die erheblichen Differenzen in den Schmelzpunktangaben beruhen, vermögen wir zur Zeit nicht zu erklären.

Erhitzt man das β-Diphenylbernsteinsäurenitril mit Alkohol in der Bombe längere Zeit auf 160°, so wird der Schmelzpunkt desselben nicht verändert. Steigt man aber mit der Temperatur auf 180° und höher, so findet Zersetzung statt: unter Abspaltung von Blausäure bildet sich α-Phenylzimmtsäurenitril vom Schmelzpunkt 84°.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CN \\ | \\ C_6H_5.CH.CN \end{matrix} = HCN + \begin{matrix} C_6H_5.C-CN \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{matrix}$$

Wird das β-Nitril mit Eisessig und wenig Wasser in der Bombe auf 160° erhitzt, so tritt partielle Verseifung ein. Beim Verdampfen des grössten Theils des Eisessigs und Eingiessen der eingeengten Lösung in Wasser, wurde ein Körper erhalten, der roh bei 196—197° und aus Alkohol umkrystallisirt bei 200° schmolz. Er bildet grosse derbe Krystalle, welche stickstoffhaltig sind, sich in Säuren lösen und daraus durch Alkalien wieder abgeschieden werden.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.1710 g Substanz 8.8 cbcm feuchten Stickstoff bei 753 mm Quecksilber und 22° C.

Berechnet für $C_6H_5.CH:CO$ / $C_6H_5.CH:CO$ >NH oder $C_6H_5.CH.CN$ / $C_6H_5.CH.COOH$	Gefunden
N 5.58 pCt.	5.77 pCt.

Ob der Körper ein Säureimid oder eine Nitrilsäure ist, bleibt augenblicklich noch unentschieden.

α-Diphenylbernsteinsäurenitril.

Dieses Nitril ist bedeutend schwieriger zu erhalten als die β-Verbindung. Zur Reindarstellung desselben wurde das rohe Diphenylbernsteinsäurenitril, wie es durch Einwirkung von Cyankalium auf Mandelnitril und Benzylcyanid erhalten wurde, zunächst durch Umkrystallisiren aus Eisessig von harzigen Bestandtheilen gereinigt, obwohl durch den heissen Eisessig aller Wahrscheinlichkeit nach ein Theil des α-Nitrils in die β-Verbindung umgewandelt wird. — Versuche die Rohproducte direct mit Alkohol auszukochen, führten nicht zum Ziele, da es nicht gelingen wollte, nachträglich die harzigen Bestandtheile aus den alkoholischen Mutterlaugen zu entfernen. — Das aus Eisessig umkrystallisirte Nitril wurde fein zerrieben und mit Alkohol 12—18 Stunden gekocht. Aus der alkoholischen Lösung liess sich durch Eindampfen, wie oben beschrieben, das α-Diphenylbernsteinsäurenitril von ca. 160° Schmelzpunkt erhalten, welches durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt wurde

und alsdann scharf bei 160° schmolz. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.0710 g Substanz 7.7 cbcm feuchten Stickstoff bei 754 mm Quecksilber und 22° C.

Ber. für $C_6H_5CH.CN$ / $C_6H_5CH.CN$	Gefunden
N 12.07 pCt.	12.19 pCt.

Deutet schon die Stickstoffbestimmung im Verein mit der Bildung des Körpers auf das Vorliegen eines Diphenylbernsteinsäurenitrils, so wird dieses ausser Zweifel gestellt, dadurch dass es gelang, das α-Diphenylbernsteinsäurenitril glatt in die β-Verbindung umzuwandeln. Kocht man nämlich den bei 160° schmelzenden Körper 3—4 Stunden unter Rückflusskühlung mit Eisessig oder Mineralsäuren, so schmilzt er nachher bei 239—240° und zeigt auch sonst die Eigenschaften des β-Diphenylbernsteinsäurenitrils.

Ueberdies gelang es uns, den Körper durch Erhitzen mit conc. wässriger Salzsäure im Bombenrohr auf 150—160° zu verseifen. Wir erhielten dabei dieselbe β-Diphenylbernsteinsäure, welche durch Verseifen des β-Nitrils gewonnen wurde, nämlich eine Säure von 229—230° Schmelzpunkt.

Bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung gaben:

0.0970 g Substanz 0.2520 g Kohlensäure und 0.0480 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5.CH-COOH$ / $C_6H_5.CH-COOH$	Gefunden
C 71.11 pCt.	70.85 pCt.
H 5.19 »	5.49 »

Dass die β-Dibenzyldicarbonsäure erhalten werden würde, war zu erwarten, denn nach Reimer's[1]) Versuchen wird α-Dibenzyldicarbonsäure von 183° Schmelzpunkt durch Erhitzen mit conc. Salzsäure in β-Dibenzyldicarbonsäure von 229° Schmelzpunkt umgewandelt; überdies geht bereits das α-Diphenylbernsteinsäurenitril durch Kochen mit Säuren in die β-Verbindung über und kann daher nur die zugehörige β-Säure liefern.

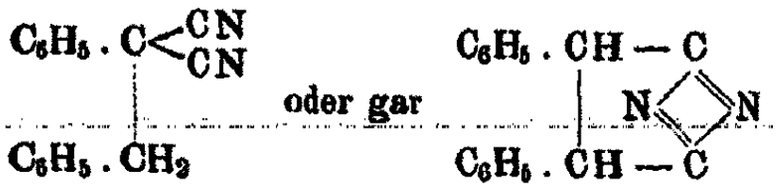
Da das α-Diphenylbernsteinsäurenitril die labile Modification darstellt, welche sich durch Erhitzen mit Säuren in die β-Verbindung umlagert, so gehen wir wohl nicht fehl, wenn wir das von uns α-Nitril (Schmp. 160°) bezeichnete als der Reimer'schen labilen α-Diphenylbernsteinsäure (Schmp. 183°) zugehörend auffassen, während das sta-

[1]) Diese Berichte XIV, 1803.

bile β-Diphenylbernsteinsäurenitril (Schmp. 239—240°) der stabilen β-Dibenzyldicarbonsäure (Schmp. 220°) entsprechen dürfte.

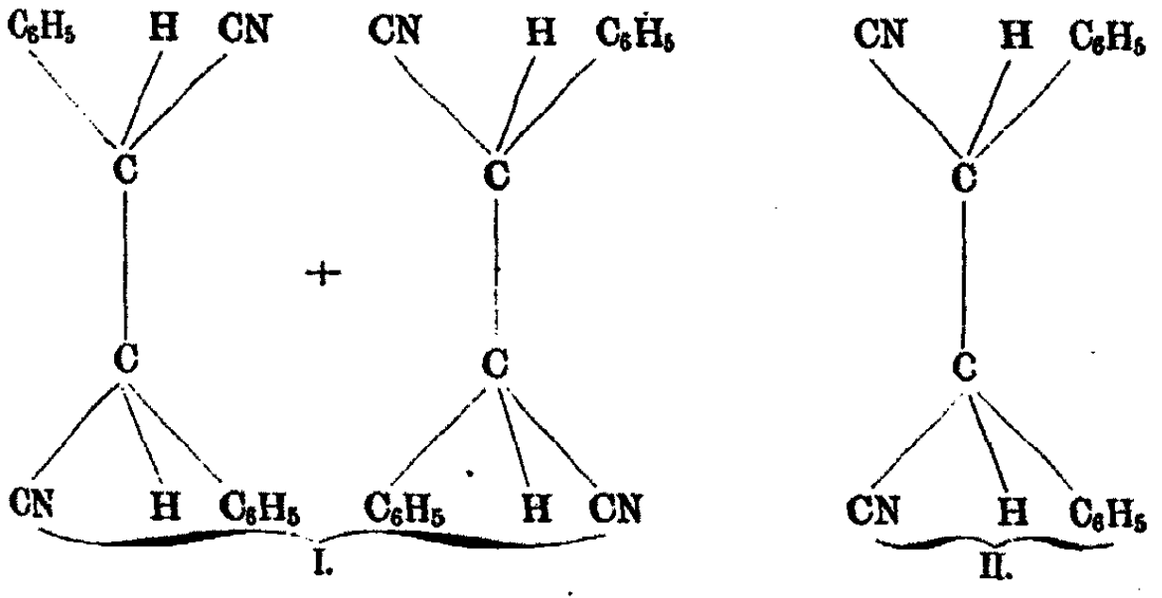
Beide Diphenylbernsteinsäurenitrile drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nicht.

Berücksichtigt man vor allen Dingen die leichte Umwandelbarkeit des einen Nitrils in das andere, so wird man ihre Isomerie und damit auch die der α- und β-Diphenylbernsteinsäuren, für welche Reimer[1]) und Roser[2]) structurverschiedene Formeln aufgestellt haben, kaum auf anderes als auf stereochemische Verhältnisse zurückführen können. Andere Möglichkeiten, nach denen die beiden Nitrile als structurverschieden aufgefasst und der einen Modificationen Formeln wie z. B.



zuertheilt werden könnten, scheinen uns, ebenso wie Annahme eines vorliegenden Polymeriefalles, mit der Bildungsweise und den Eigenschaften der Körper kaum vereinbar.

Schreibt man die Isomerie der beiden Nitrile räumlichen Lagerungsverhältnissen zu, so kommt man unter Zugrundelegung der Le Bell-van t'Hoff'schen Anschauungen und unter Berücksichtigung des optischen Verhaltens der beiden Nitrile, die Polarisationsebene des Lichtes nicht zu drehen, zu folgenden im Raume gedachten Formelbildern I und II.



Bei I sind die optischen Eigenschaften aussermolecular ausgeglichen; die Gruppen um die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome

[1]) Diese Berichte XIV, 1803.
[2]) Diese Berichte XIV, 2347 und Ann. Chem. Pharm. 240, 134—135.

im Molekül drehen die Polarisationsebene des Lichtes im gleichen Sinne, aber links- und rechtsdrehende Moleküle sind nach Art der Traubensäure zu einem optisch inactiven Körper vereinigt.

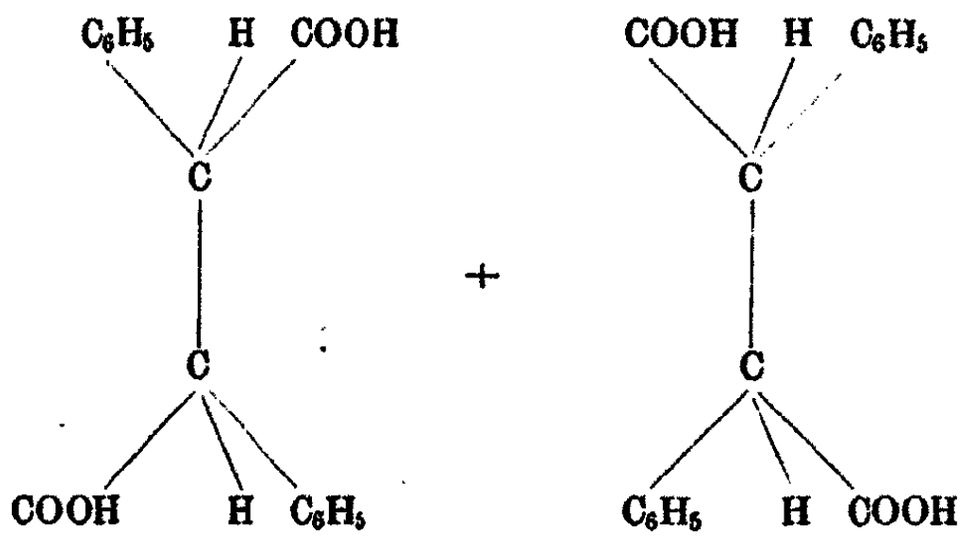
Bei II sind die optischen Eigenschaften innermolecular ausgeglichen, d. h. die Anordnung der Atomgruppen um das eine der asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingt Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im entgegengesetzten Sinne als diejenige um das andere asymmetrische Kohlenstoffatom, Verhältnisse wie sie wahrscheinlich bei der Mesoweinsäure vorliegen.

Diese räumliche Betrachtungsweise gewinnt an Interesse, wenn wir auf die in der voranstehenden Abhandlung erwähnte Thatsache hinweisen, dass das β-Diphenylbernsteinsäurenitril durch Behandlung mit Natriumalkoholat und Jod so ausserordentlich leicht in einen ungesättigten Körper vom Schmelzpunkt 158° übergeht.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CNa . CN \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CNa . CN \end{array} + J_2 = 2\,NaJ + \begin{array}{l} C_6H_5 . C . CN \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5 . C . CN. \end{array}$$

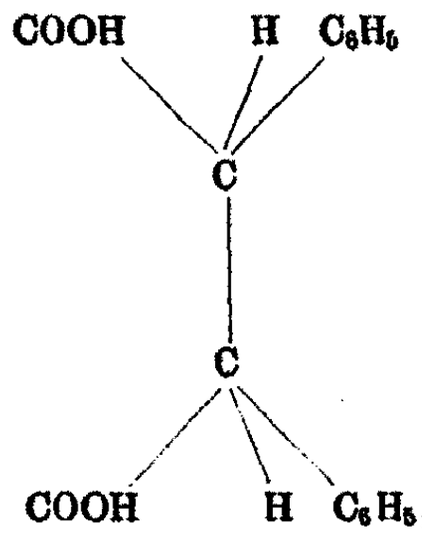
Wenn nun der Körper von der Formel II zu Diphenylmaleïnsäurenitril führt, sollte ein Körper von der Formel I durch Herausnahme der beiden Methinwasserstoffatome Diphenylfumarsäurenitril ergeben. Bisher konnten wir des α-Diphenylbernsteinsäurenitrils freilich noch nicht in genügender Menge habhaft werden, um diese für die Theorie der Fumar- und Maleïnsäurereihe so bedeutungsvolle Frage zu entscheiden. Es sollen aber noch Versuche in dieser Richtung mit dem α-Diphenylbernsteinsäurenitril angestellt werden.

Fasst man nach Anschütz und Bendix[1]) die α-Diphenylbernsteinsäure als die der Traubensäure entsprechende, aus gleichen Mengen links- und rechtsdrehender Säure bestehende Modification auf



[1]) Ann. Chem. Pharm. 259, 98.

und stellt die β-Diphenylbernsteinsäure der Mesoweinsäure in Parallele



so kann man dem α-Diphenylbernsteinsäurenitril die oben mit I bezeichnete Formel und dem β-Diphenylbernsteinsäurenitril die oben mit II bezeichnete Formel zuschreiben. Damit steht im Einklang, dass das β-Nitril beim Ueberführen in den ungesättigten Körper und Verseifen desselben Diphenylmaleïnsäureanhydrid liefert. Trotzdem möchten wir es vor der Hand wenigstens noch als zweifelhaft hinstellen, welches der beiden gesättigten Nitrile der Formel I, und welches der Formel II entspricht, und ob der aus dem β-Diphenylbernsteinsäurenitril erhaltene ungesättigte Körper vom Schmelzpunkt 158° wirklich Diphenylmaleïnsäurenitril ist, weil er beim Verseifen Diphenylmaleïnsäureanhydrid liefert. Das ungesättigte Nitril von 158° Schmelzpunkt könnte ebenso gut der nach Wislicenus stabileren fumaroïden Form angehören; es wäre möglich, dass dann beim Verseifen des Nitrils und Freimachen der Säure durch Tendenz zur Anhydridbildung eine Umlagerung der sich bildenden Fumarsäure in die Maleïnsäure stattfände, welche ihrerseits sofort Wasser abspalten und Maleïnsäureanhydrid liefern könnte. Wir werden auf diese Fragen noch einmal zurückkommen, wenn es uns gelingen sollte, auch das α-Diphenylbernsteinsäurenitril in den ungesättigten Körper überzuführen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

43. Johan Gram: Ueber *p*-Diamidodiphenylmethan.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Das Diamidodiphenylmethan ist bisher noch wenig untersucht worden. Es wurde von Doer[1]) durch Reduction von Dinitrodiphenylmethan erhalten; seitdem findet sich über diesen Gegenstand in der Literatur nur noch eine Notiz von Staedel und Haase[2]), die übereinstimmend mit Doer den Schmelzpunkt zu 85° angeben und auch die Diacetylverbindung beschreiben.

In neuester Zeit hat das Diamidodiphenylmethan ein grösseres Interesse erlangt, da es zur Darstellung von Fuchsin verwendet wird. Nach dem D. R.-P. 53937 wird die Verbindung durch Erwärmen von Anhydroformaldehydanilin mit Anilin und salzsaurem Anilin dargestellt. Durch Erhitzen mit Anilin oder *o*-Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels soll das Diamidodiphenylmethan glatt in Pararosanilin resp. Rosanilin übergeführt werden.

Da somit das Diamidodiphenylmethan ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, so habe ich auf Veranlasssung von Herrn Dr. Täuber eine Untersuchung desselben in Angriff genommen und möchte heute in aller Kürze über die bisherigen Ergebnisse Bericht erstatten, um mir das betretene Arbeitsgebiet für einige Zeit zu reserviren.

Das Rohmaterial wurde mir von den Inhabern des D. R.-P. 53937, den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. in dankenswerther Weise zur Verfügung gestellt.

Dasselbe, eine graue, krystallinische Masse, wurde zur Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt, die wässerige Lösung des letzteren mit wenig Zinnchlorür erwärmt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde sodann sehr stark concentrirt und durch Zusatz von viel rauchender Salzsäure das salzsaure Salz zur Abscheidung gebracht. Wenn die Menge des angewandten Zinnchlorürs nicht zu gering bemessen war, so wird das salzsaure Salz als rein weisse krystallinische Masse erhalten.

Eine für die meisten Zwecke hinreichende Reinigung des Diamidodiphenylmethans erreicht man auch durch partielle Fällung der Base aus ihrer Lösung in verdünnter Salzsäure mit Ammoniak, indem dabei die Verunreinigungen zuerst ausfallen.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Diamidodiphenylmethan weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 85°. In Wasser ist die Base wenig, leicht dagegen in Alkohol und Benzol löslich.

---

[1]) Diese Berichte V, 796.

[2]) Diese Berichte XXIII, 2577.

Das durch Kochen der Verbindung mit Eisessig erhältliche Diacetylderivat besitzt, wie auch Staedel und Hagge angeben, den Schmelzpunkt 228°. Die durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Diamidodiphenylmethans mit Benzaldehyd entstehende Dibenzylidenverbindung schmilzt bei 125°. Sie fällt sofort in Form glänzender, farbloser Krystallblätter aus.

Beide Verbindungen wurden analysirt und ergaben die erwartete Zusammensetzung:

Diacetylverbindung:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_3$
H	6.71	6.38 pCt.
C	72.10	72.34 »

Dibenzylidenverbindung:

	Gefunden	Ber. für $C_{27}H_{22}N_2$
H	6.02	5.88 pCt.
C	86.37	86.63 »

Die Acetylverbindung wurde durch Eintragen in die 5fache Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 nitrirt, und die dabei entstehende, mit Wasser abgeschiedene Nitracetverbindung aus Eisessig umkrystallisirt. Sie bildet citronengelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Die Verbindung löst sich leicht in Phenol, ziemlich schwer in Eisessig, wenig in Alkohol, Benzol und Toluol und nur spurenweise in Aether und in Wasser.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}N_4O_6$
H	4.31	4.30 pCt.
C	54.58	54.83 »
N	15.52	15.05 »

Durch gelindes Erwärmen mit der berechneten Menge Kalilauge und etwas Alkohol wird die Nitracetylverbindung verseift unter Bildung von *m*-Dinitro-*p*-diamidodiphenylmethan. Dasselbe lässt sich aus einem Gemenge von Phenol und Alkohol umkrystallisiren. Dabei erhält man es in rothen Nädelchen vom Schmelzpunkt 224°. In etwa 20procentiger Salzsäure löst sich die Verbindung, durch Wasser wird sie aus der Lösung wieder abgeschieden.

Durch dieses Verhalten, sowie durch die Eigenschaft ihres Reductionsproductes, mit *o*-Diketonen, wie Dioxyweinsäure, unter Bildung von Azinen zu reagiren, wird die *o*-Stellung der Nitrogruppen zu den Amidogruppen erwiesen.

Ein anderes Dinitroderivat, nämlich *o*-Dinitro-*p*-diamidodiphenylmethan, wurde durch directes Nitriren des Diamidodiphenylmethans in viel concentrirter Schwefelsäure mit 2 Molekülen Kalisalpeter erhalten.

Das aus dem Reactionsgemisch mit Ammoniak gefällte Rohproduct wurde durch Lösen in heisser verdünnter Salzsäure, nochmalige Fällung der filtrirten Lösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol gereinigt und dabei in goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 202° erhalten. Die Verbindung bildet ein in farblosen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, welches durch Erwärmen auf 100° und auch durch viel Wasser theilweise zerlegt wird.

Die Nitrobase löst sich leicht in Alkohol und in Phenol, schwerer in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O_4$
H	4.65	4.17 pCt.
C	54.12	54.17 »
N	19.85	19.44 »

Ich beabsichtige in erster Linie aus den beiden beschriebenen Nitrokörpern durch Eliminirung der Amidogruppen das *m*-Dinitro- und *o*-Dinitrodiphenylmethan darzustellen und deren Reductionsproducte, die ja Isomere des Ausgangsmaterials sind, einem näheren Studium zu unterwerfen.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

44. G. Pulvermacher: Ueber einige Reactionen des Trithioformaldehyds und Formaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXII.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Bindung zweier Stickstoffatome an die Methylengruppe und mithin die Darstellung von Derivaten des bisher vergeblich gesuchten Methylendiamins, $CH_2(NH_2)_2$, ist schon verschiedentlich in Angriff genommen worden. So erhielt Kolotow[1]) aus Formaldehyd und Diäthylamin das Tetraäthylmethylendiamin. Lermontoff[2]) gewann

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1885, 229—250 und diese Berichte XVIII, 611 Ref.

[2]) Diese Berichte VII, 1255.

durch die Einwirkung von Methylenjodid auf Anilin das Diphenylmethylendiamin, welches später Pratesi [1]) aus Formaldehyd und Anilin darstellte. Im Jahre 1850 erhielt Schwarz [2]) durch Oxydation von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung, welche er Hipparaffin nannte. Dieselbe wurde nach langen Jahren von Kraut und Schwartz [3]) näher studirt und von Hepp und Spiess [4]) aus Benzonitril, Methylal und Schwefelsäure dargestellt. Sie erwies sich als die Dibenzoylverbindung des Methylendiamins, $CH_2(NHCOC_6H_5)_2$, und ist unter dem Namen Methylendibenzamid bekannt. Ihre Bildung beobachtete auch Pinner [5]) bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamidin. Durch die Einwirkung von Methylal auf Benzylcyanid und concentrirte Schwefelsäure gewann ferner Hepp [6]) das Methylendiphenylacetamid, $CH_2(NHCOCH_2.C_6H_5)_2$, aus Methylenjodid und Phtalimidkalium stellte Neumann [7]) das Methylendiphtalimid, $CH_2(N:C_8H_4O_2)_2$, dar. Lüdy [8]) endlich erhielt durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff und Sulfoharnstoff den Methylenharnstoff, $CH_2<^{NH}_{NH}>CO$, und den Methylensulfoharnstoff, $CH_2<^{NH}_{NH}>CS$.

Die leichte Zugänglichkeit des Formaldehyds, welcher von Merklin und Lösekann in 40procentiger, wässeriger Lösung geliefert wird, legte es nahe, von diesem ausgehend Versuche nach der angedeuteten Richtung hin zu unternehmen.

Es wurde zunächst nach der von Baumann [9]) angegebenen Vorschrift durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit dem dreifachen Volumen concentrirter Salzsäure versetzte Lösung des Formaldehyds der bei 216° schmelzende Trithioformaldehyd, $C_3H_6S_3$, dargestellt, und dieser mit einer wässrigen Lösung von Acetamid am Rückflusskühler gekocht, in der Erwartung, dass sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff eine Umsetzung in der durch die Gleichung

$$(CH_2S)_3 + 3\,CH_3CONH_2 = 3\,CH_2(NHCOCH_3)_2 + 3\,H_2S$$

angedeuteten Weise vollziehen würde. Jedoch selbst nach mehrstündiger Einwirkung war keine Umsetzung bemerkbar; es wurden

[1]) Gazz. chim. 351—356 und diese Berichte XVIII, 71 Ref.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 75, 201.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 223, 43.
[4]) Diese Berichte IX, 1427.
[5]) Diese Berichte XXIII, 3821.
[6]) Diese Berichte X, 1650.
[7]) Diese Berichte XXIII, 1002.
[8]) Monatshefte für Chemie X, 297 u. 298.
[9]) Diese Berichte XXIII, 67.

nur minimale Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt. Fügt man frisch gefälltes, in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd zu dem Reactionsgemisch, um die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs zu bewirken, so bildet sich zwar nach andauerndem Kochen viel Quecksilbersulfid, jedoch enthält die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit nur unverändertes Acetamid sowie Formaldehyd. Es ist also lediglich der Schwefel des Trithioformaldehyds durch Sauerstoff ersetzt worden, unter gleichzeitiger Spaltung des trimolecularen Körpers. Diese Reaction vollzieht sich, wie ein besonders angestellter Versuch zeigte, auch bei Abwesenheit von Acetamid.

Einwirkung von Quecksilberacetamid auf Trithioformaldehyd.

Zu der gewünschten Verbindung, dem

Methylendiacetamid (Diacetylmethylendiamin),
$CH_2(NHCOCH_3)_2$,

führte das von Strecker [1]) dargestellte und von Markownikow [2]) näher beschriebene Quecksilberacetamid, $(CH_3CONH)_2Hg$. Dasselbe wurde in der von dem letzteren angegebenen Weise durch Lösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in wässrigem Acetamid, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus Alkohol in Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 195° erhalten.

Mischt man trockenes Quecksilberacetamid mit etwas mehr als der berechneten Menge Trithioformaldehyd und erhitzt im Kölbchen im Schwefelsäurebade, so beginnt bei 150° Dunkelfärbung. Während des Erhitzens sublimirt stetig Trithioformaldehyd in den Kolbenhals. Bei 195° tritt eine heftige Reaction ein. Dieselbe giebt sich durch Aufschäumen des nunmehr ganz schwarz gewordenen Reactionsproductes, durch das Auftreten des stechenden Geruchs nach Formaldehyd sowie durch Entwicklung mit violetter Flamme brennender Dämpfe zu erkennen. Um die Natur dieser bei der Reaction entweichenden Producte klarzustellen, wurde bei ferneren Versuchen stets ein durch Wasser gekühltes U-Rohr vorgelegt, in welchem sich nicht unbeträchtliche Mengen einer farblosen Flüssigkeit verdichteten. Von derselben wird weiter unten die Rede sein.

Der Kolbeninhalt wurde mehrfach mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten wässrigen Lösungen lieferten beim Eindampfen einen dunkel gefärbten krystallinischen Rückstand, welcher mit wenig heissem Alkohol aufgenommen wurde. Aus der durch Thierkohle entfärbten alkoholischen Lösung krystallisirte beim Erkalten das Methylendiacetamid

---

[1]) Jahresberichte 1857, 341.
[2]) Jahresberichte 1863, 325.

$CH_2(NHCOCH_3)_2$ in farblosen vierseitigen Säulen. Es schmilzt bei 196°, ist in Wasser überaus, in Alkohol ziemlich leicht, in Ligroïn, Benzol und Chloroform schwer, in Aether nicht löslich, wird jedoch durch die letzten vier Lösungsmittel aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt.

Die Elementaranalysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung:

	Ber. für $C_5H_{10}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	46.15	45.59	45.94	—	—	pCt.
H	7.69	8.18	7.95	—	—	»
N	21.53	—	—	21.63	21.65	»

Dass die neue Verbindung nicht ein Abkömmling des trimolecularen Sulfaldehyds ist, ergab eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult:

Berechnet	Gefunden
130	138

Die wässrige Lösung des Diacetylmethylendiamins reagirt neutral. Versetzt man dieselbe mit einer salzsauren Lösung von Goldchlorid und stellt die Flüssigkeit einige Tage unter die Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man ein schönes Goldsalz in grossen sechseckigen Krystallen, welches in Wasser und Alkohol überaus leicht löslich ist und aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether als Oel gefällt wird. Die Analyse ergab 41.75 pCt. Gold. Die Formel $CH_2(NHCOCH_3)_2 . HCl . AuCl_3$ verlangt 41.84 pCt. Gold. Das Salz entspricht also in seiner Zusammensetzung dem von A. W. von Hofmann [1]) dargestellten Goldsalz des Diacetyläthylendiamins, $C_2H_4(NHCOCH_3)_2 . HCl . AuCl_3$.

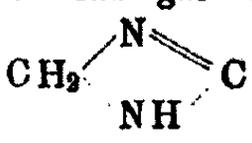
Beim Kochen mit wässriger Salzsäure oder Natronlauge spaltet sich das Methylendiacetamid nach folgender Gleichung:

$$CH_2(NHCOCH_3)_2 + 3H_2O = CH_2O + 2NH_3 + 2CH_3 . CO_2H.$$

Die Essigsäure wurde in der Form ihres Aethylesters nachgewiesen, der Formaldehyd durch Behandlung der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff in den Trithioformaldehyd übergeführt, das Ammoniak endlich durch eine Analyse seines Platinchloriddoppelsalzes identificirt.

Ber. für $(NH_4)_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 43.88	43.56 pCt.

Es ist bisher nicht gelungen, durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf die Diacetylverbindung zu einer Anhydrobase,



$C . CH_3$, zu gelangen, wie A. W. von Hofmann [2]) es mit dem Diacetyläthylendiamin zur Ausführung gebracht hat. Zwar

[1]) Diese Berichte XXI, 2333. [2]) Diese Berichte XXI, 2334.

wurde die Abspaltung von Essigsäure constatirt, jedoch erwies sich das krystallinische Reactionsproduct als fast ausschliesslich aus Salmiak bestehend.

Die bei den verschiedenen Operationen in dem vorgelegten U-Rohr gesammelte Flüssigkeit wurde mit festem Chlorcalcium behandelt; es zeigte sich, dass dieselbe nicht unerhebliche Mengen von Wasser enthielt. Da sowohl Trithioformaldehyd wie Quecksilberacetamid für die Versuche scharf getrocknet waren, so konnte dieses Wasser nur von einer zweiten Reaction herrühren, welche sich neben der oben beschriebenen abspielte. Hierfür sprach auch die mässige Ausbeute, in welcher das Methylendiacetamid erhalten wurde. Das von dem Wasser getrennte Liquidum, welches deutlich den Geruch nach Formaldehyd erkennen liess und auch beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel erzeugte, wurde der Destillation unterworfen. Es ging zwischen 80 und 82° über und wurde durch seinen Siedepunkt sowie durch die pfirsichblütfarbige Flamme, mit der sein Dampf brannte, als Acetonitril, CH_3CN, erkannt. Ausserdem lieferte es beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure Essigsäure und Ammoniak, durch die Einwirkung von metallischem Natrium das bei 180° schmelzende Kyanmethin neben Cyannatrium.

Demnach zerlegt sich beim Erhitzen von Trithioformaldehyd mit Quecksilberacetamid ein Theil des gebildeten Methylendiacetamids in statu nascendi in Formaldehyd, Wasser und Acetonitril:

$$CH_2(NHCOCH_3)_2 = CH_2O + H_2O + 2\,CH_3CN.$$

Erhitzt man das Methylendiacetamid für sich im Siedekölbchen, so geht dasselbe unter theilweiser Verkohlung bei 288° (uncorr.) über.

Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Methylendiacetamid.

Wenn man Methylendiacetamid (5 Mol.) und Phosphorpentasulfid (2 Mol.) mit einander mischt und nach Hinzufügung von Benzol die Mischung ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung im Sieden erhält, so tritt Umsetzung ein. Die von harzigen Producten abgegossene Benzollösung hinterlässt beim Verdunsten einen tief gelbgefärbten krystallinischen Rückstand; derselbe wurde zunächst mehrfach mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, um mechanisch beigemengten Schwefel zu entfernen, und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die neue Verbindung, welche sich durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, bildet spiessförmige gelblich weisse geruchlose Nadeln vom Schmelzpunkt 145—146°. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten fast quantitativ erhalten wird, ist ferner löslich in Alkohol, Aether und Chloroform,

schwerer in Benzol. Von kalter Natronlauge wird sie aufgenommen, durch Zusatz von Salzsäure aus der alkalischen Lösung unverändert gefällt.

Wie aus den Analysen hervorging, war durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel das

Methylendithioacetamid, $CH_2(NHCSCH_3)_2$

entstanden.

	Ber. für $C_5H_{10}N_2S_2$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	37.04	37.69	37.62	—	—	pCt.
H	6.17	6.53	6.47	—	—	»
N	17.28	—	—	17.63	—	»
S	39.50	—	—	—	39.84	»

Die etwas zu hoch gefundenen Kohlenstoff- und Schwefelzahlen rühren jedenfalls davon her, dass es überaus schwierig ist, den aus dem Phosphorpentasulfid stammenden freien Schwefel vollständig zu entfernen.

Die wässerige Lösung der Substanz giebt mit Quecksilberchlorid einen gelben amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird und dann aus Schwefelqueckeilber besteht. Quecksilberoxyd nimmt zwar den Schwefel vollständig heraus, jedoch wurde nicht Methylendiacetamid, sondern Acetamid gebildet. Alkalien und Säuren bewirken, wie auch nicht anders erwartet wurde, beim Kochen die völlige Zerlegung in Formaldehyd, Essigsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Auch alkoholische Salzsäure wirkte schon bei gewöhnlicher Temperatur in derselben Weise.

Jodmethyl, auf die Lösung des Methylendithioacetamids in Chloroform einwirkend, reagirt unter Ausscheidung eines festen Körpers, der jedoch, in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, durch Wasser, Alkohol, Eisessig unter Entwicklung eines penetranten merkaptanartigen Geruchs zersetzt wird und daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte. Analysen des direct ausgeschiedenen Productes führten nicht zu der Aufstellung einer Formel.

Einwirkung von Quecksilberbenzamid auf Trithioformaldehyd.

Die bei der Wechselwirkung zwischen Quecksilberacetamid und Trithioformaldehyd erhaltenen Resultate legten den Wunsch nahe, diese Reaction in einer anderen Reihe zu bestätigen. Zu dem Ende wurde nach den Angaben von Dessaignes [1]) Benzamidqueckeilber

[1]) Ann. Chem. Pharm. 82, 234.

$(C_6H_5CONH)_2Hg$ dargestellt und in derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Trithioformaldehyd im Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 200° tritt eine heftige Reaction ein. Das schwarze Product zeigte intensiv den bittermandelölartigen Geruch nach Benzonitril; letzteres wird jedoch nur in sehr geringer Menge gebildet. Die durch Auskochen mit Alkohol und Filtriren vom Schwefelquecksilber befreite Lösung wurde durch Thierkohle entfärbt. Aus der Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten weisse weiche Nadeln aus, welche bei 219° schmolzen und durch eine Stickstoffbestimmung (gefunden N 11.47 pCt., berechnet 11.03 pCt.) als

Methylendibenzamid, $CH_2(NHCOC_6H_5)_2$

erkannt wurden. Die Reaction hatte sich demnach in der durch die Gleichung:

$$(CH_2S)_3 + 3(C_6H_5CONH)_2Hg = 3HgS + 3CH_2(NHCOC_6H_5)_2$$

angedeuteten Weise vollzogen. Die verschiedenen Methoden, nach denen diese Verbindung bisher gewonnen wurde, sind im Eingange dieser Mittheilung angegeben. Zur weiteren Charakterisirung wurde die Substanz durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure in Formaldehyd, Ammoniak und Benzoësäure gespalten.

Beide Verbindungen, das Methylendiacetamid und das Methylendibenzamid, entstehen noch auf einem anderen Wege. Eine Beobachtung von Nencki[1]), welcher durch Condensation von Acetaldehyd und Benzamid unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur das Aethylidendibenzamid $CH_3CH(NHCOC_6H_5)_2$ erhalten hatte, veranlasste mich, auch nach dieser Richtung hin einige Versuche anzustellen, welche von Erfolg begleitet waren.

Wenn man die wässrige Lösung des Formaldehyds mit einer wässrigen Lösung von Acetamid und einigen Tropfen Salzsäure vermischt und die Flüssigkeit wiederholt durchschüttelt, so ist schon nach mehreren Stunden die Bildung von Methylendiacetamid nachzuweisen. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CH_2O + 2CH_3CONH_2 = CH_2(NHCOCH_3)_2 + H_2O.$$

Dieselbe geht nicht quantitativ vor sich; selbst nach vierzehntägigem Stehen der Flüssigkeit waren noch Formaldehyd und Acetamid in derselben unverändert vorhanden. Gewöhnlich wurde so verfahren, dass man die Flüssigkeit nach dreitägiger Einwirkung auf dem Wasserbade eindampfte. Unter Entwicklung von Formaldehyd erhält man eine blendend weisse Krystallmasse, ein Gemenge von Acetamid und der neuen Verbindung; durch mehrmaliges Umkrystallisiren

[1]) Diese Berichte VII, 159.

aus Alkohol gewinnt man das Methylendiacetamid im Zustande völliger Reinheit. Es wurde durch den Schmelzpunkt 196° sowie durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

Ber. für $C_5H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 21.53	21.61 pCt.

Benzamid wirkt in wässriger Lösung auf Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure nicht ein. Arbeitet man jedoch in alkoholischer Lösung, so gelingt es auch auf diesem Wege das Methylendibenzamid mit allen seinen Eigenschaften zu gewinnen.

45. C. U. Eckart: Berichtigung.

(Eingegangen am 25. Januar.)

In meiner Arbeit »Ueber deutsches und türkisches Rosenöl« (diese Berichte XXIV, 4209) ist durch ein Versehen für das Dipenten die ältere Formel aufgenommen worden, während dieser Körper nach den neuesten Untersuchungen von Wallach die traubensäureartige Verbindung von Rechts- und Linkslimonen darstellt. Man hat daher anzunehmen, dass bei der Abspaltung von Wasser aus dem Rhodinol gleichzeitig beide active Modificationen des Limonens entstehen und sich dann zu dem racemischen Dipenten vereinigen.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Februar 1892, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 8. Februar 1892.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das auswärtige ordentliche Mitglied der Gesellschaft, Hrn. Dr. C. Eberhardt aus Crefeld.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Bülow, Carl, Rostock;
Hollis, F. S., Boston, Mass.;
Braunschweig, R., Stern, A., Friedmann, A., Heidelberg;
Sherman, P. L. jun., München;
Zuco, Prof. Dr. F. M., Genova;
Thiele, E., München;
Dzierszgowski, Dr. Simon von, Hahn, Dr. Martin, Blachstein, Dr. Arthur, Reckowski, Dr. L. von, St. Petersburg;
Pentschuck, M., Feurer, Julius, Vos, François de, Brounert, Emil, Langworthy, C. F., Strassburg i./E.;
Provine, J. M., Göttingen;
Surawicz, S., Luchmann, Arthur, Berlin;
Baruch, Josef, Charlottenburg;
Heller, H., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Holzach, P., Basel, Gesellschaft für chem. Industrie (durch R. Gnehm und J. Schmidt);
Myer, H., Irringstr. 19, Cornelison, R. W., Boyeston Hall, Cambridge, Mass., (durch H. B. Bill und C. Loring Jakson);

Henrich, F., Prof. am Realgymnasium Wiesbaden (durch Eug. Bergmann und Th. W. Fresenius);
Maxwell, W., Chemiker im Departement of Agricultur Washington (durch E. Schulze und E. Grete);
Süvern, Karl, Jägerplatz 15, Halle a. S. (durch J. Volhard und H. Erdmann);
Sturm, J., Realschullehrer, Nassestrasse 4, Bonn (durch R. Anschütz und J. Bredt);
Vahlen, Dr., Physik.-Inst., Strassburg i. E. (durch Hoppe-Seyler und A. W. Thierfelder);
Szymansky, Dr. St., Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule,
Behagel, Wilhelm, Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule,
} Karlsruhe (durch P. Friedlaender und C. Engler);
Rothenburg, von, stud. chem., Chem. Inst., Kiel (durch Th. Curtius und L. Rügheimer);
Wischewiansky, S.,
Rosenstein, Wladimir, stud. chem.
Bachrach, Gregor, cand. chem.
} Pharmakol. Institut Berlin (durch M. Freund und L. Spiegel);
Michaelis, stud. chem., Zürich (durch C. Schall und V. Merz);
Friedlaender, Fritz, Unter den Linden 2, Berlin (durch G. Kraemer und A. Pinner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

685. Ostwald, Wilhelm. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. I. Band. Stöchiometrie. 2. Aufl. Leipzig 1891.
686. Korschelt, Otto. Die Nutzbarmachung der lebendigen Kraft des Aethers in der Heilkunde, der Landwirthschaft und der Technik. Berlin 1892.
687. Meyer, Victor. Aus Natur und Wissenschaft. Wanderblätter und Skizzen. Heidelberg 1892.
432. **ДОБРЕВЪ, Н. КРАТКО РЖКОВОДСТВО ПО КАЧЕСТВЕНАТА ХИМИЧЕСКА АНАЛИЗА. СОФИЯ** 1891.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

46. Franz Feist: Ueber neue Synthesen mittelst Dehydracetsäure.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die so vielseitige Anwendbarkeit des Acetessigesters zu Synthesen von Körpern der verschiedensten Verbindungskategorien, die demgemäss durch denselben genetisch verknüpft werden, spiegelt sich auch in dem Verhalten eines seiner Condensationsproducte, der Dehydracetsäure, wieder. Selbst ein Derivat des Pyronons[1]), lässt sie sich leicht in solche des Pyridons, des Pyrons, in Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten u. s. w.[2]) überführen. Der Wunsch, die Zahl derartiger Uebergänge zu vermehren, sowie gleichzeitig womöglich neue Stützen für meine Ansicht über die Constitution der Dehydracetsäure — worauf ich in der dritten Abhandlung ausführlicher zurückkomme — zu finden, gab Anlass zu den nachstehend beschriebenen Untersuchungen, deren hauptsächliche Resultate ich mir dem experimentellen Theil voranzustellen erlaube.

Durch eine Kette bei mässiger Temperatur verlaufender Reactionen gelang es, die Dehydracetsäure in Verbindungen überzuführen, die mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit als Derivate des Diketohexamethylens[3]) zu betrachten sind.

Zunächst wurde die Dehydracetsäure in die bereits von Oppenheim und Precht[4]), dann von Perkin[5]) näher beschriebene Bromdehydracetsäure, $C_8H_7BrO_4$, dann diese mittelst stärksten alko-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 253.

[2]) siehe genauer in der 3. Abhandlung, S. 344.

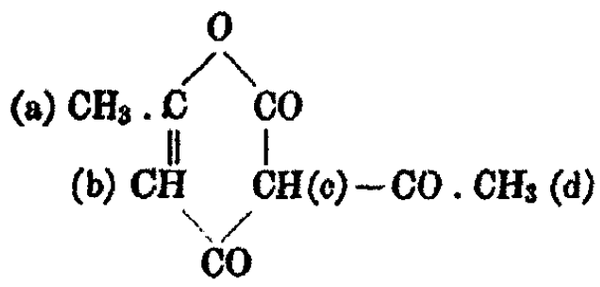
[3]) Die Formulirung dieser Verbindungen als Diketohexamethylenderivate ist, wie man sich leicht überzeugen kann, die naheliegendste und einfachste. Mit apodiktischer Gewissheit sind diese Formeln jedoch noch nicht zu geben, da die relative Beständigkeit der Säuren in freier Form immerhin mit dem Verhalten der bekannten Succinylobernsteinsäurederivate contrastirt. Der Einfluss der Acetylgruppen ist jedoch auch nicht zu vernachlässigen. Ich werde nicht säumen, diese Formeln aufzugeben, sowie rationellere dafür geboten werden können.

[4]) Diese Berichte IX, 1100.

[5]) Chem. Soc. 51, 493.

holischen Kalis in die Perkin'sche Oxydehydracetsäure, $C_8H_8O_5$, umgewandelt, die zum Gegenstand eingehenderen Studiums gemacht wurde. Es handelte sich namentlich darum, ob auch diese Verbindung noch ein wahres Pyrononderivat sei und ob sie in diesem Falle mit Säuren in ein Pyronderivat übergehe, welches dann sehr möglicherweise der Komen-Mekonsäurereihe angehört haben würde.

Von vornherein musste es indessen unwahrscheinlich sein, dass eine Verbindung, welche wie die Oxydehydracetsäure mit Hülfe starken Alkalis sich bildet, einen Pyrononring oder auch einen Pyronring enthält, denn diese beiden Complexe sind Alkalien gegenüber bekanntlich sehr unbeständig. Alles deutet vielmehr darauf hin, dass eine wahre Carbonsäure, nicht mehr ein Lacton vorlag. In der That bieten sich für die Constitution der Oxysäure eine ganze Reihe anderer Möglichkeiten dar. Um sich ein Bild hiervon zu machen, sei zunächst darauf hingewiesen, dass bei der Bildung der Bromdehydracetsäure das Bromatom an vier verschiedene — mit a, b, c, d bezeichnete — Kohlenstoffatome der Dehydracetsäure treten kann:



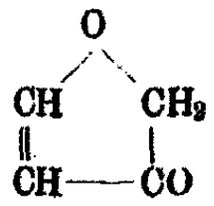
Die Bromsäure, als leicht zersetzliche Verbindung, charakterisirt sich noch ganz als Lacton. Wirkt nun Kali auf sie ein, so wird dies sowohl das Brom durch die Hydroxylgruppe ersetzen, als auch die Lactonbindung im ersten Stadium der Reaction aufsprengen unter Bildung einer Oxycarbonsäure. Man gelangt demnach zu den vier sog. »offenen Formen« für die Oxysäure:

$OH.CH_2 . CO . CH_2 . CO . CH{<}^{COOH}_{COCH_3}$
$CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH{<}^{COOH}_{CO.CH_2OH}$
} Brom resp. OH in γ-Stellung wie im Bromacetessigester

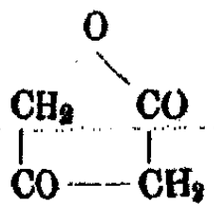
$CH_3 . CO . CHOH . CO . CH{<}^{COOH}_{COCH_3}$
$CH_3 . CO . CH_2 . CO . C(OH){<}^{COOH}_{COCH_3}$
} Br in α-Stellung.

Durch den Neueintritt des fünften Sauerstoffatoms in die ohnehin so sauerstoffreiche Kette ist nun aber die Möglichkeit der Wasserabspaltung — die nun zu $C_8H_8O_5$ führt — ausserordentlich vervielfacht worden. Aus jeder der vier obigen Formeln können derart

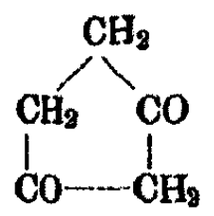
entstehen: — abgesehen von Oxypyrononderivaten und von Pyroncarbonsäuren — 1) Ketofurfuranderivate, abgeleitet vom Ringe



oder dessen völlig hydrirter Form; 2) Diketofurfuranderivate, welchen der Complex



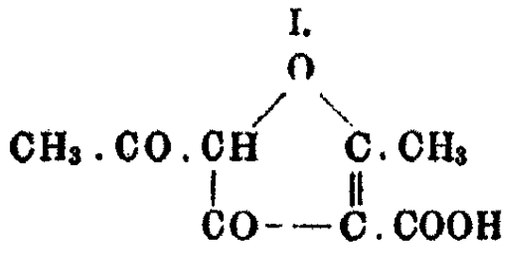
zu Grunde liegt, die also als γ-Lactone anzusehen sind; 3) Diketopentamethylencarbonsäureverbindungen von der Grundform:



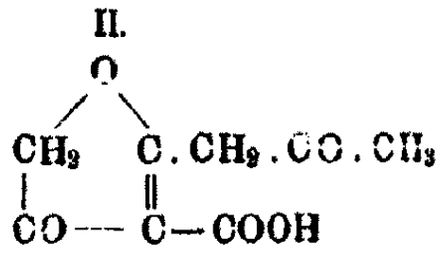
Die Aufführung der einzelnen Möglichkeiten würde hier zu weit führen. Die Zahl derselben verringert sich nun, da sich durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ergeben hat, dass Oxydehydracetsäure eine Monocarbonsäure ist, also in der That keine einfache hydroxylirte Dehydracetsäure (Oxymethylacetopyronon). Alle Formeln ohne Carboxyl, daher auch alle, welche Lactonbindung enthalten, sind folglich auszuschliessen und demnach steht auch fest, dass die Säure einen Fünfring enthält.

Ferner aber ergiebt sich aus dem gleich zu besprechenden Verhalten der Oxysäure gegen Salzsäure, dass dieser Fünfring leicht sprengbar ist und dass zwei Moleküle der so gebildeten offnen Kette sich unter Wiederabspaltung des Wassers zu Diketohexamethylenderivaten zusammenfügen. In der That wächst die Spaltbarkeit der Fünfringe, je mehr sie hydrirt und ketonisirt sind. Die Ketopentamethylene spalten sich jedoch stets zwischen der CH_2-Gruppe und Carbonyl, wodurch aber in unserem Falle Verbindungen entständen, deren Formeln den Verlauf der Reaction der Oxydehydracetsäure mit Salzsäure nicht erklären könnten. Demnach bleiben nur die Ketofurfuranformeln für die Oxysäure übrig, die sich auf folgende drei beschränken:

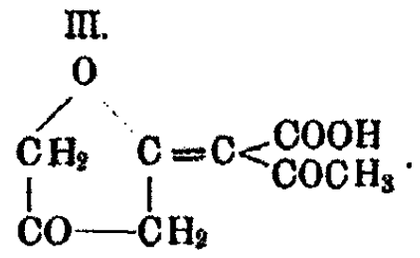
I.



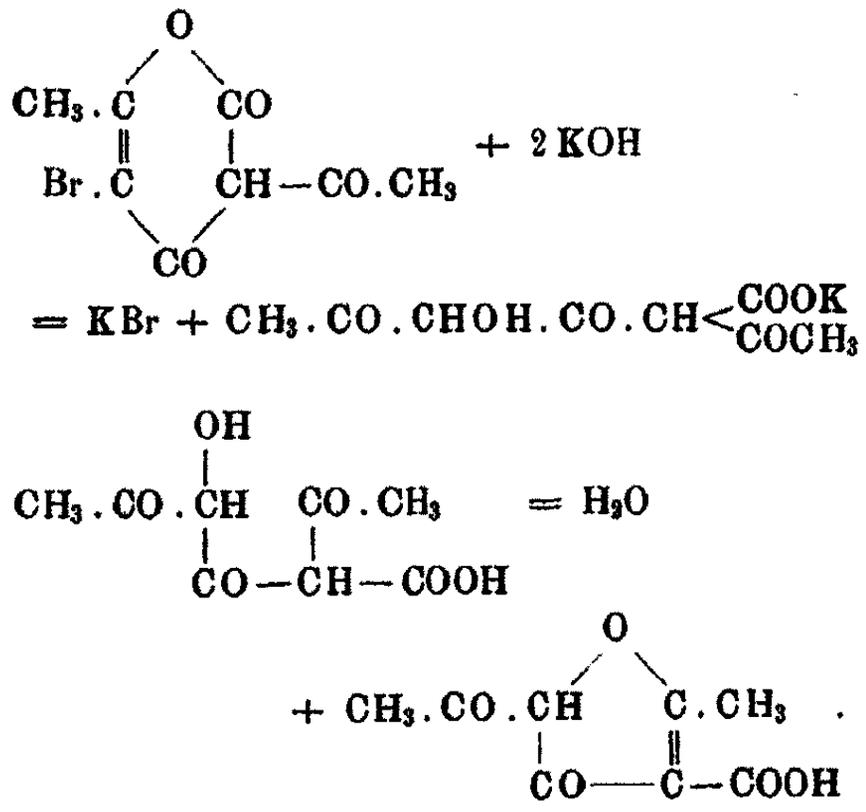
II.



III.



Eine engere Wahl zwischen diesen drei Formeln liess sich an der Hand der Reactionen der Oxydehydracetsäure nicht treffen. Ich werde im Folgenden die Formel I benutzen, ohne deshalb die beiden andern, namentlich Formel II, für ungenügend zu halten. Die Formel I, wonach Oxydehydracetsäure eine Methylacetoketodihydrofurfurancarbonsäure wäre, entwickelt sich aus der Bromdehydracetsäure auf folgende Weise:



Sehr interessant war nun das bereits erwähnte Verhalten der Oxydehydracetsäure gegen concentrirte Salzsäure, indem sie bei ganz gelinder Temperatur unter Abspaltung von Essigsäure in ein Gemisch dreier schwefelgelber Verbindungen von bedeutend höherem Moleculargewicht übergeht. Die in vorwiegender Menge gebildete Verbindung hat das Moleculargewicht 284 und die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_8$;

nächstdem folgt in weit geringerer Quantität ein Körper $C_{10}H_{10}O_7$ und als letzter die Verbindung $C_{10}H_8O_6$, deren Bildung indess beim Arbeiten bei nicht über 50° umgangen werden kann.

Eine einfache Ueberlegung zeigt den Zusammenhang aller dieser Verbindungen: aus zwei Molekülen Oxydehydracetsäure ist durch Abspaltung zweier Acetylgruppen und Zusammenschluss der Reste die Verbindung $C_{12}H_{12}O_8$ entstanden, gemäss der Gleichung:

$$2\,C_8H_8O_5 + 2\,H_2O = 2\,CH_3.COOH + C_{12}H_{12}O_8.$$

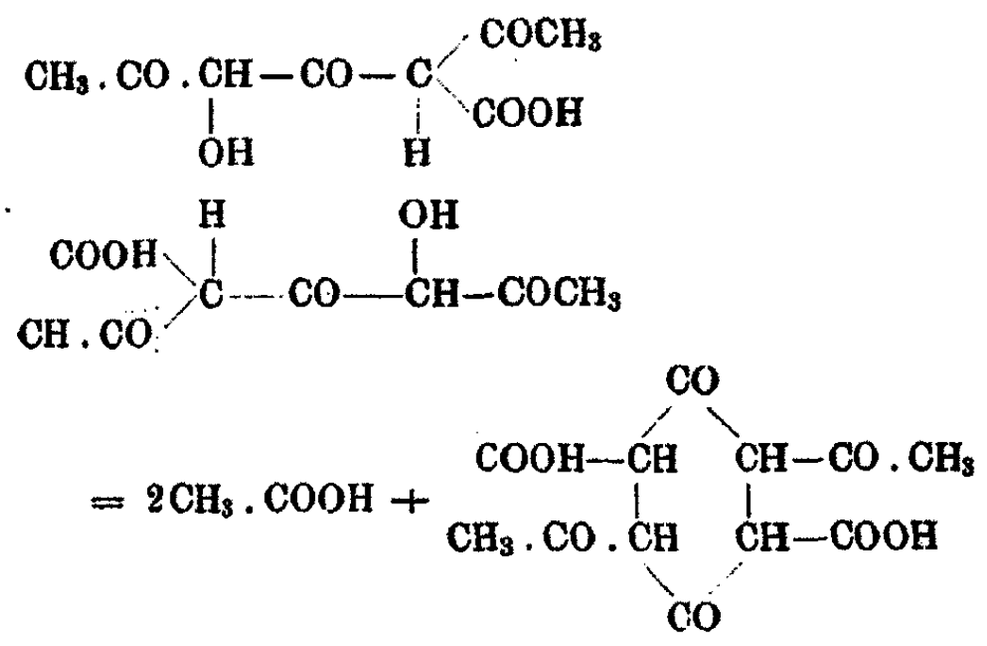
Ein kleiner Theil dieses Körpers verliert durch die Wirkung der Salzsäure einen weiteren Essigsäurerest:

$$C_{12}H_{12}O_8 + H_2O = CH_3.COOH + C_{10}H_{10}O_7$$

und schliesslich kann die so entstandene Verbindung $C_{10}H_{10}O_7$ durch Verlust von einem Molekül Wasser in das dritte Product übergehen:

$$C_{10}H_{10}O_7 = H_2O + C_{10}H_8O_6.$$

Der Chemismus der Reactionen geht aus folgendem Schema hervor. Zwei Moleküle Oxysäure, die ich der Einfachheit wegen gleich in offener Form schreibe (also $+ H_2O$), condensiren sich unter Wiederabspaltung der angefügten Wassermoleküle und zweier Acetylgruppen[1]) in Form von Essigsäure:



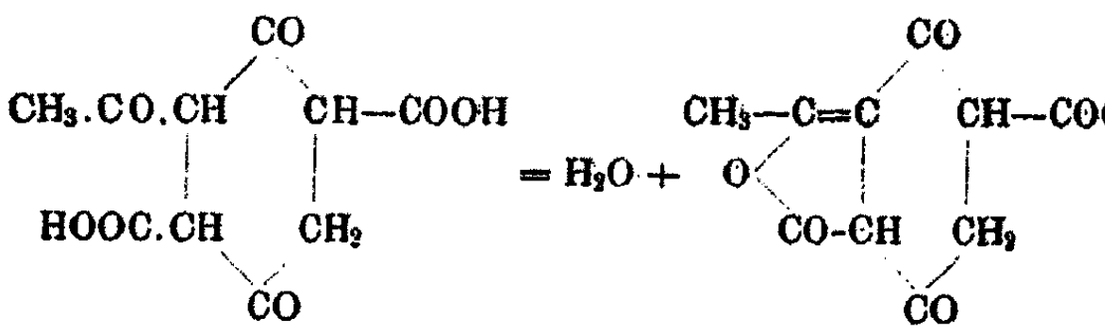
Demnach wäre $C_8H_{12}H_6$ = Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure[2]).

---

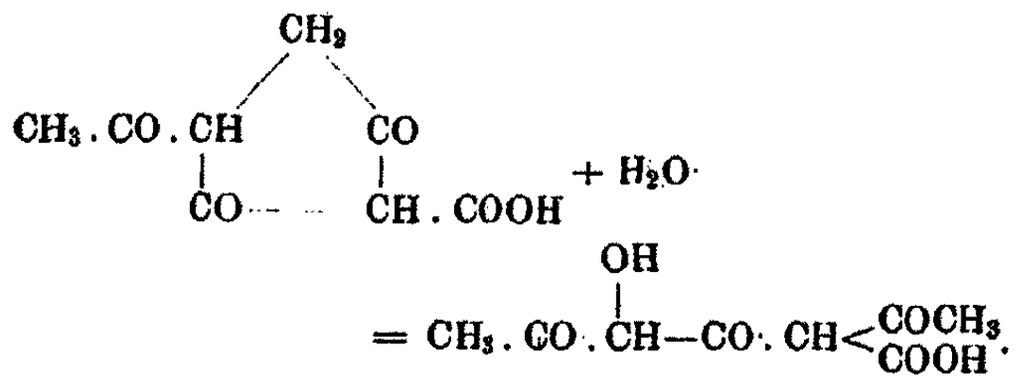
[1]) Es können sich natürlich auch zwei andere als die im Schema gewählten Acetylgruppen abspalten.

[2]) Die weitere Untersuchung der Verbindung muss ergeben, ob sie als echtes Diketohexamethylen — oder als Dioxydihydrobenzolderivat anzusehen ist. Der gewählte Name soll hierin keine Entscheidung treffen.

Der Verlust eines weiteren (beliebigen) Essigsäurerestes führt in leicht ersichtlicher Weise zur Verbindung $C_{10}H_{10}O_7$, d. i. der Monoacetverbindung, und diese spaltet ein Molekül Wasser unter Schliessung eines neuen Lactonfünfringes ab und liefert so den höchstschmelzenden Körper $C_{10}H_8O_6$.



Auf genau dieselben Formeln gelangt man ausgehend von den beiden anderen möglichen Oxydehydracetsäureformeln, ebenso unter gewissen Umständen bei Zugrundelegung der Collie'schen Dehydracetsäureformel, von den Pentamethylenformeln der Oxysäure aber nur unter der Annahme, dass die Spaltung des Fünfringes zwischen zwei nicht mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen stattfindet, was jedoch unwahrscheinlich ist:



Die beiden mit dem Kern verbundenen Acetylgruppen der Verbindung $C_{12}H_{12}O_8$ liessen sich nun bis jetzt auf keine Weise ohne weitere Zerstörung des Moleküls abspalten, sodass es nicht gelang, auf bekannte Derivate der Succinylobernsteinsäure zu stossen. Ich bin deshalb damit beschäftigt, die Synthese der Verbindung, vom Acetbernsteinester ausgehend, zu versuchen, andererseits auch, die Spaltung des Körpers mittelst salpetriger Säure[1]) zu studiren.

Experimenteller Theil.

Bromdehydracetsäure, $C_8H_7BrO_4$.

Das Darstellungsverfahren dieser Säure ist im Wesentlichen dasselbe, wie es Perkin[2]) angegeben, geblieben.

---

[1]) Ebert, Ann. Chem. Pharm. 229, 54.
[2]) Chem. Soc. 51, 490.

Eine Vergleichsserie von Versuchen ergab, dass zur Erzielung der vortheilhaftesten Ausbeute auf je 5 g Dehydracetsäure, gelöst in 50 g Chloroform, 35 g Brom — entsprechend 14 Atomen — zugegeben werden. Es werden so 91—92 pCt. der theoretischen Bromdehydracetsäuremenge erhalten. — Beim Arbeiten in grösserem Maassstabe, wobei die ziemlich erheblichen Kosten des Chloroforms und Broms mehr ins Gewicht fallen, genügt es, auf 150 g Dehydracetsäure 900 g Chloroform und 950 g Brom anzuwenden, um 64—65 pCt. der theoretischen Ausbeute zu erzielen. Der von Perkin angegebene geringe Jodzusatz ist unnöthig.

Das in mehrere Kolben vertheilte Reactionsgemenge wird eine Stunde im Wasserbad von 60—50° belassen, wobei viel Bromwasserstoff entweicht. Dann giesst man in flache Schaalen zur Verdunstung. Die zurückbleibenden Krystallkuchen werden abgesaugt und mit wenig Alkohol und dann mit Aether gewaschen. Die Rohsäure hinterbleibt schneeweiss, hält aber selbst nach langem Verweilen an der Luft oder im Vacuum eine die Augen aufs Aeusserste reizende Verunreinigung fest, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol in den Mutterlaugen bleibt und diese Beschäftigung zu einer recht unangenehmen macht. Sämmtliche Laugen werden schliesslich noch mit Aether extrahirt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt sich ferner stets ein gewisser Theil der Säure, solange sie nicht rein ist; es ist deshalb das Arbeiten mit Methylalkohol bedeutend vorzuziehen, da dabei die Temperatur in niedereren Grenzen bleibt.

Ganz rein erhält man die Säure auch durch Sublimiren, wobei indess ein Theil verkohlt. Sie bildet dann voluminöse diamantglänzende Blätter, welche bei 136—137° schmelzen, wie bereits Perkin angiebt, der indessen von der Sublimationsfähigkeit der Säure nichts erwähnt.

Das Bromatom der Säure lässt sich nicht grade leicht und glatt substituiren. Weder mit alkoholischer noch wässriger Cyankaliumlösung reagirt sie. Mit der 4—5fachen Gewichtsmenge Cyanquecksilber und Alkohol am Rückflusskühler gekocht, reagirt sie indessen unter schneller Dunkelfärbung. Nach ca. 20 Stunden wurde in Wasser gegossen, wobei sich die unzersetzte Bromsäure abschied. Das Filtrat, mittelst kohlensaurem Kalk von freier Bromwasserstoffsäure, sodann mittelst Schwefelwasserstoff von Quecksilber und durch einen Luftstrom von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, lässt beim Ansäuern einen weissen pulvrigen Stoff mittelst Aether extrahiren, der sich durch seinen Schmelzpunkt und sein übriges Verhalten als Oxydehydracetsäure, $C_8H_8O_5$, von welcher sogleich eingehender die Rede sein wird, zu erkennen giebt. Die Ausbeute daran beträgt, nach Abrechnung der widergewonnenen Bromdehydracetsäure, 15—20 pCt., steht also der, mit der im folgenden Abschnitt behandelten Methode erzielten Ausbeute bedeutend nach.

Die Reaction, welche von der Dehydracetsäure zum Dimethylpyron geführt hatte, lässt sich mit Bromdehydracetsäure nicht durchführen. Erwärmt man sie mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure (gleiche Theile concentrirte und verdünnte Säure) so tritt bei 70° Gelbfärbung, bei 100° Lösung ein; bei 110° wird Kohlensäure entwickelt und ein Theil der Substanz völlig zersetzt. Dies erfolgt auch bei dreistündigem Erhitzen mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure im Rohr auf 115°. Es wurde deshalb schliesslich noch versucht, die gebromte Säure (1 g) mit Wasser (20 g) und einigen Tropfen Schwefelsäure durch Erhitzen im Rohr auf 160° zu verändern, indess enthielt das, sich mit Druck öffnende Rohr nur reichliche Mengen Harz neben gelber Flüssigkeit, die an Aether auch lediglich derartiges, zu weiterer Untersuchung nicht verlockendes Product abgab. Es ist also auf diese Weise nicht zu entscheiden, ob Bromdehydracetsäure noch ein ächtes Pyrononderivat ist. Leider scheiterte auch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an der Unlöslichkeit der Säure in Wasser.

Um die Bromdehydracetsäure in sogenannte

Oxydehydracetsäure, $C_8H_8O_5$,

zu verwandeln, liess Perkin sie 14 Tage in Berührung mit concentrirter alkoholischer Kalilauge bei 30—50° und erhielt dabei immer noch unveränderte Bromsäure zurück neben Oxydehydracetsäure. — Es wurden viele Versuche gemacht, auf anderem Wege zu dieser Verbindung zu gelangen, indessen stets mit negativen oder mindestens geringerem Erfolg (vgl. Seite 321). Nur die Dauer der Reaction lässt sich abkürzen, indem man in ein Kölbchen zu 4 g fein gepulvertem, trocknem Kali, das mit etwas absolutem Alkohol übergossen ist, nicht mehr als 2 g gepulverte Bromdehydracetsäure zusetzt und rasch mischt. Die Masse darf dabei keine tiefviolette, sondern blos rosa Farbe annehmen. Die lose verkorkten Kölbchen überlässt man an einem warmen Ort sich selbst; nach fünf bis acht Tagen ist schon der grösste Theil der Oxysäure gebildet. Nimmt man zu grosse Portionen in einem Gefäss (ich habe nicht über 5 g Bromsäure auf einmal angewandt) so sinkt die Ausbeute sehr beträchtlich, da die Agentien nicht innig gemischt bleiben. Auch die Anwendung höherer Temperaturen (z. B. Wasserbad) ist auszuschliessen.

Das nach der empfohlenen Art erzielte feste Reactionsgemisch wird in Wasser gelöst, filtrirt und mit der auf das angewandte Kali berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt. Fast die ganze Menge der Oxysäure fällt dann nebst vielem Kaliumsulfat aus; wird dagegen zu viel Säure zugegeben, so löst sich dementsprechend Oxysäure auf. Der abfiltrirte Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von Salzen gänzlich befreit und das rückständige fast weisse feine Pulver

auf Bromgehalt geprüft. Oft ist es frei davon und braucht dann blos einigemale aus Alkohol umkrystallisirt zu werden, um die von Perkin angegebenen Eigenschaften der reinen Oxydehydracetsäure aufzuweisen. Ist dagegen noch Bromdehydracetsäure beigemengt, so muss diese nach dem Trocknen des Gemisches erst durch Chloroform herausgelöst werden.

In dem Filtrat der Rohsäure ist nur wenig Oxy- neben einer nicht bedeutenden Quantität Bromsäure enthalten.

Die Ausbeuten stiegen bis zu 75 pCt. der Theorie.

In Bezug auf die Eigenschaften der Säure habe ich Perkin's Angaben wenig hinzuzufügen: sie ist ein farbloses Pulver, sehr schwerlöslich in heissem Wasser, Chloroform und Benzol, leichter löslich in Aether und besonders in heissem Alkohol. Diese Lösung giebt selbst bei starker wässriger Verdünnung mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung. Die Säure zersetzt sich bei 253—255° unter Schwärzung und Gasentwicklung.

Die elektrische Leitfähigkeit der Oxydehydracetsäure war Hr. Dr. Barth so freundlich, zu bestimmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Er giebt darüber an:

»Die Leitfähigkeit der Oxydehydracetsäure ergab folgende Zahlen:

v	μ	μ	Mittel	K
512	210.1	—	210.1	0.00159
700	225.1	223.9	224.5	0.00154
1024	245.8	—	245.8	0.00144
1400	259.4	262.3	260.8	0.00147
2800	292.3	290.1	291.2	0.00122

$K = 0.159$ $\mu\infty = 360.$

Die Konstante nimmt langsam ab. Der Anfangswerth 0.159 ist der wahrscheinlichste. Die Oxydehydracetsäure ist eine ziemlich starke Säure. Es ist offenbar, dass sie, im Gegensatz zur Dehydracetsäure, mindestens ein Carboxyl enthält. Sie lässt sich titriren und zwar giebt sie mit Methylorange und Natron den Farbenumschlag bei Zusatz eines Aequivalents, fungirt also als einbasische Säure. Hingegen tritt mit Phenolphtaleïn die Röthung erst auf Zusatz von nicht ganz zwei Aequivalenten Natron ein. Die Säure lässt sich also nicht fertig titriren, was man, wenn sie wirklich zwei Carboxyle enthielte, bei einer Säure von der gefundenen Stärke indessen erwarten müsste. Es ist daher gerechtfertigt, sie als eine einbasische Carbonsäure anzusprechen, die neben dem Carboxylwasserstoff noch ein zweites der Dissociation nicht fähiges, aber durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthält, entweder ein Hydroxyl-, oder ein zwischen Carbonylgruppen stehendes Methylenwasserstoffatom.

Die Leitfähigkeit des einbasischen Natriumsalzes bestätigt das Vorhandensein nur eines dissociirenden Wasserstoffatoms.

v	μ [1]	μ [2]	M.
32	63.9	63.4	63.4
64	66.1	66.0	66.1
128	68.1	67.8	68.0
256	70.6	70.4	70.5
512	72.9	72.3	72.6
1024	74.6	74.2	74.3

$\Delta = 10.9$.

Die Werthe reihen sich der für neutrale Salze ermittelten Grössenordnung ein. Die Zunahme Δ der Leitfähigkeit von $v_{32}-v_{1024}$ beträgt 10.9, hat also vollständig den Werth einbasischer neutraler Salze«.

Aus bereits erörterten Gründen war die Frage nach dem Moleculargewicht der Oxysäure von Interesse geworden. Dasselbe wurde, nach mehreren vergeblichen Versuchen mit andern Lösungsmitteln, in Phenol nach der Gefriermethode mit dem verbesserten Beckmann'schen Apparat ermittelt. Constante 70.

Substanz	pro 100 g Phenol	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0.1859	1.147	0.402°	199.71
0.3798	2.344	0.857°	191.38

Mittel = 195.54

Berechnet 184.

Zur besseren Charakterisirung der Oxysäure wurden noch das Natrium- und das Baryumsalz dargestellt. Ein hellgelbes amorphes Silbersalz, $C_8H_6O_5Ag_2$, hatte schon Perkin [3]) beschrieben und analysirt:

(Gefunden Ag 53.41 pCt.; berechnet 54.27 pCt.).

Das Natriumsalz, dessen Leitfähigkeit bestimmt wurde, ist ein krystallinisches Pulver. Es ist einbasisch und enthält ein Molekül Wasser.

Ber. für $C_8H_7O_5Na + H_2O$	Gefunden
H_2O 8.00	8.55 pCt.
Na 10.27	10.67 »

Das Baryumsalz, durch Kochen der Oxysäure mit überschüssigem reinem krystallisirten Barythydrat bereitet und schnell abgesaugt, erwies sich kohlensäurefrei und stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar. Beim Ansäuern liefert es reine Oxysäure zurück. Es enthät 5 Moleküle Wasser, die bei 105° entweichen.

---

[1]) Direct aus Säure und Natronlauge bereitete Lösung.

[2]) Aus dem festen Salz bereitete Lösung.

[3]) Diese Berichte XVII, 1522.

	Berechnet auf $C_8H_8O_5Ba$	desgl. $+ 5H_2O$	Gefunden wasserfrei	wasserhaltig
Ba	42.94	33.49	43.30	33.43 pCl.
$5H_2O$	—	22.00	—	22.81 »

Es zeigt sich also auch hieraus, dass Oxydehydracetsäure gegen Metalle zweibasisch sein kann.

Verhalten gegen Basen.

Phenylhydrazinverbindung. Mit essigsaurem Phenylhydrazin reagirt die Oxysäure nicht. Mit der freien Base im geringen Ueberschuss dagegen ganz gelinde angewärmt, reagirt sie heftig unter Gasentwicklung, die ganze Masse wird allmählich fest. Durch Waschen mit verdünnter Salzsäure vom Ueberschuss der Base befreit, präsentirt sich das Product als hellgelber krystallinischer Körper, der leider nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann und daher direct zur Analyse zu bringen ist. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig, ebenso auch in Alkali, ohne dabei Phenylhydrazin freizumachen. Schnell erhitzt, schmilzt sie bei 105° unter Gasentwicklung. Es ergiebt sich, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin in ein Oxydehydracetsäuremolekül eingetreten und drei Moleküle Wasser ausgetreten sind.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_3$.		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
N	16.18	16.64	16.83	16.11	—	pCt.
C	69.36	—	—	—	69.7	»
H	5.20	—	—	—	5.97	»

Bei einer Darstellung wurde ein Nebenproduct in geringer Menge erhalten, welches in Aether unlöslich war, jedoch aus Alkohol in rosettenförmigen Aggregaten krystallisirbar war. Es schmolz bei 185° unter plötzlichem Aufschäumen und enthielt 5.61 pCt. Stickstoff (ber. für $2\,C_8H_8O_5 + N_2H_3 . C_6H_5 = 5.88$ pCt. Stickstoff).

Verhalten gegen *o*-Toluylendiamin. Mit dem salzsauren Salz dieser Base liefert die Oxydehydracetsäure in neutraler Lösung einen gelben, in Wasser schwerlöslichen Körper, der bei 147° unter Aufschäumen und Bräunung schmilzt, seinem Stickstoffgehalt nach aber kein Azin sondern ein einfaches Toluylendiaminsalz der Base ist.

Ber. für $C_8H_8O_5 . (CH_3 . C_6H_3(NH_2)_2)$		Gefunden I.	II.	
N	9.15	9.15	9.57	pCt.

Verhalten gegen Ammoniak.

Löst man Oxysäure in concentrirtem wässrigem Ammoniak und lässt im Vacuum zur Trockne dunsten, so hinterbleibt ein sehr leichtlösliches, weisses Ammonsalz, das bei 178° unter Bräunung und

Aufschäumen schmilzt und beim Ansäuern wieder freie Oxydehydracetsäure liefert; dampft man diese mit concentrirtem wässrigem Ammon öfter auf dem Wasserbad ein, so erhält man einen braunen, harzigen, wasserlöslichen, in Aether unlöslichen Rückstand, der beim Ansäuern ebenfalls blos unzersetzte Oxysäure ergiebt. Selbst durch Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschuss auf 160—200° unter Druck lässt sich kein Stickstoff in das Molekül einfügen.

Dies gelingt scheinbar nur durch Schmelzen der Oxysäure mit essigsaurem Ammon, wobei eine geringe Gasentwicklung zu constatiren ist. Beim Lösen der klaren Schmelze in Wasser fällt nichts aus. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird die Masse auf dem Wasserbad möglichst von Essigsäure und Ammonsulfat befreit. Zurück bleibt eine braune Krystallmasse, die nach dem Waschen, Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol bei ca. 20° unter Zersetzung schmelzende weisse Nadeln bildet, die Stickstoff — aber nicht als Ammoniak — enthalten. Mit Eisenchlorid liefern sie bordeaurothe Lösung. Die Menge des Products war sehr gering und reichte nicht zu weiterer Untersuchung.

Alkalische Permanganatlösung zerstört die Oxysäure und liefert, abgesehen von Oxalsäure, kein fassbares Product.

Verhalten gegen Wasser und Säuren.

Oxydehydracetsäure mit Wasser im Rohr eine Stunde auf 100° erhitzt, erleidet keine Veränderung, steigt die Temperatur aber einige Stunden blos auf 120°, so verwandelt sich die Säure in eine braune humusartige Masse, aus der keine gut charakterisirte Verbindung isolirbar ist.

Eine kleine Probe der Oxysäure, mit Wasserdampf destillirt, geht allmählich in Lösung und ein weisser schwerlöslicher, amorpher, neutraler Körper geht über, der sich rasch absetzt und die Eisenchloridreaction der Oxysäure nicht mehr liefert. Die Menge war indessen zu gering. Es war von vornherein anzunehmen, dass die Oxysäure gegen Säuren noch viel subtiler sein würde als gegen Wasser. In der That führt jedes Kochen derselben mit Mineralsäuren oder auch Jodwasserstoff tiefgreifende Zersetzung herbei. Ganz anders, wenn die Temperatur in mässigen Grenzen gehalten wird. Man gelangt dann, am vortheilhaftesten mit Hülfe von concentrirter Salzsäure, zu den in der Einleitung genannten drei gelben Verbindungen.

Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

Die fein gepulverte Oxysäure wird mit concentrirter Salzsäure — (auf 2 g ca. 15 ccm) — in weiten Röhren eingeschlossen. Schon

bei einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bemerkt man eine Gelbfärbung der Masse. Erwärmt man das Rohr nun in einem mit Wasser gefüllten Becherglas allmählich auf 50—56°, so nimmt die Intensität der gelben Farbe stetig zu, das Pulver verwandelt sich in voluminöse Nädelchen, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Man kühlt ab, öffnet das Rohr, wobei kein Druck bemerkbar ist und erhält einerseits eine glänzend gelbe auf dem Filter asbestartig verfilzte Krystallmenge, andrerseits ein gelbes Filtrat. Die feste Masse besteht aus den Verbindungen $C_{10}H_8O_6$ und $C_{12}H_{12}O_8$, letzteres in vorherrschenderer Menge und zwar je mehr, je weniger die Temperatur 50° überschritten hat und je schneller die Operation verlaufen ist. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, worin $C_{10}H_8O_6$ viel schwerer löslich ist, sind die beiden Verbindungen trennbar.

Das gelbe Filtrat giebt an Chloroform eine nicht sehr bedeutende Menge eines ebenfalls gelben, in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslichen Körpers ab, der beim Verdunsten in hübschen Kryställchen hinterbleibt. Es ist dies die Verbindung, $C_{10}H_{10}O_7$. — Ausserdem enthält die wässrige Lösung Essigsäure, welche durch Geruch, Kakodyl- und Essigätherreaction nachgewiesen wurde. Die drei Verbindungen sind leicht zu unterscheiden durch ihre Zersetzungspunkte und ihre Färbungen mit Eisenchlorid.

Am schwersten löslich in Alkohol und Chloroform, fast ganz unlöslich in Wasser und Aether ist die Verbindung $C_{10}H_8O_6$, welche bei 271° unter plötzlichem Aufschäumen bei schnellem Erhitzen schmilzt, nachdem sie sich einige Zeit vorher dunkel gefärbt hat. Der Körper bildet strohgelbe, asbestartig verfilzte Nädelchen. Eine Spur davon mit etwas Alkohol benetzt, giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser schnell in ganz helles Braun übergeht, ja fast farblos wird.

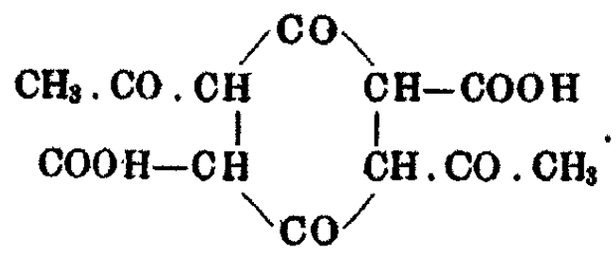
Der reine Körper, $C_{12}H_{12}O_8$, seiner Löslichkeit nach in zweiter Reihe kommend, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, das bei 246° unter starkem Aufschäumen sich zersetzt. Mit Eisenchlorid, wie die vorige Verbindung behandelt, erzeugt er aber eine intensiv dunkel violette Färbung, die selbst bei starker Verdünnung mit Wasser bestehen bleibt und ein sehr empfindliches Reagens auf diese Verbindung abgiebt. Gegen Säuren, ausgenommen Essigsäure, und gegen Alkalien ist diese Färbung nicht beständig.

Die dritte, in Alkohol und Chloroform bedeutend leichter lösliche Verbindung, $C_{10}H_{10}O_7$, bildet kleine, glänzende Kryställchen, färbt sich mit Eisenchlorid genau wie die höchstschmelzende Verbindung, schmilzt aber schon bei 145° unter stürmischer Zersetzung. Sie sublimirt z. Th. unzersetzt in blassgelben, bis zu 3 mm langen Nadeln. Sie entsteht auch aus dem Körper $C_{12}H_{12}O_8$ durch vorsichtiges weiteres Erwärmen mit Salzsäure (vergl. Seite 333).

Alle drei Substanzen lösen sich leicht in Ammoniak und Alkali mit tiefgelber Farbe, ebenso in Soda unter Kohlensäureentwicklung. — Ich gehe nun zur genaueren Einzelbeschreibung derselben über.

I. Die Verbindung: $C_{12}H_{12}O_8$.

(Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure.)



Diese, jedenfalls aus der Oxydehydracetsäure durch Salzsäure primär entstehende Verbindung liess ihrer relativ grössten Ausbeute wegen ein genaueres Studium als die beiden andern Körper zu.

Die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_8$ geht aus folgenden Analysen hervor:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	50.70	50.43	50.06	50.62	pCt.
H	4.22	4.23	4.54	4.45	»

Die Verbindung wurde zuweilen, bei der Darstellung der Oxydehydracetsäure auf die gewöhnliche Weise, als Nebenproduct erhalten, und zwar jedenfalls erst als secundäres Umwandlungsproduct der gebildeten Oxysäure, wenn beim Ausfällen derselben mit Schwefelsäure die durch die Neutralisation bedingte Wärme etwas höher stieg. Der Körper konnte dem Filtrat der Oxysäure, nachdem es mit Aether extrahirt worden ist, durch Chloroform in fast reinem Zustande entzogen werden. Die Menge war indessen nie bedeutend.

Noch auf eine andere, indessen analoge Art erhält man die Verbindung, gemischt mit Oxydehydracetsäure, direct aus der Bromdehydracetsäure (2.5 g) beim Behandeln mit Natrium (0.6 g) in absolutem Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur. Kocht man aus dem Reactionsgemenge den Alkohol erst nach dem Ansäuern weg, so entsteht durch die Säurewirkung eine beträchtliche Menge der Säure $C_{12}H_{12}O_8$, die durch Umkrystallisiren aus Chloroform, worin sich die Oxysäure äusserst schwer löst, rein erhalten werden kann. Eine so dargestellte Probe ergab:

	Gefunden	Berechnet	
C	50.62	50.70	pCt.
H	3.91	4.22	»

Die Ausbeute dieses Versuches belief sich auf 40—50 pCt. der theoretischen, bei einem Versuche in kleinem Maassstabe auf 80 pCt.

Dass die Verbindung wirklich das der Formel $C_{12}H_{12}O_6$ entsprechende Moleculargewicht 284 besitzt, ergab sich aus einer Bestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode in Alkohol. (Constante 11.5.)

Substanz	Concentration	Σ	Moleculargewicht
0.1135	0.3423	0.015	263.3
0.2146	0.6473	0.025	297.7
0.3569	1.0766	0.041	302.0
0.5438	1.6404	0.068	277.4
		Mittel =	285.1
		Berechnet . . .	284.0.

Die Verbindung ist, der elektrischen Leitfähigkeit gemäss, eine zweibasische Carbonsäure. Die diesbezüglichen Messungen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Barth:

v	μ	μ	μ
1000	321.9	—	—
2000	381.9	382.7	382.7

Die Berechnung einer Constanten ist nicht mehr möglich. Der Körper charakterisirt sich als zweibasische Säure.

In der neutralen tiefgelben Sodalösung der Substanz erzeugt Silbernitrat zuerst einen orangefarbenen Niederschlag, der sehr schnell unter Silberabscheidung reducirt wird. Baryum- und Calciumchlorid erzeugen flockige, unlösliche Fällungen, die bei längerem Kochen krystallinisch werden. In reinem, trockenem Zustand stellt das Baryumsalz ein schwach rosa gefärbtes Pulver dar, welches auf Ansäuern wieder die ursprüngliche gelbe Säure vom Zersetzungspunkt 247° liefert. Die Analysenzahlen zeigen indessen, dass das Salz jedenfalls mehr Sauerstoff, als die Säure, enthält, darin also den sogen. Xanthosalzen der Chelidonsäure etc. an die Seite gestellt werden kann.

Ber. für $(C_{12}H_9O_9)_2Ba_3$		Gefunden I.	II.	III.	
Ba	40.89	41.49	41.77	42.18	pCt.
C	28.65	—	—	27.69	»
H	1.79	—	—	1.94	»

Beim Trocknen auf 125° verlor das Salz

	I.	II.	Berechnet auf 4 Mol.
H_2O	11.42	12.08	12.5 pCt.

Sicher ist diese Zusammensetzung natürlich nicht, es könnte ebenso leicht beim Kochen des Baryumsalzes eine Spaltung in Acetat und $C_3H_6O_6Ba$ erfolgt sein, welches die gleichen Werthe erfordert und 11.84 pCt. Wasser als $2^1/_2$ Mol. Wasser haltiges Salz besitzt.

Verhalten gegen Basen.

Mit *o*-Toluylendiamin entsteht kein Azin, folglich enthält die Verbindung keine benachbarten Carbonyle.

Das Gleiche ist, wie ich hier gleich anführen will, bei den anderen beiden gelben Verbindungen der Fall.

Mit Phenylhydrazinacetat erwärmt, löst sich der gelbe Körper und liefert bei kurzem Kochen eine fast weisse, krystallinische, aus Alkohol umkrystallisirbare Abscheidung. Das Product zersetzt sich nach vorausgegangener Schwärzung bei ungefähr 230°, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung mehr und ist in Alkali löslich, aber daraus nicht mehr unverändert durch Säuren fällbar. Die erhaltene geringe Menge reichte für eine Stickstoffbestimmung, deren Resultat auf eine Verbindung aus 1 Molekül $C_{12}H_{12}O_8$ mit 3 Molekülen Phenylhydrazin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser stimmt. Ich gebe die Zahlen mit allem Vorbehalt.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_7(N_2H.C_6H_5)+2C_6H_5N_2H_3$	Gefunden
N	14.23	14.48 pCt.

Verhalten gegen Natronlauge.

Kocht man die gelbe Substanz mit überschüssiger Lauge, so geht die tiefgelbe Farbe der Lösung bald in Hellgelbbraun über. Beim Ansäuern bleibt die Flüssigkeit klar; Aether entzieht ihr ein hellbraunes, in Soda und Alkali lösliches Harz, welches nicht in gut charakterisirte Form überzuführen war, so dass von der weiteren Untersuchung abgesehen wurde, zumal die Reaction mit Ammoniak und Hydroxylamin interessantere Resultate zu Tage förderte.

Verhalten gegen Ammoniak.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Verbindung $C_{12}H_{12}O_8$ einen Pyron- oder Pyrononring enthielte, so war zu versuchen, ob man vermittelst Ammoniak nicht zu einem bekannten Pyridinabkömmling gelangen konnte. Hat der Körper indess die ihm zuertheilte Formel eines Diketohexamethylenderivats, so konnten auf diesem Wege eher Chinonimidverbindungen oder aber mit Hülfe der Seitenketten neue stickstoffhaltige Fünfringe geschlossen und somit complexe Pyrrolderivate erzeugt werden.

Der Versuch entschied für letzteres, jedenfalls entstand kein einfacheres Spaltproduct.

Giebt man zur Säure $C_{12}H_{12}O_8$ am besten concentrirtes alkoholisches Ammoniak im Ueberschuss, so erfüllt sich der Alkohol mit dem weissen Ammonsalz der Verbindung, welches bei 185° unter Aufschäumen schmilzt, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist und die blaue Eisenchloridreaction der freien Säure giebt. Erhitzt

man aber das Gemenge des Ammonsalzes mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak — auf 1 g $C_{12}H_{12}O_8$ ca. 60 g concentrirtes alkoholisches Ammoniak — mehrere Stunden im Rohr auf 100°, so ist das Salz verschwunden und eine klare, hellblassgelbe Lösung erfüllt das Rohr, welches sich ohne Druck öffnet.

Ist relativ mehr Ammoniak angewandt worden, so ist neben der gelben Lösung ein schön krystallisirtes, von dem ersterwähnten verschiedenes Ammonsalz im Rohr enthalten. Es schmilzt bei 263—264° erst, färbt sich mit Eisenchlorid blos hellbräunlich und liefert beim Ansäuern eine rein weisse Fällung, die identisch mit der durch Verdampfen der gelben Flüssigkeit zu erhaltenden Substanz ist.

Die verdampfte alkoholische Flüssigkeit hinterlässt eine feinfaserige Krystallmasse, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich ist und daraus in Form glänzender weisser Blättchen krystallisirt werden kann. Mit Eisenchlorid liefert dies Product in concentrirter alkoholischer Lösung eine violette Färbung, die bei einigem Stehen und beim Verdünnen mit Wasser indessen missfarbig und braun wird.

Die Verbindung löst sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Soda und Alkali. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unter theilweiser Verkohlung in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen, deren Menge zu weiterer Untersuchung bis jetzt zu gering war. Mit Eisenchlorid giebt es selbst in verdünnter Lösung eine rein blaue, nicht violette Farbe.

Der Schmelzpunkt des Ammoniakderivates liegt erst bei 280—285°. Proben von verschiedenen Darstellungen gaben folgende Analysenwerthe, denen zu Folge die Verbindung eine sehr complicirte Zusammensetzung hat.

	Ber. für $C_{24}H_{27}N_3O_{13}$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	50.97	50.98	51.05	—	—	pCt.
H	4.77	4.97	4.76	—	—	»
N	7.43	—	—	7.39	7.31	»

Danach wäre anzunehmen, dass zwei Moleküle $C_{12}H_{12}O_8$ zusammengetreten sind und drei Sauerstoffatome gegen Imidgruppen ausgetauscht haben:

$$2\,C_{12}H_{12}O_8 + 3\,NH_3 = 3\,H_2O + C_{24}H_{27}N_3O_{13}.$$

Für sich oder besser mit Zinkstaub erhitzt, färbt die Substanz einen in den Dampf gehaltenen, mit Salzsäure getränkten Fichtenspan tief carminroth, so dass sehr möglicherweise ein Pyrrolring in der Substanz vorhanden ist. Mit Isatin und Schwefelsäure löst sich der Körper indessen roth, und nicht blau wie die einfachen Pyrrolderivate.

Verhalten gegen Hydroxylamin.

0.5 g $C_{12}H_{12}O_8$ in überschüssiger Natronlauge (10 ccm) gelöst wurden mit concentrirter Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat gemischt. Nach wenig Minuten ist die tiefe gelbe Farbe der Lösung verschwunden und nach einigem Stehen scheidet sich auf Salzsäurezusatz ein rein weisser Körper ab. Derselbe ist sehr schwer löslich in Wasser, selbst heissem, ebenso in verdünnten Säuren und fast unlöslich in Aether; leicht löst er sich in Alkohol, in Alkalien, Ammoniak und Soda (Kohlensäureentwicklung). Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol, oder öfterem Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether, schmilzt die Verbindung bei 251—252° unter völliger Zersetzung. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie zum Theil. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische wässrige Lösung tief violett, wie der gelbe Ausgangskörper.

Analytische Proben ergaben die überraschende Thatsache, dass der Körper keinen Stickstoff enthält, desgleichen kein Chlor. Die Analysen von verschiedenen Darstellungen herrührender Substanz führten zur Formel: $C_{12}H_{10}O_8$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	51.06	51.16	51.13	51.45	pCt.
H	3.54	3.18	3.75	3.72	»

Demnach unterscheidet sich die Substanz von dem gelben Ausgangskörper um den Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen, sodass also hier einer der seltenen Fälle vorliegt, dass Hydroxylamin oxydirend wirkt. E. v. Meyer[1]) hat dies bei Oxanthranol beobachtet, welches, in alkoholisch-salzsaurer Hydroxylaminlösung erhitzt, Anthrachinon liefert; desgleichen Nietzki bei der Darstellung von Leukonsäurepentoxim aus Krokonsäure[2]) mittelst Hydroxylamin, wobei gleichfalls Oxydation statthat.

Das Product von der Formel $C_{12}H_{10}O_8$ konnte somit möglicherweise ein echtes Benzolderivat sein, ein Derivat der Dioxyterephtalsäure

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.C-C(OH)=C-COOH \\ \quad\quad\quad\

trirter Salzsäure, so löst sie sich bei 106° klar auf; nun muss rasch gekühlt werden, denn schon bei 115° tritt Gasentwicklung, dunkle Färbung, schliesslich bei 120° schon reichliche Humusbildung ein. Die von 106° abgekühlte Lösung bleibt klar, das Rohr enthält keinen Druck. Chloroform entzieht der Lösung kleine gelbe Kryställchen die chlorfrei sind, bei 145—146° schmelzen, eine hellbraune Eisenchloridfärbung liefern, kurz, die Verbindung gehört jedenfalls zur Kategorie, zu der auch die drei ursprüglichen gelben Verbindungen zählen. Möglicherweise ist sie identisch mit dem Körper von der Formel $C_{10}H_{10}O_7$.

Ebensowenig, wie die bis jetzt behandelten Reactionen des Körpers mit Basen einen sicheren Beweis für die ihm zuertheilte Formel zu Tage gefördert haben, gelang dies durch die nachstehend beschriebenen Versuche mit Säuren und Halogenen, die zumal mit der Absicht angestellt wurden, die Seitenketten des Diketohexamethylenringes abzusprengen. Ohne eingreifende Zerstörung des Rings vollzog sich dies jedoch in den seltensten Fällen. Vor Allem wäre zu erhoffen gewesen, dass Brom aus der Verbindung Bromanil erzeugen würde. Eine stürmische Reaction greift allerdings Platz; nachdem der Bromüberschuss verdampft ist, bleibt ein braunes, stark nach Essigsäure riechendes Oel, das durch öfteres Eindampfen von jener Beimengung befreit wird, und daher die Fähigkeit erlangt, allmählich zu krystallisiren. Auf Thon abgepresst und mit Ligroïn gewaschen, stellt das Product weisse lange Nädelchen dar, die bromhaltig, in Soda zum Theil unter Brausen löslich und gegen Eisenchlorid ohne färbende Kraft sind. Der in Soda unlösliche Theil ist ebenfalls stark bromhaltig, und giebt beim Erwärmen mit Ammoniak starken Bromoformgeruch aus. Er schmilzt bei 100°. Jedenfalls liegt ein gebromtes (Penta- oder Hexabrom-)Aceton vor, welches durch völligen Zerfall des Moleküls $C_{12}H_{12}O_8$ gebildet wurde. Es sei hier gleich angefügt dass auch so eingreifende Reactionen, wie Destillation mit Zinkstaub oder Natronkalk lediglich brenzliche unerquickliche Oele ergaben.

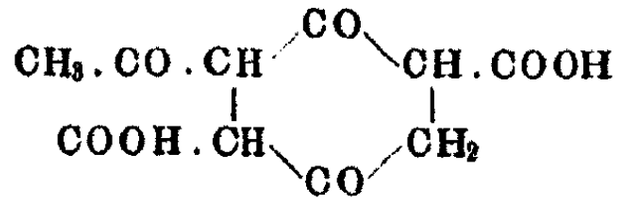
Bei der Einwirkung der Mineralsäuren auf die Verbindung $C_{12}H_{12}O_8$ ist der Temperatur wieder besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur unverändert auf. Eine aus gleichen Theilen concentrirter und verdünnter Schwefelsäure bereitete Mischung bewirkt bei 135° Gasentwicklung und Zersetzung des gelben Körpers; kühlt man bei 135° rasch ab oder besser noch kocht man die Verbindung einfach mit concentrirter Salzsäure im offenen Kölbchen, so wird nur ein Essigsäurerest abgespalten und man erhält die gelbe Verbindung $C_{10}H_{10}O_7$ (vom Zersetzungspunkt 145°) neben mehr oder weniger unveränderter Substanz. Wirkt die Salzsäure bei 120° mehrere Stunden im Rohr

so lässt sich neben viel Humussubstanz etwas von der Verbindung $C_{10}H_8O_6$ gewinnen (Zersetzungspunkt 271°).

Es zeigt sich daraus deutlich die in der Einleitung erwähnte Reihenfolge der Bildung der drei gelben Körper.

II. Die Verbindung: $C_{10}H_{10}O_7$.

(Acetdiketohexamethyleudicarbonsäure.)



Zersetzungspunkt 145°. Dieser Körper unterscheidet sich, wie gesagt, von dem zuvor behandelten um den Mindergehalt von C_2H_2O, das heisst um einen Acetylrest, der als Essigsäure abgespalten wird.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

Ber. für $C_{10}H_{10}O_7$	Gefunden	
C 49.58	49.46	49.30 pCt.
H 4.13	4.19	3.53 »

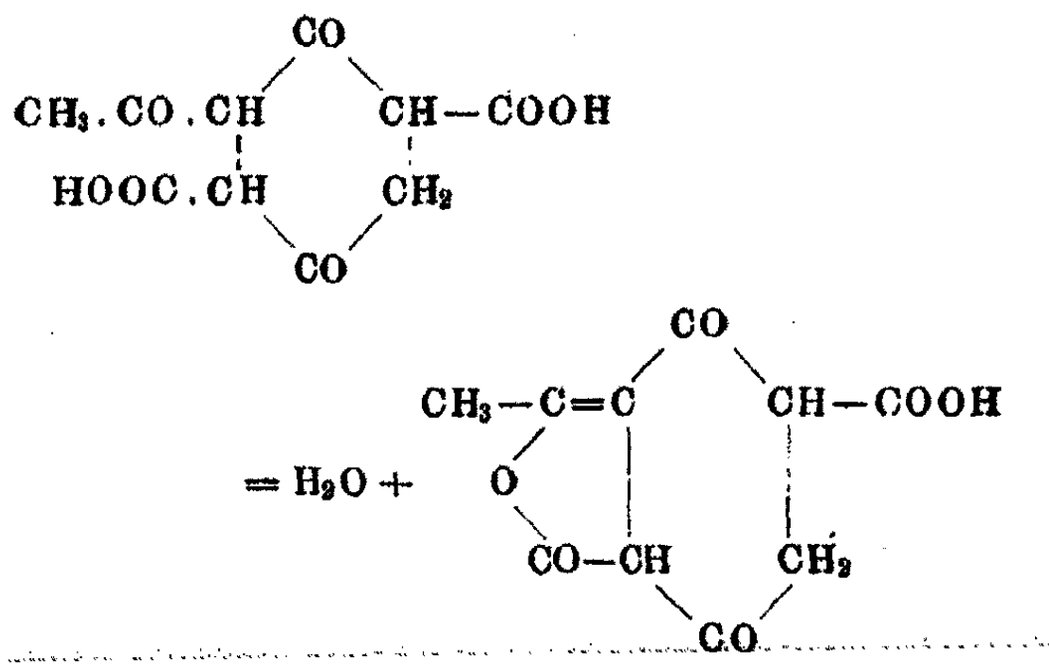
Die geringe Menge, welche von dieser Substanz zur Verfügung stand, erlaubte nur wenige Versuche.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin vereinigt sie sich zu einer in feinen hellgelben Nädelchen krystallisirenden Verbindung, die bei 207—207.5° schmilzt, in Alkohol und Aether löslich ist, auch von Alkali mit gelber Farbe aufgenommen wird. Mit Eisenchlorid erzeugt sie keine charakteristische Färbung. Die Analyse lieferte folgende Zahlen, aus welchen sich kein einfaches Hydrazinderivat von $C_{10}H_{10}O_7$ berechnen lässt.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{34}H_{32}N_4O_7$	Ber für $C_{24}H_{24}N_4O_7$
C	—	60.36	60.50	60.25	60.00 pCt.
H	—	5.39	5.30	4.60	5.00 »
N	11.84	—	—	11.71	11.67 »

III. Die Verbindung $C_{10}H_8O_6$

enthält ein Molekül Wasser weniger als die vorige Substanz. Ihre ausserordentlich geringe Löslichkeit in den meisten Solventien und der viel höhere Schmelzpunkt (271°) lassen die Vermuthung berechtigt erscheinen, dass die Abspaltung jenes Wassermoleküls unter Schliessung eines neuen Ringes vor sich gehe, wie dies z. B. das folgende, mit Vorbehalt gegebene, Schema versinnbildlicht.



Die empirische Formel $C_{10}H_8O_6$ bezw. $(C_5H_4O_3)_n$ ergiebt sich aus folgenden Verbrennungen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C	53.57	53.04	53.43	(53.92) pCt.
H	3.57	4.08	3.86	4.08 »

Die geringe Löslichkeit der Substanz, sowie ihre Unvergasbarkeit machte die Bestimmung des Moleculargewichtes unmöglich.

Zürich. Chemisches Laboratorium des Polytechnikums des Prof. A. Hantzsch.

47. Franz Feist: Notizen über Dehydracetchlorid.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Das weitere Studium des schon mehrfach früher erwähnten[1]) Dehydracetchlorids $C_8H_6O_2Cl_2$ wurde sowohl durch anderweitige Arbeiten als auch besonders durch sachliche Schwierigkeiten beträchtlich verzögert, sodass es bis jetzt nicht zum Abschluss und zur sicheren Erkenntniss seiner Constitution geführt werden konnte. Da ich auch in der nächsten Zeit diesem Specialfalle nicht werde näher treten

[1]) Siehe vorige Abhandlung.

können, möchte ich die bisher gemachten wenigen Beobachtungen hier kurz zusammenstellen.

Die Reactionsfähigkeit des Chlorids ist eine recht beschränkte. Mit Schwefelsäure entsteht, wie bekannt, ein Isomeres der Dehydracetsäure, die »Dimethylpyroncarbonsäure«, die leicht unter Kohlensäureverlust in Dimethylpyron übergeht [1]). Mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung $C_8H_6O_2 . N_2H . C_6H_5$ [2]). Es gelingt nicht, die beiden Chloratome mittelst Cyankali, Cyanquecksilber oder Blausäure gegen die Cyangruppe auszutauschen; es bleibt dabei unverändert.

Mit Phenylcyanat reagirt es ebenfalls nicht, also sind die beiden Sauerstoffatome nicht in Form von Hydroxyl vorhanden. Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom verkohlte der grösste Theil des Chlorids, eine geringe Menge einer kohlenwasserstoffähnlich riechenden Flüssigkeit destillirte über, die zu weiterem Studium nicht ausreichte. — Zinn und Salzsäure lassen das Chlorid unverändert. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° oder 115° erhitzt, reagirt es zwar und liefert neben Harzen eine krystallinische, weisse, strahlige Masse, welche Chlor und Stickstoff enthält und bei circa 180 bis 185° schmilzt; es gelingt aber nicht, sie in analysenreinem Zustand zu gewinnen, da sie beim Abpressen wieder völlig verharzt.

Besser charakterisirte Producte liefert die Einwirkung von freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung. Das Chlorid löst sich schnell unter geringer Gasentwicklung und nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fällt Wasser aus einer Probe kein unverändertes Chlorid mehr aus. Man filtrirt dann, befreit auf dem Wasserbade fast ganz von Alkohol und rührt den zurückbleibenden Syrup mit Wasser an, dann scheiden sich reichliche Mengen farbloser, glänzender Krystallnadeln ab. (Körper A.) Dieselben scheiden sich zum grössten Theil auch schon freiwillig aus dem Reactionsgemisch ab, wenn demselben von vornherein etwas Wasser zugesetzt wurde. Aus dem wässrigen Filtrat derselben können je nach den Versuchsbedingungen ein oder zwei weitere gut krystallisirte Verbindungen durch Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren isolirt werden. (B. und C.) Die drei Verbindungen sind total verschieden, wie dies aus nachfolgender Tabelle am übersichtlichsten hervorgeht.

Alle drei enthalten Chlor und Stickstoff.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 286.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 257, 284.

	A.	B.	C.
	lange Nadeln	kleine glänzende Krystalle	hellgelbe, rautenförmige Tafeln
Schmelzpkt.	167°	205°	220°
	unter stürmischer Zersetzung		
Löslichkeit in			
Wasser	sehr leichtlöslich	löslich in heissem	löslich.
Alkohol	leichtlöslich	leichtlöslich i. d. Wärme	löslich.
Soda	leicht, farblos, mit Säuren nicht fällbar	leicht, gelb, fällbar mit Säuren	
Schwefelkohlenstoff	unlöslich	z. leichtlöslich	
H_2SO_4	leicht, farblos, Gasentwicklung	heftige Gasentwicklung Lösung rothbraun	
neutr. Silberlösung	reducirt erst in der Wärme	reducirt nicht	
ammon. Silberlösung	reducirt schnell in der Kälte		
saure Silberlösung	geringe Trübung	bleibt klar	
$FeCl_3$ in alholischer Lösung	keine Färbung	dunkelviolette Färbung	keine Färbung.
Zinkstaub + Eisessig	starke Erwärmung	starke Erwärmung	
Reaction	sauer	sauer	

Die Verbindung A. (Schmp. 167°) ergab bei der Analyse folgende Werthe, welche befriedigend auf die Formel $C_8H_{15}N_2ClO_6$ passen:

	Ber. auf $C_8H_{15}N_2ClO_6$	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
C	35.49	35.65	35.35	35.15	—	—	—	—	—	pCt.
H	5.54	5.98	5.54.	5.29	—	—	—	—	—	»
N	10.35	—	—	—	10.3	10.66	11.37	—	—	»
Cl	13.12	—	—	—	—	—	—	13.05	12.40	»

Diese Verbindung ist aller Wahrscheinlichkeit nach das primäre Product und zwar ist sie ein (Hydroxylamin?)-Salz der Verbindung B. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether kann aus A. nämlich B. gewonnen werden, welches nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 200° und die Blaufärbung mit Eisenchlorid zeigt. — Ausserdem bemerkt man bei der Schmelzpunktbe-

stimmung von A., dass es nach dem Aufschäumen bei 167° wieder fest wird, sich allmählich dunkel färbt und dann bei 200° circa wieder aufschäumt. Das Salz A. hat sich in der Hitze also zersetzt unter Bildung von B.

Die geringe von der Substanz B. zur Verfügung stehende Menge wurde zu folgenden Analysen benutzt:

	Gefunden			
	1.	2.	3.	
C	47.08	—	—	pCt.
H	4.31	—	—	»
N	—	6.81	—	»
Cl	—	—	13.40?	»

Abgesehen von dem Resultat der Clorbestimmung (nach Carius) würden sich die Werthe der Formel $C_8H_8NClO_3$ gut anpassen, welche erfordert 47.64 pCt C, 3.97 pCt. H, 6.94 pCt. N und 17.6 pCt. Cl. Die Differenz der beiden empirischen Formeln von A. und B. betrüge dann H_7NO_3, das ist aber $2H_2O + NH_2OH$. Folglich wäre A. anzusehen als $(C_8H_8NClO_3 + NH_2OH + 2H_2O)$. Der der Differenz entsprechende Gewichtsverlust beträgt 25.50 pCt. Als nun eine gewogene Menge reinster Substanz A. (Schmelzpunkt 167°) bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet wurde, ergab sich eine Gewichtsabnahme von 25.78 pCt., während gleichzeitig der Schmelzpunkt über 200° gestiegen war. Diese Substanz lieferte die Analysenwerthe: 46.03 pCt. C und 4.50 pCt. H, also annähernd die für $C_8H_8NClO_3$ geforderten.

Aus dem angegebenen Verhalten geht die Subtilität dieser complicirten Verbindungen zur Genüge hervor. Ausserdem scheinen sie, bei der Grösse ihrer Moleküle, wenig geeignet zur Ergründung der Constitution des Chlorids.

Es wurde deshalb versucht, durch Spaltungen dem gewünschten Ziel näher zu kommen. Gewählt wurde die Reduction mit Natriumamalgam (2 pCt.), da Vorversuche gezeigt hatten, dass dabei das Chlor leicht aus den Verbindungen eliminirt wird. Die Verbindung A. wurde mit Soda neutralisirt, dann Amalgam allmählich in grossem Ueberschuss bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt. Nachdem vom Quecksilber getrennt und mit Salzsäure angesäuert worden ist, zieht Aether eine fast farblose krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 150—160° aus, welche chlorfrei ist, aber noch Stickstoff enthält. Sie hat saure Eigenschaften und löst sich in Soda und Alkali. In Wasser ist sie nicht löslich, ebenso in Aether, leichter aber in Alkohol. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung olivengrün. Die Säure reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Die neutrale Ammonsalzlösung fällt mit Silbernitrat ein gallertartiges Silbersalz, das sich schnell käsig zusammenballt und sich in der

Wärme bald dunkel färbt. — Die Ausbeute an Säure ist sehr gering und wird auch nur wenig verbessert, wenn man die vom Quecksilber getrennte Lösung mit Kohlensäure sättigt, eindampft, das hinterbleibende Gemisch von Soda und Syrup mit Alkohol extrahirt, den Extract in Wasser aufnimmt, mit Silbernitrat fällt und das in Alkohol suspendirte, trockne Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das alkoholische Filtrat vom Schwefelsilber scheidet, im Vacuum eingedunstet, lange Nadeln ab, die kein Chlor enthalten und bei 165° unter stürmischer Zerzetzung schmelzen. — Die geringe Menge hinderte jedes weitere Studium dieser Substanz.

Andere Reductionsmittel — wie Zinnchlorür und Salzsäure, Zinn und Salzsäure — blieben ganz ohne Wirkung auf die Oximkörper.

Versuche, das Dehydracetchlorid direct mit Natriumamalgam zu reduciren, führten beim Arbeiten in schwach alkalisch gehaltener, alkoholischer Lösung zu einer beim Ansäuern weiss flockig ausfallenden Substanz, die getrocknet ein feines Pulver bildet. Sie zersetzt sich bei 202°, ist unlöslich in Wasser und Cloroform, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Essigäther, hinterbleibt aber beim Verdunsten dieser Lösungen sets als klarer spröder Firniss. Alle Versuche, den Körper krystallisirt zu erhalten, schlugen bis jetzt fehl. Er löst sich leicht in Ammoniak, Soda und Alkalien. Aus der Sodalösung fällt Silbernitrat und Chlorzinn einen gallertartigen, Bleiacetat und Mercuronitrat einen dichten, Nickel-, Mangan-, milchige, Cadmium- und Zinklösungen krystallinische weisse Niederschläge.

Eine wiederholt aus Essigäther-Alkohol umgelöste Probe lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}O_4$
C	69.19	69.28
H	8.03	7.93
H_2O	8.87	8.85 ($1^1/_2$ Mol.)

Wäre das Dehydracetchlorid ein einfaches Chlorderivat der Dehydracetsäure, so wäre bei seiner Reduction eine alkylirte Essigsäure zu erwarten gewesen, und zwar unter Zugrundelegung meiner Dehydracetsäureformel eine Aethylbutylessigsäure, andererseits, wenn die Collie'sche Formel richtig wäre, eine normale Caprylsäure. Keine von beiden ist entstanden, vielmehr eine Verbindung, die ihrem Habitus, ihrem hohen Schmelzpunkt und ihren Löslichkeitsverhältnissen nach, sich eher der Klasse der in der vorigen Abhandlung (Seite 327) beschriebenen gelben Ketohexamethylenderivate anreiht. Das Chlorid ist eben, meiner Ueberzeugung nach, kein einfaches Pyrononderivat.

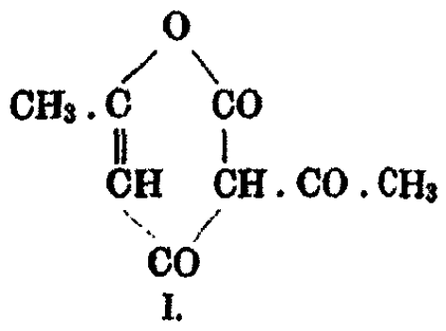
Zürich. Chemisches Laboratorium des Polytechnikums des Prof. A. Hantzsch.

48. Franz Feist: Zur Constitution der Dehydracetsäure.

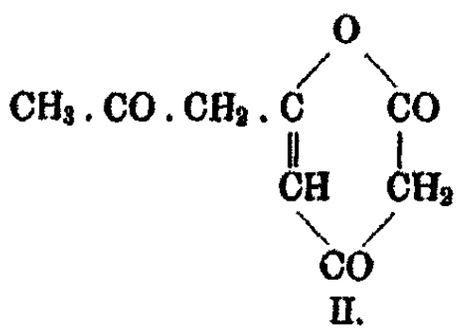
(Eingegangen am 25. Januar.)

Seitdem es gelungen war, nachzuweisen, dass die Dehydracetsäure sich vom Pyronon[1]) ableitet, nicht aber — wie früher angenommen — ein Pyronderivat ist, indessen leicht in ein solches überführbar ist, seitdem sind die Pyron- und Pyronongebiete von einer grossen Anzahl von Chemikern aufs Neue bearbeitet worden. Ich nenne nur Claisen[2]), v. Pechmann[3]), Peratoner und Strazzeri[4]), Tivoli[5]), Collie[6]). — Speciell mit der Dehydracetsäure hat sich der Letztgenannte eingehender befasst und die Reihe ihrer Derivate um einige sehr interessante Verbindungen bereichert.

Statt der damals von mir der Dehydracetsäure zuertheilten Formel (I) glaubte er, auf Grund rein speculativer Betrachtung eine von demselben Ring abgeleitete, aber nur mit einer Seitenkette versehene, aufstellen zu sollen (II), wonach Dehydracetsäure



I.



II.

das δ-Lacton der Tetracetsäure $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_2.COOH$ wäre. Den experimentellen Beweis für die grössere Tauglichkeit seiner Formel ist Collie indess bis jetzt schuldig geblieben. Er führt für dieselbe ins Feld, dass sie alle zur Dehydracetsäure führenden Synthesen, sowie alle ihre Umsetzungen ebenso gut erkläre, wie meine Formel, ja sogar die Bildung von Orcin mittelst Barytwasser sowie die des Dehydracetchlorids, $C_8H_6O_2Cl_2$, leichter verständlich mache.

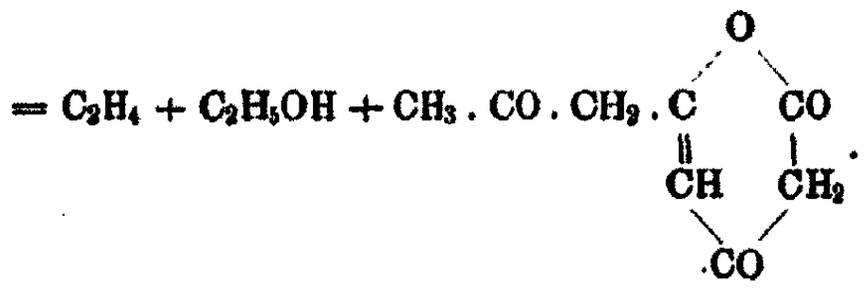
Die Bildung der Dehydracetsäure aus Acetessigester denkt er sich im Sinne folgenden Schemas vor sich gehend:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$$
$$= H_2O + CH_3.CO.CH_2.\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}}=CH-CO-CH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5O}{\underset{|}{CO}}$$

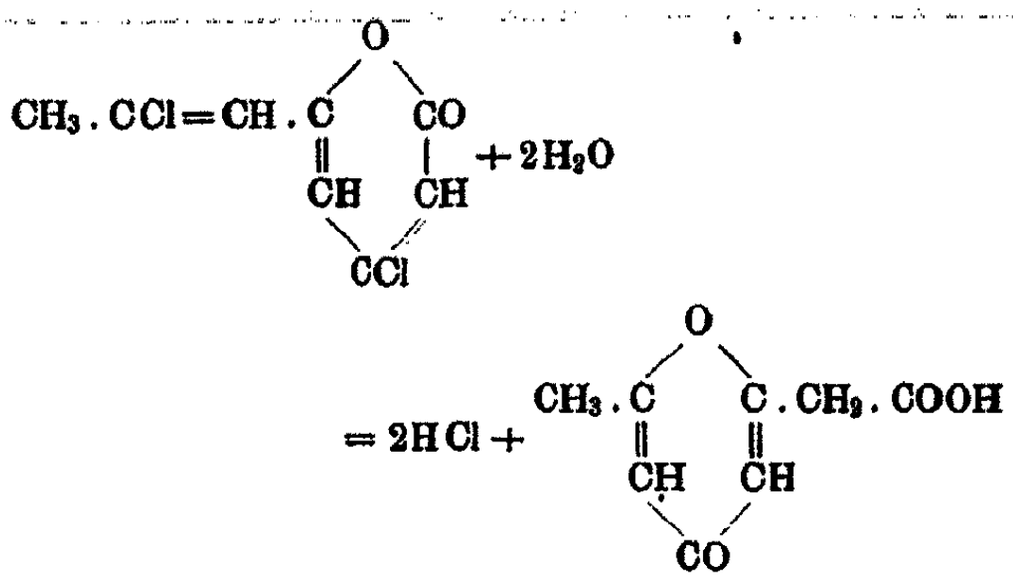
---

[1]) Feist, Ann. Chem. Pharm. 257, 253.
[2]) Diese Berichte XXIV, 111.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 261, 189 und diese Berichte XXIV, 3600, 4095.
[4]) Gazz. chim. ital. 21, 283, 292, 300.
[5]) ibid. 21, 414.
[6]) Journ. Chem. Soc. 1891, 172, 179, 607, 617.

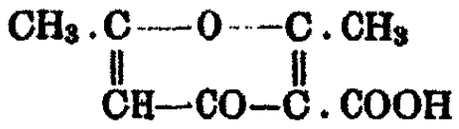
und dies:



Da diese Formel (in ihrer tautomeren Form) zwei Hydroxyle besitzt, so leite sich durch Ersatz derselben durch Chlor leicht das Dehydracetchlorid, $C_8H_6O_2Cl_2$, ab. Die Umwandlung des letzteren in ein Isomeres der Dehydracetsäure, nämlich in ein echtes Pyronderivat mittelst Schwefelsäure würde sich dann folgendermaassen darstellen lassen:



Es würde also nach Collie primär Methylpyronessigsäure gebildet, während nach meiner Auffassung die wahre Dimethylpyroncarbonsäure,



entsteht. Beide Säuren können unter Kohlensäureverlust natürlich gleich leicht in Dimethylpyron übergehen.

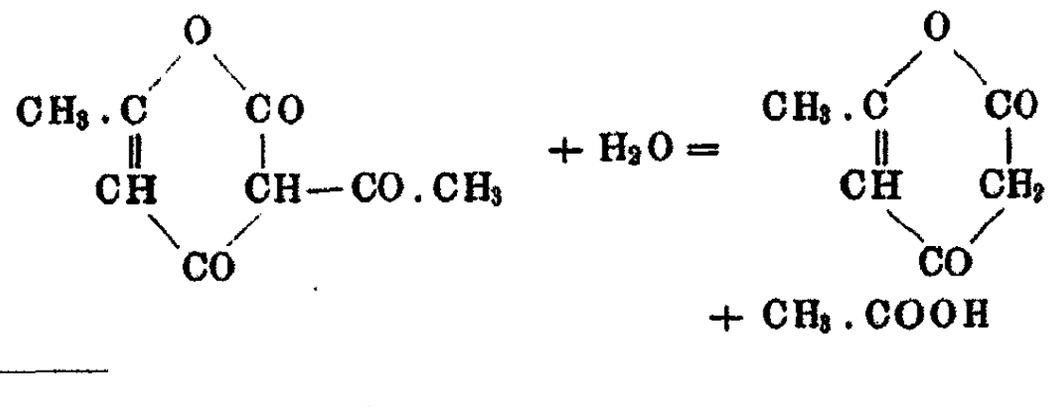
So bestechend die neue Formel nun auf den ersten Anblick auch sein mag, so lassen sich doch recht gewichtige Gründe dagegen und zu Gunsten meiner Auffassung vorbringen.

I. Was zunächst die Bildung des Orcins mittelst Baryt anlangt[1]), die sich mit Collie's Formel schematisch verfolgen lässt[2]), so ist diese Synthese bis jetzt noch keineswegs sicher festgestellt. Oppen-

[1]) Oppenheim und Precht, diese Berichte IX, 324.
[2]) Collie, Chem. Soc. 1891, 194.

heim und Precht behaupten nur, neben Spaltproducten der Dehydracetsäure einen krystallinischen Körper in kleiner Menge erhalten zu haben, der sich wie Orcin verhalte.

II. Durch die empirische Formel des Dehydracetchlorids $C_6H_6O_2Cl_2$, dessen Studium leider noch nicht abgeschlossen werden konnte[1]), werden allerdings zwei Hydroxylgruppen in der Dehydracetsäure angedeutet, während meine Formel derselben nur eines aufweist, aber wie ich bereits früher erwähnte[2]) ist dieses Dehydracetchlorid sicher kein einfaches Derivat der Dehydracetsäure, sondern höchst wahrscheinlich liegt ihm ein anderer als der Pyrononring zu Grunde. Diese Idee liegt nicht so fern, da ja bekannt ist, mit welcher Leichtigkeit die Dehydracetsäure in Verbindungen anderer Kategorien überzugehen befähigt ist. — So entsteht mit Ammoniak beim blossen Eindampfen auf dem Wasserbade das Lutidon, ein Derivat des stickstoffhaltigen Pyridonringes. Mit Jodwasserstoff oder Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt, liefert die Dehydracetsäure Dimethylpyron, ein echtes Pyronderivat. In neuester Zeit fand Collie[3]), dass Schwefelsäure unter genauer Einhaltung gewisser Bedingungen auch anders wirken kann, nämlich Essigsäure abspaltend, wodurch ein einfacheres Pyrononderivat: das Lacton der Triacetsäure[4]) gebildet wird. Diese gut charakterisirte Verbindung, die wohl einfacher als Methylpyronon zu bezeichnen wäre, entsteht bei Zugrundelegung meiner Dehydracetsäureformel im Sinne folgender Gleichung:



---

[1]) Vgl. die vorige Abhandlung.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 257, 103 ff.

[3]) Chem. Soc. 1891, 607.

[4]) Als ich gefunden hatte, dass Jodwasserstoff nur als Säure auf Dehydracetsäure wirkt und so Dimethylpyron erzeugt, lag es mir nur daran, zu constatiren, ob auch andere Säuren dieselbe Verbindung erzeugten, die aus den stark alkalisch gemachten Reactionsproducten abscheidbar sein musste. Dies ist mir ja dann auch mit mässig concentrirter Schwefelsäure gelungen, sodass ich nicht weiter nach andern Producten suchte und so das Methylpyronon übersehen konnte. Verdünnte Salzsäure wirkte nicht, und auch concentrirte, die ich übrigens nicht anwandte, liefert ja nicht direct das Dimethylpyron. Collie missversteht mich also in seiner Angabe, ich hätte behauptet, Salzsäure wirke überhaupt nicht ein.

Mit verdünnter Salzsäure lässt sich nach meinen Beobachtungen (l. c.) keine Veränderung der Dehydracetsäure herbeiführen, wohl aber führt, nach Collie[1]), Kochen mit concentrirter Salzsäure entsprechend der Gleichung

$$C_8H_8O_4 + H_2O + HCl = CO_2 + C_7H_{11}O_3Cl$$

zu starker Kohlensäureentwicklung und Bildung einer chlorhaltigen Substanz, die höchst wahrscheinlich eine offene Kohlenstoffkette enthält.

Aus allen diesen Beobachtungen geht jedenfalls hervor, wie ausserordentlich variirend die Wirkung zum Theil sehr ähnlicher Reagentien auf unser Pyrononderivat ist und wie sehr verschiedene Körperklassen durch dasselbe verknüpft werden. Ich glaube deshalb auch nicht, dass die Collie'sche Formel an dem Dehydracetchlorid eine starke Stütze findet.

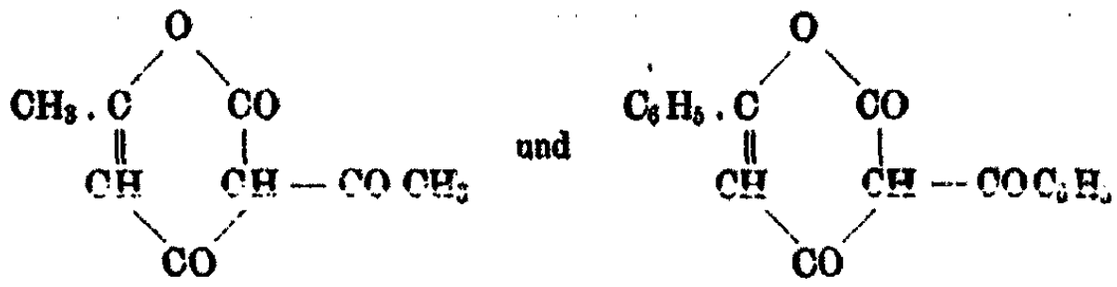
Eher auf das Vorhandensein blos einer Hydroxylgruppe in der Dehydracetsäure, also auf meine Formel, deutet die Zusammensetzung eines Phosphorsäureesters derselben, den ich aufgefunden habe. Er ist durch Zusammentreten gleicher Moleküle Phosphorsäure und Dehydracetsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser gebildet, ist also ein zweifachsaurer Ester der Phosphorsäure, worin Dehydracetsäure als einatomiger Alkohol fungirt: $C_8H_7O_3 . H_2PO_4$. (Vgl. S. 346.)

III. Die Synthese der Dehydracetsäure aus Acetessigester verläuft, wie Seite 340 gezeigt wurde, nach Collie's Auffassung so, dass die Methylgruppe eines Acetessigestermoleküls angegriffen wird. Nun sind aber nur sehr wenige Fälle[2]) bekannt, dass dies bei Verbindungen stattfindet, die neben der Methylgruppe noch Methylengruppen mit sauren beweglichen Wasserstoffatomen besitzen: $CH_3—CO—CH_2—CO—$; fast stets dienen dann letztere zur Condensation.

Abgesehen davon aber ist es leicht ersichtlich, dass eine analoge Condensation mit Benzoylessigester statt Acetessigester nach Collie nicht ausführbar wäre. Die völlige Analogie, die indessen thatsächtlich bei den Synthesen der Dehydrobenzoylessigsäure[3]) und der Dehydracetsäure herrscht, die sich zudem durch die Umwandlungen und Spaltungen beider Säuren — wie ich[4]) gezeigt habe — auf jedem Schritt neu documentirt, setzt es ganz ausser Zweifel, dass beiden Verbindungen gleichartige Constitutionsformeln zukommen. Diesen Thatsachen tragen meine Formeln

---

[1]) Chem. Soc. 1891, 619.
[2]) Claissen, diese Berichte XXIV, 114.
[3]) Baeyer und Perkin, diese Berichte XVII, 64.
[4]) Diese Berichte XVIII, 3726.

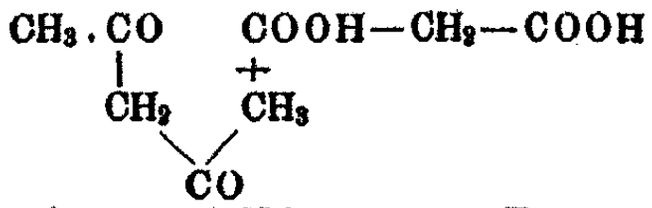


und

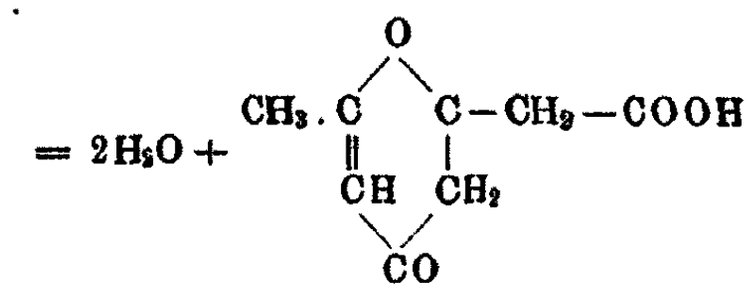
Rechnung, während Collie's Dehydracetsäureformel diese Analogie ganz ausser Acht lässt. Ich halte sie deshalb allein schon für ungenügend.

IV. Auf experimentellem Wege wäre die Streitfrage zu lösen durch Synthese einer Verbindung, der unstreitig die Collie'sche Dehydracetsäureformel zukäme oder auch durch Synthese der Methylpyronessigsäure (vergl. S. 341) beispielsweise im Sinne folgender Gleichungen:

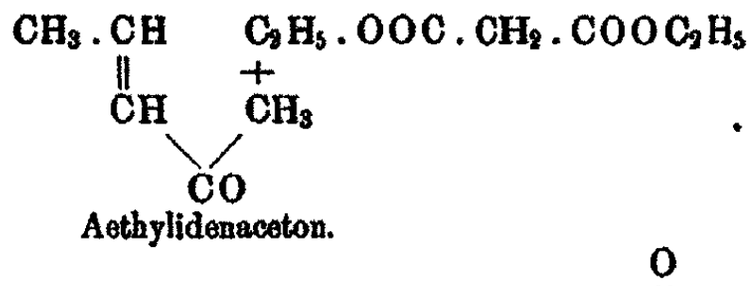
1)



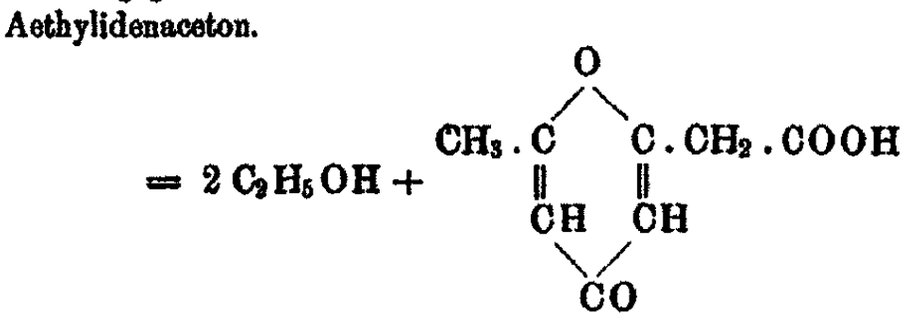
Acetylaceton und Malonsäure (resp. Ester).



2)



Aethylidenaceton.



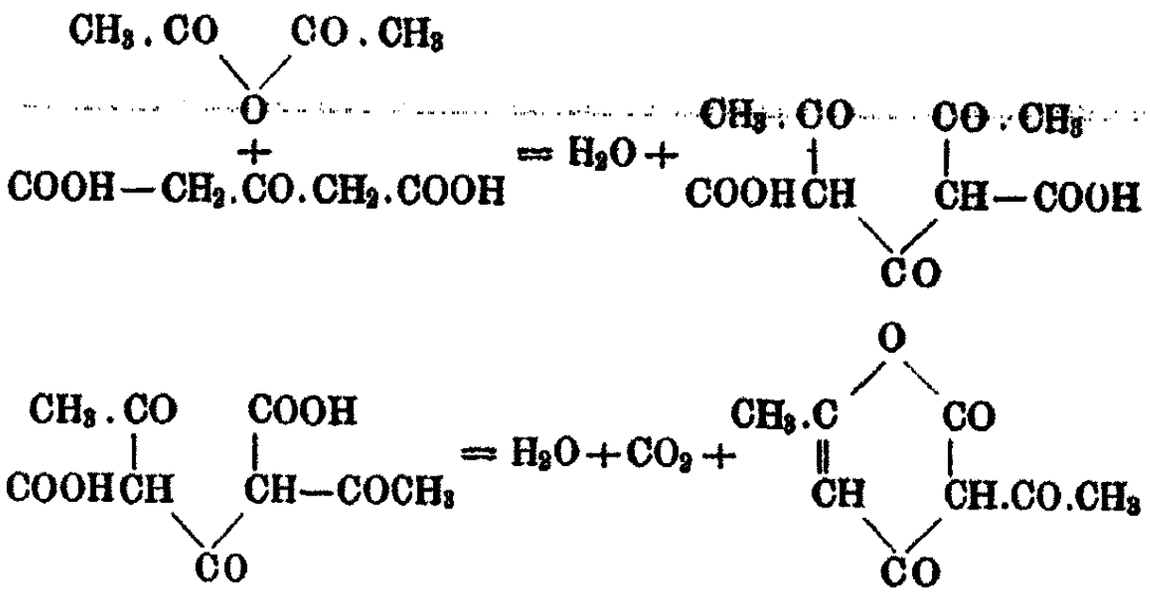
Hr. Prof. Claisen überliess mir diese, sein specielles Arbeitsgebiet berührenden Synthesen mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit, die mich ihm sehr verpflichtet. Der Ausführung wurde ich indessen vorderhand enthoben durch die neuen Veröffentlichungen v. Pechmann's[1])

[1]) v. Pechmann, diese Berichte XXIV, 3600 und 4095.

über eine neue Synthese der Dehydracetsäure, durch welche die Streitfrage eindeutig zu Gunsten meiner Auffassung gelöst sein dürfte.

V. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonsäure entsteht nämlich eine Carbonsäure der Dehydracetsäure oder eines Isomeren derselben, welche leicht unter Kohlensäureverlust in Dehydracetsäure selbst übergeht.

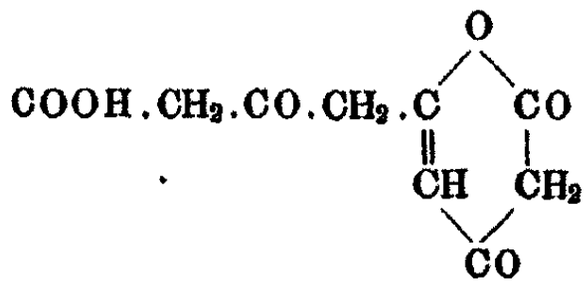
Diese Acetylirung der Acetondicarbonsäure — denn auf eine solche kommt die Reaction ja hinaus — führt nun auf die plausibelste Art entweder zur Haitinger'schen Dehydracetsäureformel — die jedoch aus anderen Gründen wie bekannt unzulässig ist — oder zu der meinigen, nämlich so:



Um aber zu einem Lacton der Tetracetsäure mit dieser Reaction zu gelangen, wie Collie es verlangt, müsste die Condensation des Essigsäureanhydrids mit der Acetondicarbonsäure zwischen den Carboxylen der letzteren mit den Methylgruppen des ersteren stattfinden[1]):

$$COOH-CH_3 + COOH.CH_2.CO.CH_2.COOH + CH_3.COOH = 2H_2O + COOH.CH_2-CO.CH_2.CO.CH_2.CO-CH_2.COOH$$

Durch Wasserabspaltung entstände dann hieraus die Lactonsäure



[1]) Allerdings verläuft die Bildung des Oxalessigesters aus Oxalester und Essigester (W. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 246, 315) auf diese Art; es fehlt hierbei aber wieder die Gruppe —CO—CH_2.CO—, die im Vergleich zur Methylgruppe bei Weitem reactionsfähiger ist (vergl. Claisen, diese Berichte XXIV, 120.

und durch Verlust von 1 Molekül Kohlensäure das Lacton der Tetracetsäure. — Ich glaube, diese letztere Erklärungsart der Reaction ist recht unwahrscheinlich und dürfte auch indirect zur Ablehnung von Collie's Dehydracetsäureformel bestimmen, wenn hierzu die sub I—IV angeführten Gründe nicht bereits genügen sollten.

Phosphorsäureester der Dehydracetsäure, $C_8H_7O_3 . H_2PO_4$

Dieser Ester wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des Dehydracetchlorids[1]) erhalten. Es schieden sich nämlich, nachdem das Chlorid durch Abfiltriren und Ausäthern des Filtrats isolirt worden war, aus der sodann mit Soda annähernd neutralisirten Lauge nach einigem Stehen feine, weisse, atlasglänzende Nadeln ab. Sie waren in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, leicht in der Wärme löslich, während Aether, Chloroform, Benzol wenig davon aufnahmen. Die Lösung reagirt stark sauer und hat bittern Geschmack. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt schmolzen die Nadeln, schnell erhitzt, bei 205° unter Zersetzung. Sie enthielten kein Chlor, wohl aber Phosphor und lieferten bei der Analyse der Formel $C_8H_7O_3 . H_2PO_4$ entsprechende Werthe:

	Berechnet	Gefunden				
	für $C_8H_7O_3 . H_2PO_4$	I.	II.	III.	IV.	
C	38.71	39.06	38.54	—	—	pCt.
H	3.62	3.73	3.82	—	—	»
P	12.50	—	—	12.44	12.478	»

Titration mit $^1/_{10}$ Norm.-Natronlauge (und -Phenolphtaleïn).

Ber. für $2^1/_2$ Mol. NaOH	Gefunden
23.58	23.5 ccm

Der Ester wird durch anderthalbstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr nicht verseift, erst nach längerem Kochen desselben mit concentrirter Natronlauge wird in der angesäuerten Flüssigkeit Phosphorsäure durch Ammonmolybdat nachweisbar. Es gelingt aber nicht, aus der so behandelten Esterlösung durch Aether irgendwie erhebliche Mengen einer krystallisirten Substanz auszuziehen; auch Acetongeruch — von etwa frei gewordener und durch das Alkali zerstörter Dehydracetsäure herrührend — ist nicht wahrnehmbar.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 282.

49. E. Laves: Ueber Orthothioameisensäureäther und verwandte Körper, sowie über deren Oxydationsproducte.

(Eingegangen am 27. Januar.)

In einer vorläufigen Mittheilung [1]) habe ich gezeigt, dass bei der Oxydation des Orthothioameisensäurephenyläthers, $CH(SC_6H_5)_3$ zunächst das Disulfonsulfid, $CH\begin{matrix}(S_6C_6H_5)\\(SO_9C_6H_5)_2\end{matrix}$ gebildet wird, welches wie das von Fromm [2]) beschriebene Disulfonsulfid, $CH\begin{matrix}(SC_6H_5)\\(SO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$ eine schwache Säure darstellt und ein leicht bewegliches Wasserstoffatom enthält.

Es war zu erwarten, dass durch weitere Oxydation ein Trisulfon, $CH(SO_2C_6H_5)_3$ entstände, welches eine starke Säure sein musste, analog dem von Fromm [3]) dargestellten Trisulfon, $CH\begin{matrix}(SO_2C_6H_5)\\(SO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$.

Der Versuch hat diese Annahme bestätigt und weiter gezeigt, dass die Oxydation des Aethyläthers anders verläuft als die des Phenyläthers.

Auch den Orthothioameisensäureäthern verwandte Verbindungen, wie die Orthothioessigsäureäther und Orthothiobenzoësäureäther zeigen bei der Oxydation bemerkenswerthe Unterschiede unter einander, so dass das Studium dieser Processe, welches ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baumann unternommen habe, zu einer grossen Zahl verschiedenartiger Körper geführt hat.

Oxydation des Orthothioameisensäurephenyläthers.

Durch einige kleine Abänderungen der früher geschilderten Oxydation [4]) dieses Körpers gelang es, die Ausbeute an Disulfonsulfid nahezu auf das Doppelte zu erhöhen.

Man verfährt in folgender Weise:

Der in wenig Benzol gelöste Orthothioameisensäureäther wird mit einer abgekühlten Mischung gleicher Theile 5procentiger Permanganatlösung und 2procentiger Schwefelsäure unter beständigem Schütteln nach und nach versetzt, bis von Neuem zugesetztes Permanganat nicht mehr entfärbt wird; Erwärmen ist zu vermeiden. Sodann löst man das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch Zusatz von schwef-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1416.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 253, 166.
[3]) loc. cit.
[4]) loc. cit.

liger Säure, wobei das in Wasser unlösliche Oxydationsproduct als weisser krystallinischer Niederschlag zurückbleibt. Derselbe wird gesammelt, ausgewaschen und getrocknet; durch Lösen in wenig Chloroform und Ausfällen durch Zusatz von Aether wird er rein vom Schmelzpunkt 176° erhalten.

Das Disulfonsulfid ist in Natronlauge leicht löslich, beim Kochen auch in Natriumcarbonat und wird durch Säuren vollständig wieder ausgefällt.

Das Wasserstoffatom der Methenylgruppe lässt sich leicht durch Alkyl austauschen, wie früher (loc. cit.) gezeigt wurde; dagegen nicht durch Halogene.

Durch Kochen mit weingeistiger Natronlauge und Benzolsulfochlorid, erhielt man anstatt des erwarteten Trisulfonsulfids, $C\begin{matrix}(SO_2C_6H_5)_3\\(SC_6H_5)\end{matrix}$, Diphenylsulfonmethan neben Phenyldisulfid. Es war also die Sulfidgruppe abgespalten und Wasserstoff dafür eingetreten. Der grösste Theil des Disulfids aber erlitt weitgehende Zersetzung, wie es auch bei längerer Einwirkung von alkoholischer Natronlauge allein der Fall ist.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf das Disulfonsulfid sehr heftig oxydirend ein, unter Bildung eines stickstoffhaltigen Körpers vom Schmelzpunkt 160°.

Dagegen wird vermittelst Permanganat und Natronlauge das Disulfonsulfid zu Trisulfon oxydirt. Um hierbei gute Ausbeuten zu erzielen, führt man die Oxydation am besten so aus, dass durch die alkalische Lösung des Disulfonsulfids beständig Kohlensäure geleitet wird, während aus einem Scheidetrichter langsam das Oxydationsgemisch zufliesst; dasselbe besteht aus gleichen Theilen einer 5procentigen Permanganatlösung und 3procentiger Natronlauge. Schwaches Erwärmen befördert die Oxydation und führt sie in ein bis zwei Tagen zu Ende.

Um das Trisulfon zu gewinnen, wird die entfärbte Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein getrennt, schwach angesäuert und zur Trockene verdampft. Aus dem Rückstande extrahirt man mit siedendem Alkohol das Trisulfon, welches behufs weiterer Reinigung nach dem Verjagen des Alkohols in wenig Chloroform gelöst und durch Zusatz von Aether gefällt wird. Aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisirt, stellt es weisse, rhombische Tafeln dar (vom Schmelzpunkt 215°), welche durch langsames Verdunstenlassen einer Chloroformlösung als wohlausgebildete Krystalle erhalten wurden.

Analyse:

I. 0.213 g Substanz gaben 0.075 g Wasser = 3.91 pCt. Wasserstoff und 0.4043 g Kohlensäure = 51.8 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.0685 g Substanz gaben 0.111 g $BaSO_4$ = 22.24 pCt. Schwefel.
III. 0.1124 g Substanz gaben 0.1822 g $BaSO_4$ = 22.26 pCt. Schwefel.

Ber. für $CH(SO_2C_2H_5)_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	52.2	51.8	—	—	pCt.
H	3.7	3.91	—	—	»
S	22.08	—	22.24	22.26	»
O	22.02	—	—	—	»
	100.00.				

Das Trisulfon ist in Alkohol und in Chloroform leicht löslich, schwieriger in Wasser; in Benzol, Aether und Petroläther ist es so gut wie unlöslich.

Auf Grund der Löslichkeit des Trisulfons in Wasser ist es leicht, etwa vorhandenes Disulfonsulfid — falls nämlich die Oxydation nicht zu Ende geführt sein sollte — zu entfernen; dasselbe wird beim Ansäuern der alkalischen Lösung ausgefällt.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Triphenylsulfonmethan die grösste Aehnlichkeit mit dem von Fromm[1]) dargestellten gemischten Trisulfon, dem Diäthylsulfonphenylsulfonmethan,

$$CH\begin{matrix}(SO_2C_2H_5)_2\\(SO_2C_6H_5)\end{matrix}$$

Gleich diesem ist es eine Säure, welche mit Metallen gut krystallisirende Salze bildet. Das Natriumsalz ist in Wasser ungemein leicht löslich, wird aber durch Zusatz von Alkohol zu einer concentrirten Lösung gefällt.

Das Trisulfon röthet, in Wasser gelöst, Lakmuspapier, zersetzt kohlensaure Salze, beim Kochen selbst essigsaure Salze.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen; ja, es kann daraus umkrystallisirt werden.

Das Wasserstoffatom des Methanrestes ist auch hier leicht beweglich; es kann durch Alkyl, durch Chlor und Brom — nicht aber durch Jod — ersetzt werden. Bei allen diesen Substitutionen geht natürlich der saure Charakter des Trisulfons verloren.

Das Kaliumsalz, $CK(SO_2C_6H_5)_3$, wird dargestellt durch Lösen des Trisulfons in der berechneten Menge 15 pCt. heisser Kalilauge. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Salzes aus, welcher durch Umkrystallisiren aus 30procentigem Alkohol in kleinen Täfelchen erhalten wird.

Analyse:

0.375 g Substanz gaben 0.0818 g K_2SO_4.

Ber. für $CK(SO_2C_6H_5)_3$		Gefunden
Kalium	7.88	8.23 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, 156.

Das Baryumsalz, $Ba[C(SO_2C_6H_5)_3]_2$, wird in rhombischen Tafeln erhalten durch Kochen einer heiss gesättigten Trisulfonlösung mit überschüssigem Baryumcarbonat, Filtriren und schnelles Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten wird das Baryumsalz aus der Lösung grösstentheils ausgeschieden, dessen Baryumgehalt = 13.9 pCt. Baryum gefunden wurde, während die Formel: $Ba[C(SO_2C_6H_5)_3]_2$ 13.7 pCt. Baryum verlangt.

Silbersalz, $CAg(SO_2C_6H_5)_3$. Man löst Trisulfon in wenig heisser Natronlauge und fügt Silbernitratlösung (1 : 4) im Ueberschuss hinzu. Sodann saugt man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit wenig Wasser nach und kocht ihn mit Wasser aus. Hierbei geht das Silbersalz des Trisulfons in Lösung. — Die Darstellung dieses Salzes gelang auffallender Weise nicht durch Kochen der wässrigen Trisulfonlösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, auch nicht bei Gegenwart von etwas Ammoniak. — Das Silbersalz bildet glasglänzende, dicke, bis centimeterlange Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind; durch Einwirkung des Lichtes färben sie sich schnell schwarz.

0.2568 g Substanz gaben 0.069 g AgCl.

Ber. für $CAg(SO_2C_6H_5)_3$		Gefunden
Ag	20.1	19.8 pCt.

Keines der drei analysirten Salze enthält Krystallwasser.

Die Substitution des typischen Wasserstoffatoms im Trisulfon durch Chlor und Brom tritt sowohl in wässriger als auch in Chloroformlösung unter Freiwerden von Halogenwasserstoff ein; die Ausbeuten sind quantitativ.

Triphenylsulfonchlormethan, $CCl(SO_2C_6H_5)_3$.

Leitet man Chlorgas in eine kalte, wässrige Trisulfonlösung, so fällt ein weisses, amorphes Pulver aus vom Schmelzpunkt 260°, das in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

Es wurde der Chlor- und der Schwefelgehalt dieses Productes bestimmt:

0.1374 g Substanz gaben 0.0412 g Chlorsilber = 7.42 pCt. Chlor.
0.1374 g Substanz gaben 0.2065 g Baryumsulfat = 20.64 pCt. Schwefel.

Ber. für $CCl(SO_2C_6H_5)_3$		Gefunden
Cl	7.54	7.42 pCt.
S	20.42	20.64 »

Das chlorirte Trisulfon ist gegen Alkalien sehr beständig, so dass es erst durch stundenlanges Kochen mit concentrirter Natronlauge zersetzt wird; anders bei Gegenwart von Weingeist oder Mercaptan. Hier erfolgt die Zersetzung durch Alkalien leicht, indem Trisulfon

zurückgebildet wird, ein Theil der Substanz aber in Benzolsulfonsäure und Kohlensäure zerfällt[1]).

Bei der Spaltung von 5 g des Chlorids mit Natronlauge und Alkohol wurden 3.28 g freies Trisulfon wiedergewonnen (als Chlorid bestimmt). Die Gegenwart der Benzolsulfosäure wurde in der vom Trisulfon befreiten Flüssigkeit nachgewiesen. Sie wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Phosphorpentachlorid gemischt. Das hierdurch entstandene braune Oel, Benzolsulfochlorid, wurde durch Kochen mit Ammoniak in Benzolsulfamid übergeführt, welches in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 149° erhalten wurde.

Es wird also das Halogen bei der Verseifung nicht, wie man erwarten sollte, durch Hydroxyl ersetzt, sondern durch Wasserstoff; der hierdurch frei werdende Sauerstoff zerstört durch oxydative Spaltung einen Theil des Trisulfons.

Triphenylsulfonbrommethan: $CBr(SO_2C_6H_5)_3$.

Auf Zusatz von Bromwasser zu einer kalten wässrigen Trisulfonlösung scheidet sich ein amorpher, weisser Niederschlag ab, welcher ebenso schwer löslich ist wie das Chlorid. Das Bromid schmilzt bei 255° unter stürmischer Zersetzung; auch tritt schon Zersetzung der Substanz ein, ehe sie geschmolzen ist, indem sie sich dunkel färbt.

Gegen Alkalien ist das Bromid unbeständig, indem es schon beim Aufkochen mit wässriger Natronlauge vollständig zersetzt wird in der Weise wie beim Chlorid angegeben wurde.

Das Bromproduct ist somit sehr viel weniger beständig als das Chlorproduct und so erklärt es sich, dass die Darstellung des Jodids überhaupt nicht gelang.

Die Analyse des Bromids ergab folgende Werthe:

I. 0.2775 Substanz gaben 0.0799 Wasser = 3.2 Wasserstoff und 0.4487 Kohlensäure = 44.1 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.0731 Substanz gaben 0.0262 Bromsilber = 15.26 pCt. Brom und 0.0991 Baryumsulfat = 18.6 pCt. Schwefel.

Ber. für $CBr(SO_2C_6H_5)_3$		Gefunden I.	II.	
C	44.28	44.1	—	pCt.
H	2.91	3.2	—	»
S	18.68	—	18.6	»
Br	15.53	—	15.26	»
O	18.60	—	—	»
	100.00.			

[1]) Aehnliche Beobachtungen hat Fromm bei der Zersetzung von Disulfonbromiden: $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$ und $CH_3CBr(SO_2C_2H_5)_2$ gemacht, s. Ann. Chem. Pharm. 253, 141.

Triphenylsulfonmethylmethan, $CCH_3(SO_2C_6H_5)_3$.

Um das saure Wasserstoffatom des Triphenylsulfonmethans durch Methyl zu ersetzen, wurde das Trisulfon in halbalkoholischer Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl sowohl am Rückflusskühler lange Zeit gekocht als auch mehrere Tage im geschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, ohne dass Reaction eintrat. Erst durch anhaltendes Erhitzen des Reactionsgemisches auf 115° im Rohr wurden geringe Mengen einer in Natronlauge unlöslichen Substanz gebildet, welche durch den Schmp. 182° als Methylproduct des Trisulfons erkannt wurde, nachdem ich dasselbe in grösserer Menge nach andern Methoden dargestellt hatte (s. unten).

Versuche mit dem Silbersalz des Trisulfons und Jodmethyl führten ebensowenig zum Ziel; es wurde wohl Jodsilber in reichlichen Mengen ausgeschieden, Methylirung fand aber nicht statt, so dass augenscheinlich die Reaction im Sinne folgender Gleichung verlief:

$$CAg(SO_2C_6H_5)_3 + H_2O + CH_3J = CH(SO_2C_6H_5)_3 + CH_3OH + AgJ.$$

Auch die Methode, welche ich bei Darstellung des Diäthylsulfonphenylsulfonmethylmethan, $CH_3C\begin{cases}(SO_2C_2H_5)_2\\(SO_2C_6H_5),\end{cases}$ angewandt hatte, erwies sich im vorliegenden Falle als wenig brauchbar; dieses Methylproduct war durch Oxydation des methylirten Disulfonsulfids erhalten worden. Da aber eine Trennung der Methylproducte vom Trisulfon und vom Disulfonsulfid[1]) hier nicht möglich war, musste die Oxydation mit Permanganat und Schwefelsäure vollständig zu Ende geführt werden, was nur mit sehr grossem Verlust an Substanz zu erreichen war. Immerhin wurde soviel Substanz gewonnen, um eine Analyse ausführen zu können.

I. 0.271 Substanz gaben 0.4237 Kohlensäure = 53.68 pCt. Kohlenstoff und 0.1076 Wasser = 4.41 pCt. Wasserstoff.

II. 0.0763 Substanz gaben 0.1195 Baryumsulfat = 21.52 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $CH_3C(SO_2C_6H_5)_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	53.33	53.68	—	pCt.
H	4.00	4.41	—	»
S	21.34	—	21.52	»
O	21.33	—	—	»
	100.00			

Die Darstellung grösserer Mengen des Methylproductes wurde nach einer andern, im Folgenden näher beschriebenen Methode ausgeführt.

[1]) Laves, diese Berichte XXIII, 1416.

Ueber die Einwirkung von Methylchloroform und von Benzotrichlorid auf Mercaptane.

Der Orthothiophenylessigsäureäther: $CH_3C(SC_6H_5)_3$ entsteht dadurch, dass drei Mol. Phenylmercaptan, in überschüssiger 20procentiger Natronlauge gelöst, mit 2 Mol. Methylchloroform am Rückflusskühler drei Tage lang gekocht werden. Die Reaction erfolgt langsamer als bei Anwendung von Chloroform; die Ausbeute an Aether ist nahezu quantitativ.

Beim Erkalten des Reactionsgemisches erstarrt die untere Schicht zu einer gelblichen Krystallmasse; die darüber befindliche wässerige Schicht wird entfernt, falls sie frei von Mercaptan ist. Der zurückbleibende Aether wird mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch er in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 71.5° erhalten wird.

Die Analyse lieferte folgende, dem Orthothiophenylessigsäureäther entsprechende Werthe:

I. 0.2522 g Substanz gaben 0.1251 g Wasser = 5.51 pCt. Wasserstoff und 0.6305 g Kohlensäure = 67.91 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.1227 g Substanz gaben 0.2417 g Baryumsulfat = 27.01 pCt. Schwefel.

Ber. für $CH_3C(SC_6H_5)_3$		Gefunden I.	II.	
C	67.8	67.91	—	pCt.
H	5.1	5.51	—	»
S	27.1	—	27.01	»
	100.00.			

Die Krystalle sind in Chloroform, Aether, Benzol und in heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol und in Wasser unlöslich. Erhitzt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt die für Thiophenol charakteristische violette Färbung auf; concentrirte Salpetersäure wirkt heftig oxydirend ein. Durch verdünnte Säuren aber wird der Orthothiophenylessigsäureäther nicht angegriffen, auch nicht durch Alkalien.

Triphenylsulfonmethylmethan, $CH_3C(SO_2C_6H_5)_3$,

erhält man in quantitativer Ausbeute durch Oxydation des Trithioäthers. — Die Darstellung dieses Trisulfons auf anderem Wege gelingt nur sehr schwierig, wie oben bereits gezeigt ist. — Man löst 10.0 g bis 20.0 g des Aethers in wenig Benzol und fügt unter beständigem Schütteln in kleinen Portionen eine eiskalte Mischung gleicher Theile Permanganatlösung (5 pCt.) und Schwefelsäure (2 pCt.) hinzu, bis Permanganat nicht mehr reducirt wird. Löst man darauf den ausgeschiedenen Braunstein in schwefliger Säure, so bleibt eine schmutzig

weisse Masse zurück, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird in weissen glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 182°.

Analyse:

I. 0.3368 g Substanz gaben 0.132 g Wasser = 4.35 pCt. Wasserstoff und 0.6547 g Kohlensäure = 53.1 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.1166 g Substanz gaben 0.1808 g Baryumsulfat = 21.3 pCt. Schwefel.

	Ber. für $CH_3C(SO_2C_6H_5)_3$	Gefunden I.	II.	
C	53.33	53.1	—	pCt.
H	4.00	4.35	—	»
S	21.34	—	21.3	»
O	21.33	—	—	»
	100.00.			

Das Trisulfon ist in Wasser unlöslich, ebenso in Alkalien, da ein saures Wasserstoffatom nicht vorhanden ist. Leicht löslich ist es in Chloroform und kann, analog den übrigen Trisulfonen, durch Zusatz von Aether aus dieser Lösung gefällt werden.

Gegen Alkalien und Säuren ist das Trisulfon äusserst beständig; löst man es in concentrirter Schwefelsäure oder in Eisessig, so wird es durch Wasserzusatz unverändert wieder ausgefällt. Zersetzung, und zwar oxydative Spaltung erleidet es dagegen durch Einwirkung von Alkalien mit Permanganat in der Wärme. Als Spaltungsproduct treten Benzolsulfonsäure und Essigsäure auf; erstere wurde in das charakteristische Benzolsulfamid übergeführt, letztere mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol in Essigäther.

Erhitzt man Aethylmercaptan, Natronlauge und Methylchloroform in Druckflaschen mehrere Tage auf 100°, so erhält man Orthothioäthylessigsäureäther, ein braunes, übelriechendes Oel, $CH_3C(SC_2H_5)_3$. Dasselbe wird vermittelst Permanganat und Schwefelsäure zu dem entsprechenden Trisulfon oxydirt: $CH_3C(SO_2C_2H_5)_3$, worüber an anderer Stelle berichtet wurde.[1]) Hier findet also Abspaltung einer Sulfidgruppe nicht statt, wie es bei der Oxydation des Orthothioameisensäureäthyläthers der Fall ist. Das Trisulfon krystallisirt in glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 140°, welche ausser in Chloroform und Alkohol auch in heissem Wasser ziemlich löslich sind; gegen Alkalien und Säuren ist es sehr beständig.

In analoger Weise wie auf Chloroform und Methylchloroform liess man Mercaptan und Alkali auf Benzotrichlorid einwirken, um Orthothioäther zu erhalten und durch deren Oxydation Trisulfon.

---

[1]) Laves, Archiv der Pharmacie 1891, Heft 6.

Die Versuche ergaben, dass entsprechend der lockern Bindung der Chloratome im Benzotrichlorid theilweise Reduction stattfindet, bevor die Halogene durch Sulfidreste substituirt werden, so dass einheitliche Reactionsproducte durchaus nicht gebildet werden.

Durch tagelanges Erhitzen von Phenyl- resp. Aethylmercaptan mit Natronlauge und Benzotrichlorid in Druckflaschen auf 115° erhielt man zähe bräunliche Oele, aus denen Orthothiobenzoësäureäther nicht isolirt werden konnten. Durch die Oxydation dieser Oele wurden Trisulfone nicht gebildet, wohl aber Disulfone in geringer Ausbeute. Demnach muss man annehmen, dass Orthothiobenzoësäureäther nicht vorlagen, sondern dass Benzotrichlorid erst zu Benzalchlorid reducirt wurde, und dass sodann Mercaptalbildung statt hatte.

Benzylidendiphenylsulfon, $C_6H_5CH(SO_3C_6H_5)_2$. Oxydirt man das ölige Reactionsproduct aus Phenylmercaptan, Natronlauge und Benzotrichlorid unter schwachem Erwärmen mit Permanganat und Schwefelsäure und löst den ausgeschiedenen Braunstein in schwefliger Säure, so hinterbleibt eine weissliche Masse, die vorzugsweise aus Phenyldisulfid besteht. Man extrahirt dieselbe mit Natronlauge, wobei Disulfon und Benzoësäure in Lösung gehen, und fällt das erstere wieder vermittelst Kohlensäure. Das Disulfon wird sodann getrocknet und mit Aether gewaschen; aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es kleine weisse Nadeln vom Schmp. 262° dar, deren Analyse folgende Werthe ergab:

I. 0.197 g Substanz gaben 0.4408 g Kohlensäure = 61.03 pCt. Kohlenstoff und 0.0833 g Wasser = 4.7 pCt. Wasserstoff.

II. 0.0985 g Substanz gaben 0.1256 Baryumsulfat = 17.5 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_6H_5CH(SO_2C_6H_5)_2$		Gefunden I.	II.	
C	61.3	61.03	—	pCt.
H	4.3	4.7	—	»
S	17.2	—	17.5	»
O	17.2	—	—	»
	100.00 pCt.			

Das Benzylidendiphenylsulfon zeigt nur schwach saure Eigenschaften, insofern es in Alkalien schwer löslich ist, es gelang auch bei diesem Disulfon nicht mehr, das saure Wasserstoffatom durch Halogen zu ersetzen, eine Eigenschaft, welche sonst den Disulfonen der Allgemeinformel: $RCH(SO_2R)_2$ zukommt[1]). Gleich den anderen Disulfonen[2]) wird es aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es erst beim Erwärmen zerstört.

---

[1]) Baumann, diese Berichte XIX, 2808.

[2]) Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 137.

Das Benzylidendiphenylsulfon wurde ferner dargestellt durch Oxydation des Phenylmercaptals von Benzaldehyd und die Identität dieses Disulfones mit dem oben beschriebenen festgestellt.

Die Einwirkung des Aethylmercaptans auf Benzotrichlorid bei Gegenwart von Alkali verläuft ebenso wie die des Phenylmercaptans. Aus dem Oxydationsproducte des dabei erhaltenen Oeles wurde nur Benzylidendiäthylsulfon, $C_6H_5CH(SO_2C_2H_5)_2$, erhalten, welches bei 133° schmilzt, aus Chloroform in glasglänzenden Tafeln krystallisirt, und in jeder Hinsicht mit dem von Fromm[1]) durch Oxydation des Benzylidenäthylmercaptals gewonnenen Disulfon identisch sich erwies.

Die früher beschriebenen Versuche zeigen, dass die Oxydation der Orthothioameisensäureäther anders verläuft als die der Orthothioessigsäureäther; letztere werden direct zu Trisulfonsulfiden, wenn Phenylgruppen vorhanden sind, — zu Disulfonen, wenn Aethylgruppen vorhanden sind.

Unter diesen Umständen musste es von Interesse sein, die Untersuchungen auch auf Derivate des Benzylmercaptans auszudehnen. Zu dem Zwecke wurde zunächst nach den Angaben von Dennstedt[2]) der Orthothiobenzylameisenäther dargestellt.

Bei der Oxydation dieses Körpers, welcher in der gleichen Weise, wie früher beschrieben, ausgeführt wurde, erhielt ich zwei gut krystallisirende Producte, welche durch fractionirtes Lösen in Chloroform von einander getrennt werden konnten: das Dibenzylsulfonmethan $CH_2(SO_2C_7H_7)_2$ und das Dibenzylsulfonthiobenzylmethan:

$$CH\begin{matrix}(SC_7H_7)\\ \\ (SO_2C_7H_7)_2\end{matrix}.$$

Ersteres wird von Chloroform leicht gelöst und durch Zusatz von Aether wieder ausgeschieden; so gereinigt stellt es ein weisses amorphes Pulver dar vom Schmelzpunkt 207.5°.

Analyse:

I. 0.251 g Substanz gaben 0.5133 g Kohlensäure = 55.77 pCt. Kohlenstoff und 0.114 g Wasser = 5.05 pCt. Wasserstoff.

II. 0.0895 g Substanz gaben 0.1352 g Baryumsulfat = 20.27 pCt. Schwefel.

	Ber. für $CH_2(SO_2C_7H_7)_2$	Gefunden I.	II.	
C	55.50	55.77	—	pCt.
H	4.90	5.05	—	»
S	19.85	—	20.27	»
O	19.76	—	—	»
	100.00			

[1]) Ann. Chem. Pharm. **253**, 156.

[2]) Diese Berichte XI, 2265.

Das Dibenzylsulfonmethan ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und in wässriger Natronlauge schwer löslich, leicht dagegen in alkoholischer Natronlauge, in Chloroform und in Eisessig. Es ist identisch mit dem Oxydationsproduct des Methylenbenzylmercaptals, $CH_2(SC_7H_7)_2$, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde.

Der in Chloroform schwer lösliche Theil des Oxydationsproductes stellt, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 214° dar, deren Analyse Werthe lieferte, welche dem Dibenzylsulfonthiobenzylmethan, $CH\begin{matrix}SC_7H_7\\(SO_2C_7H_7)_2,\end{matrix}$ nahe kommen.

I. 0.1305 g Substanz gaben 0.0622 g Wasser = 5.27 pCt. Wasserstoff und 27.99 g Kohlensäure = 58.53 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.0673 g Substanz gaben 0.104 g Baryumsulfat = 21.23 pCt. Schwefel.

III. 0.0878 g Substanz gaben 0.1359 g Baryumsulfat = 21.27 pCt. Schwefel.

Ber. für $CH\begin{matrix}(SC_7H_7)\\(SO_2C_7H_7)_2\end{matrix}$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	59.16	58.53	—	—	pCt.
H	4.95	5.27	—	—	»
S	21.53	—	21.23	21.27	»
O	14.36	—	—	—	»
	100.00				

Die gefundenen niedrigen Werthe für Kohlenstoff und Schwefel sprechen dafür, dass die Substanz nicht ganz frei war von Disulfon, dessen vollständige Entfernung nicht erreicht werden konnte.

Das Disulfonsulfid ist in Eisessig leicht löslich; weniger gut in Chloroform, wässeriger Natronlauge und heissem Alkohol.

Die sauren Eigenschaften sind demnach gegenüber dem Diphenylsulfonthiophenylmethan: $CH\begin{matrix}(SC_6H_5)\\(SO_2C_6H_5)_2\end{matrix}$ [1] und dem Diäthylsulfonthiophenylmethan: $CH\begin{matrix}(SC_6H_5)\\(SO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$ [2] stark abgeschwächt. Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge, ferner durch concentrirte Schwefelsäure, wird es ebenso wie diese zersetzt. Versuche, durch alkalische Oxydation das Disulfonsulfid in Trisulfon überzuführen, schlugen fehl.

Schwieriger als die Darstellung des Orthothioameisensäurebenzyläthers gestaltete sich die des Orthothioessigsäurebenzyläthers.

---

[1]) Laves, diese Berichte XXIII, 1416.

[2]) Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 156.

Die besten Ausbeuten werden auf die Weise erhalten, dass 3 Mol. Benzylmercaptan, in überschüssiger 20procentiger Natronlauge gelöst, mit 2 Mol. Methylchloroform in Druckflaschen 5 Tage lang auf 115° erhitzt werden. Das Reactionsproduct, ein braunes Oel, wird in heissem Alkohol, dem 5 pCt. Benzol zugesetzt sind, gelöst und mehrmals mit Thierkohle ausgekocht. Bei langsamem Verdunstenlassen des Lösungsmittels, am besten in Winterkälte, scheiden sich weisse, glasglänzende Krystalle vom Schmp. 46° aus, deren Analyse folgende Werthe lieferte:

I. 0.1606 g Substanz gaben 0.4118 g Kohlensäure = 69.75 pCt. Kohlenstoff und 0.0938 g Wasser = 6.46 pCt. Wasserstoff.
II. 0.1075 g Substanz gaben 0.189 g Baryumsulfat = 24.15 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $CH_3C(SC_7H_7)_3$	Gefunden I.	II.	
C	69.68	69.75	—	pCt.
H	6.07	6.46	—	»
S	24.25	—	24.15	»
	100.00			

Der Körper löst sich leicht in Chloroform, Aether und Benzol, weniger gut in Alkohol. Gegen Alkalien und verdünnte Säuren ist er selbst in der Wärme sehr beständig; durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wird er vollständig zersetzt, durch Salzsäure gespalten.

Durch Oxydation des in wenig Benzol gelösten Aethers vermittelst Permanganat und Schwefelsäure erhält man ein in Alkalien unlösliches weisses Pulver, welches ein Gemenge darstellt. Extrahirt man dasselbe mit warmem Alkohol, so geht das Sulfonsulfid $CS_3CH{<}^{SC_7H_7}_{SO_2C_7H_7}$ nebst etwas Trisulfon in Lösung; dem Rückstande lässt sich mit Eisessig die Hauptmenge des Trisulfons entziehen, während eine manganhaltige Substanz zurückbleibt, welche in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Das Tribenzylsulfonmethylmethan, $CH_3C(CO_2C_7H_7)_3$,

bildet den wesentlichsten Theil des Reactionsproductes, wenn reines Ausgangsmaterial verwandt wird. Behufs Reindarstellung fällt man das Trisulfon aus Eisessiglösung durch Zusatz von viel Wasser, wäscht mit Alkohol aus und krystallisirt aus Chloroform um; so gereinigt erhält man den Körper in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 218°.

Analyse:

I. 0.31305 Substanz gaben 0.6407 Kohlensäure = 55.9 pCt. Kohlenstoff
» » » 0.1483 Wasser = 5.26 » Wasserstoff.
II. 0.1604 » » 0.2302 Baryumsulf. = 19.7 » Schwefel.

	Berechnet für $CH_3C(SO_2C_7H_7)_3$	Gefunden I.	II.	
C	56.1	55.9	—	pCt.
H	4.9	5.26	—	»
S	19.56	—	19.7	»
O	19.45	—	—	»
	100.00			

Das Trisulfon ist in Chloroform und in heissem Alkohol etwas löslich, leichter in Eisessig und heissem Chloroform; von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure wird es beim Erwärmen zerstört.

Benzylsulfonthiobenzylmethylmethan,

$$CH_3CH<\begin{matrix}SC_7H_7\\SO_2C_7H_7,\end{matrix}$$

findet sich im Reactionsgemisch in erheblichen Mengen nur bei Oxydation von unreinem Aether, zumal des nicht krystallisirten. Gewonnen wird es durch Extrahiren des Oxydationsproductes mit Alkohol, gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben; weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 151°, die durch conc. Schwefelsäure und Salpetersäure sofort zersetzt werden, in Aether, Benzol und in Alkalien unlöslich, in Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich sind.

Analyse:

I. 0.2507 Substanz gaben 0.574 Kohlensäure = 62.39 pCt Kohlenstoff
« « « 0.133 Wasser = 5.95 « Wasserstoff.
II. 0.1305 « « 0.1957 Baryumsulf. = 20.6 « Schwefel.

Ber. für $CH_3CH<\begin{matrix}SS_7H_7\\SO_2C_7H_7\end{matrix}$		Gefunden I.	II.	
C	62.69	62.39	—	pCt.
H	5.9	5.95	—	»
S	20.95	—	20.6	»
O	10.46	—	—	»
	100.00			

Bemerkenswerthe Unterschiede gegenüber dem Phenyl- und Aethylmercaptan ergeben sich somit bei Benzylmercaptan insofern, als durch Oxydation des Orthothioameisensäureäthers des letzteren Disulfon und Disulfonsulfid resultirt, ersteres wahrscheinlich durch secundäre Zersetzung des letzteren. Diese Körper sind weniger sauer als die entsprechenden, welche Aethyl- resp. Phenylsulfongruppen enthalten

Die Oxydation des Orthothiobenzylessigsäureäthers führt zwar auch zu Trisulfon, doch zugleich zu Nebenproducten, welche bei den andern Orthothioessigsäureäthern nicht gebildet wurden.

Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf Benzylmercaptan und Natronlauge führte ebenfalls zu einem zähen, braunen Oel, in welchem Orthothiobenzoësäurebenzyläther vorhanden sein musste, da das Oxydationsproduct Trisulfon enthielt; die Reindarstellung des Aethers gelang nicht.

Das Oxydationsproduct dieses Oeles wurde mit kaltem Alkohol und mit Aether häufig extrahirt, der Rückstand sodann mit schwach weingeistiger Natronlauge gekocht. Hierbei ging Benzylidendibenzylsulfon $C_6H_5CH(SO_2C_7H_7)_2$ in Lösung, welches bei 213° schmilzt; der Schwefelgehalt betrug 16.32 pCt. (berechnet: 16.05 pCt.).

Ein Theil des Rückstandes wurde von der weingeistigen Natronlauge nicht gelöst; dagegen löste er sich in Chloroform. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich feine Nadeln aus vom Schmelzpunkt 207°, deren Analyse dem Benzenyltribenzylsulfon entsprach:

I. 0.2361 Substanz gaben 0.101 Wasser = 5.1 pCt. Wasserstoff
« « « 0.5233 Kohlensäure = 60.4 « Kohlenstoff.
II. 0.118 « « 0.1465 Baryumsulfat = 17.05 « Schwefel.

	Berechnet für $C_6H_5C(SO_2C_7H_7)_2$	Gefunden I.	II.	
C	60.6	60.4	—	pCt.
H	4.75	5.1	—	»
S	17.35	—	17.05	»
O	17.33	—	—	»
	100.00			

Die Ausbeuten an Trisulfon sind nur sehr gering, weit geringer als die an Disulfon.

Das Trisulfon löst sich in Eisessig und in Chloroform, in allen anderen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich.

Gegen Säuren und Alkalien ist es sehr beständig; conc. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken erst beim Erwärmen zerstörend ein.

Laboratorium des Prof. Baumann, Freiburg i. B.

50. E. Baves: Ueber die Bildung von Trisulfonen aus Disulfonen, und über Versuche zur Darstellung von Tetrasulfonen.

(Eingegangen am 27. Januar.)

Vor einiger Zeit hat E. Fromm [1]) gezeigt, dass Diäthylsulfondibrommethan durch Einwirkung von Natriumphenylmercaptid in wässeriger Lösung Diäthylsulfonthiophenylmethan, $CH<^{S.C_6H_5}_{(SO_2C_2H_5)_2}$, bildet; ferner, dass dieses Disulfonsulfid durch Oxydation mit Permanganat und Natronlauge in ein Trisulfon übergeführt wird, $CH<^{SO_2C_6H_5}_{(SO_2C_2H_5)_2}$. Beide Körper besitzen im Methanrest ein stark saures Wasserstoffatom, vermöge dessen sie sehr reactionsfähig sind.

Da hierüber eingehendere Untersuchungen bisher nicht angestellt sind, so habe ich es auf Anregung von Hrn. Prof. Baumann und im Einverständnisse mit Hrn. Dr. Fromm unternommen, im Anschluss an andere Arbeiten über Polysulfone die Versuche Fromm's weiterzuführen.

Zu dem Zwecke wurde das Disulfonsulfid nach Fromm's Vorschrift dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, wird es in glasglänzenden farblosen Tafeln vom Schmp. 86° erhalten, die in Wasser unlöslich sind, in Alkalien aber leicht sich lösen. Das Disulfonsulfid zersetzt beim Kochen kohlensaure Alkalien, eine Eigenschaft, welche dem Diäthylsulfonmethan, $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$, nicht zukommt; demnach ist es stärker sauer als dieses [2]). Der saure Charakter und die Reactionsfähigkeit des Disulfonsulfids ist bedingt durch das Wasserstoffatom im Methanrest. Dasselbe kann durch Halogene nicht ersetzt werden, wohl aber durch Alkyle.

Diäthylsulfonthiophenylmethylmethan,

$$CH_3C<^{SC_6H_5}_{(SO_2C_2H_5)_2},$$

wird in fast quantitativer Ausbeute gebildet dadurch, dass man das Disulfonsulfid in verdünnter, halbalkoholischer Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Jodmethyl zwei Tage lang in zugeschmolzenen Röhren auf circa 90° erhitzt; höhere Temperatur ist zu vermeiden. Das Reactionsgemisch wird nach dem Verdunsten des Alkohols mit zweiprocentiger wässeriger Natronlauge digerirt zur Entfernung unveränderten Disulfonsulfis und des Jodnatriums. Das Methylproduct

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, 166.

[2]) Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 166.

bleibt ungelöst zurück und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 113° erhalten; es ist in Wasser unlöslich, in Chloroform, Aether, Benzol und in heissem Alkohol ziemlich löslich.

Analyse:

0.2275 g Substanz gaben 0.1125 g Wasser = 5.5 pCt. Wasserstoff und 0.3702 g Kohlensäure = 44.4 pCt. Kohlenstoff.

0.1029 g Substanz gaben 0.2228 g Baryumsulfat = 29.75 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $CH_3C<^{SC_6H_5}_{(SO_2C_2H_5)_2}$	Gefunden I.	II.	
C	44.7	44.4	—	pCt.
H	5.59	5.5	—	»
S	29.8	—	29.75	»
O	19.91	—	—	»
	100.00.			

Das saure Wasserstoffatom ist in diesem Körper durch Methyl ersetzt, wodurch eine neutrale Verbindung entstand. Durch Alkalien wird er dementsprechend nicht gelöst; anhaltendes Kochen mit solchen hat Zerfall des Moleküls zur Folge, wobei Essigsäure, Schwefelsäure, Aethylsulfosäure und Phenyldisulfid auftreten.

Die Oxydation des Diäthylsulfonthiophenylmethans hat Fromm in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat ausgeführt und das entstandene Trisulfon durch Säuren gefällt.

Bessere Ausbeuten (gegen 70 pCt.) werden erzielt auf die Weise, dass man durch die alkalische Lösung des Disulfonsulfids beständig Kohlensäure leitet, während aus einem Scheidetrichter langsam das Oxydationsgemisch zufliesst, bestehend aus gleichen Theilen einer fünfprocentigen Kaliumpermanganatlösung und dreiprocentigen Natronlauge. Schwaches Erwärmen befördert die Oxydation und führt sie in 1—2 Tagen zu Ende. Um das Trisulfon zu gewinnen, wird die entfärbte Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein getrennt, schwach angesäuert und zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand extrahirt man mit siedendem Alkohol das Trisulfon, welches behufs weiterer Reinigung nach dem Verjagen des Alkohols in wenig Chloroform gelöst und durch Zusatz von Aether gefällt wird.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Es löst sich bei 15° C. ungefähr in 50 Theilen Wasser oder Alkohol; in Natronlauge ist es sehr leicht löslich. Chloroform löst das Trisulfon fast zu gleichen Theilen; in Aether und Benzol löst es sich schwer. Das Diäthylsulfonphenylsulfonmethan hat stark saure Eigenschaften; es treibt Kohlensäure und Essigsäure aus; seine wässrige Lösung röthet Lakmuspapier.

Das Kaliumsalz wird erhalten durch Titration des Trisulfons mit Kalilauge und Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol; es bildet kleine, säulenförmige Prismen.

0.2825 Substanz gaben 0.0529 g Kaliumsulfat = 10.1 pCt. Kalium.

Ber. für $CK<^{(SO_2C_2H_5)_2}_{SO_2C_6H_5}$		Gefunden
K	10.32	10.1 pCt.

Das Baryumsalz, gewonnen durch Kochen der wässerigen Trisulfonlösung mit Baryumcarbonat, Filtriren und Eindampfen, krystallisirt in rhombischen Täfelchen.

0.3585 g Substanz gaben 0.1013 g Baryumsulfat = 16.62 pCt. Baryum.

Ber. für $Ba\left[C<^{SO_2C_6H_5}_{(SO_2C_2H_5)_2}\right]_2$		Gefunden
Ba	16.8	16.62 pCt.

Das Silbersalz bildet sich durch anhaltendes Kochen von Trisulfonlösung mit frisch gefälltem Silberoxyd; es konnte weder krystallisirt noch absolut frei von Trisulfon erhalten werden.

0.215 g Substanz gaben 0.0501 g Silber = 23.3 pCt.

Ber. für $CAg<^{(SO_2C_2H_5)_2}_{SO_2C_6H_5}$		Gefunden
Ag	24.15	23.3 pCt.

Der Methenylwasserstoff des Trisulfons ist ferner ersetzbat durch Chlor und Brom, nicht aber durch Jod.

Halogenproducte.

Leitet man durch wässrige, kalte Lösung von Trisulfon Chlorgas, so entsteht sogleich ein weisser amorpher Niederschlag, der aus heissem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 130° krystallisirt. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0.2595 g Substanz gaben 0.0954 g Wasser = 4.1 pCt. Wasserstoff und 0.3336 g Kohlensäure = 35.06 pCt. Kohlenstoff.

0.124 g Substanz gaben 0.2334 g Baryumsulfat = 25.85 pCt. Schwefel und 0.0465 g Chlorsilber = 9.28 pCt. Chlor.

	Berechnet für $CCl<^{(SO_2C_2H_5)_2}_{SO_2C_6H_5}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	35.27	35.06	—	pCt.
H	4.00	4.1	—	»
S	25.63	—	25.85	»
O	25.63	—	—	»
Cl	9.47	—	9.28	»
	100.00.			

Das Diäthylsulfonphenylsulfonmethanchlorid ist in heissem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in Chloroform und heissem Alkohol. Von kalter Natronlauge wird es weder gelöst noch zersetzt; kochende Natronlauge führt sogleich Zersetzung herbei in Trisulfon, Diäthylsulfonmethan (durch Lösen in Aether von ersterem getrennt und durch Schmelzpunkt identificirt), sowie in einen in Natronlauge unlöslichen Körper vom Schmelzpunkt 91°, der aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte.

Das Bromid entsteht durch Zusatz von Bromwasser zu einer kalten wässerigen Lösung von Trisulfon. Im directen Sonnenlicht ist die Reaction bald beendet; ein grosser Ueberschuss an Brom muss vermieden werden. Das Bromid verhält sich dem Chlorid durchaus analog. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 135°, aus siedendem Wasser dagegen in Form feiner Nadeln; durch langsames Verdunsten einer Benzollösung in dicken Tafeln.

Analyse:

0.2659 g Substanz gaben 0.0942 g Wasser = 3.93 pCt. Wasserstoff und 0.3075 g Kohlensäure = 31.54 pCt. Kohlenstoff.

0.155 g Substanz gaben 0.0679 g Bromsilber = 18.65 pCt. Brom und 0.261 g Baryumsulfat = 23.12 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $CBr<^{SO_2C_6H_5}_{(SO_2C_2H_5)_2}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	31.5	31.54	—	pCt.
H	3.6	3.93	—	»
S	22.95	—	23.12	»
O	22.95	—	—	»
Br	19.00	—	18.65	»
	100.00.			

Das Methylproduct des Trisulfons konnte durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz und auf das Silbersalz des Trisulfons nicht erhalten werden. Es wurde dargestellt durch partielle Oxydation des Diäthylsulfonthiophenylmethylmethans, $CH_3C<^{(SO_2C_2H_5)}_{(SC_6H_5)}$, unter Zusatz von etwas Benzol. (Bei vollständiger Oxydation zu Trisulfon wird der grösste Theil der Substanz durch Permanganat zerstört).

Um noch beigemengtes Disulfonsulfid zu entfernen, löst man, nachdem das Benzol verjagt und der ausgeschiedene Braunstein in schwefliger Säure gelöst ist, das zurückbleibende Reactionsproduct in wenig Chloroform und fügt viel Aether hinzu. Hierdurch wird das Trisulfon gefällt, Disulfonsulfid bleibt in Lösung. Durch Umkrystal-

lisiren aus kochendem Wasser wird das Diäthylsulfonphenylsulfonmethylmethan rein erhalten in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 109°.

Analyse:

I. 0.311 Substanz gaben 0.154 Wasser = 5.52 pCt. Wasserstoff.
0.311 Substanz gaben 0.4607 Kohlensäure = 40.4 pCt. Kohlenstoff.
II. 0.1355 Substanz gaben 0.2695 Baryumsulfat = 27.3 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $CH_3C\langle^{(SO_2C_2H_5)_2}_{(SO_2C_6H_5)}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	40.67	40.4	—	pCt.
H	5.1	5.52	—	»
S	27.12	—	27,3	»
O	27.11	—	—	»
	100.00.			

Das methylirte Trisulfon ist in kaltem Wasser, in Benzol und in Aether so gut wie unlöslich; in Chloroform, Alkohol und heissem Wasser löst es sich leicht. Analog dem methylirten Disulfonsulfid besitzt es saure Eigenschaften nicht mehr; gegen Alkalien ist es sehr beständig, ebenso gegen Säuren, selbst gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die grosse Reactionsfähigkeit des sauren Wasserstoffatomes im Disulfonsulfid[1]) und Trisulfon liess vermuthen, dass noch ein Mercaptanrest oder Sulfonrest eingeführt werden könnte. Dieses gelang jedoch nicht; im Gegentheil wurde bei einem der Versuche mit dem Silbersalze des Trisulfons Rückbildung zu Diäthylsulfon beobachtet, als man jenes mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge erhitzte.

Es seien hier noch kurz einige erfolglose Versuche erwähnt, welche bezweckten, Verbindungen mit vier Sulfon- resp. Sulfidgruppen an einem Kohlenstoffatom darzustellen.

Aehnliche Versuche sind von Fromm[2]), welcher von Disulfonen ausging, und von Gabriel[3]), welcher Natriumphenylmercaptid auf Chlorpikrin einwirken liess, mit gleichfalls negativem Resultate angestellt worden; Claëssen[4]) hat allerdings ein Kohlenstofftetraäthylmercaptid beschrieben, ohne aber den Beweis zu erbringen, dass er diesen Körper wirklich in Händen hatte.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1416.
[2]) Annal. Chem. Pharm. 253, 166.
[3]) Diese Berichte X, 185.
[4]) Journ. für prakt. Chem. [2] 15, 212.

Da möglicherweise bei Gabriel's Versuchen die Gegenwart von Wasser störend auf die Reaction eingewirkt haben konnte, so wiederholte ich dieselben bei Ausschluss von Wasser, und zwar in alkoholischer Lösung, in Benzol und in ätherischer Lösung, schliesslich ohne Lösungsmittel.

Ferner liess ich auf Halogentrisulfon Natrium einwirken, sowie Benzolsulfochlorid auf Trisulfonsalze.

Schliesslich wurde noch versucht, durch Einwirkung des Silbersalzes vom Triphenylsulfonmethan auf das Chlorid desselben Hexaphenylsulfonäthan darzustellen; indessen trat selbst nach stundenlangem Kochen der wässerigen Lösung des Silbersalzes durchaus keine Reaction ein.

Universitätslaboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann.)

---

51. J. W. Brühl: Zur Kenntniss des Acetessigäthers.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Vor Kurzem ist unter obigem Titel eine interessante und an neuen Beobachtungen reiche Abhandlung von Nef erschienen[1]). In derselben plädirt der Verfasser dafür, dass dem Acetessigäther im freien Zustande die Oxycrotonsäureform $CH_3-COH=CH-CO_2R$ zukomme und er spricht ferner die Ansicht aus, »dass die Begriffe Tautomerie und Desmotropie, sowie der Begriff der labilen oder Pseudoformen, welche so allgemein in der organischen Chemie angenommen worden sind, keineswegs berechtigt sind.« [2]).

Unter den Argumenten für die Oxycrotonsäureform des freien Acetessigäthers wird von Nef der Umstand angeführt, »dass es gelingt den Acetessigäther und die monalkylirten Derivate desselben in absolut ätherischer Lösung mit Natrium in Natriumsalze überzuführen, ohne dass Reduction stattfindet. Wären diese Substanzen Ketone, so würde dies unmöglich sein, denn bei Gegenwart von Diäthylacetessigäther, einem wirklichen Keton, tritt Reduction desselben ein« [3]).

Dass der Diäthylacetessigäther, welchen auch Nef als $CH_3-CO-C(C_2H_5)_2-CO_2R$ auffasst, leichter reducirbar ist als Acetessigäther, dürfte doch wohl kein entscheidender Beweis dafür sein, dass

---

[1]) J. U. Nef, Ann. Chem. Pharm. 266, 52 (1891).
[2]) loc. cit., S. 137.
[3]) a. a. O., S. 66.

der letztere Körper ein Keton nicht sein könne. Denn es ist bekannt, dass verschiedene Ketone nicht mit gleicher Leichtigkeit reducirbar sind.

Der Camphocarbonsäureäther zum Beispiel, welcher unzweifelhaft ein Keton ist und die Formel $C_8H_{14}\begin{cases}CH-CO_2R\\ |\\ CO\end{cases}$ besitzt, wird in absolut ätherischer Lösung durch Natrium ebenfalls in ein Natriumsalz umgewandelt, und zwar in den Körper $C_8H_{14}\begin{cases}C-CO_2R\\ \|\\ C-ONa\end{cases}$, indem der frei werdende Wasserstoff entweicht[1]). Wenn bei Einwirkung von Natrium auf Acetessigäther, wie Nef annimmt, der Körper $CH_3-CONa = CH-CO_2R$ entsteht, so wäre der Vorgang genau derselbe wie bei Camphocarbonsäureäther; ein Einwand gegen die Ketoform des freien Acetessigäthers könnte also hieraus nicht abgeleitet werden.

Als »einwurfsfreien Beweis« für seine Auffassung führt Nef ferner an, »dass eine wirkliche Methylengruppe zwischen zwei Carbonylen überhaupt an und für sich keine sauren Eigenschaften besitzt«, was daraus hervorgehen soll, dass der Malonsäureäther sich in Natronlauge nicht löst (entgegen dem Acetessigäther) und in vollkommener Abwesenheit von Aethylalkohol auch nicht mit Natrium reagirt[2]).

Dieses Argument scheint mir indessen auch keineswegs einwurfsfrei zu sein. Die angeführten Thatsachen zeigen, wie ich glaube, lediglich, dass Malonsäureäther weniger leicht eine Natriumverbindung bildet als Acetessigäther. Nef selbst machte die interessante Beobachtung, dass der Acetylacetessigäther, dem er die Formel $CH_3-COH = C(CO-CH_3)-CO_2R$ zuschreibt, sich gegen Natrium so verhält wie Malonsäureäther, desgleichen der entsprechende Benzoylacetessigäther und der Carbonsäureäther des Acetessigäthers, nach Nef $CH_3-COH = C(CO_2R)_2$. Ja, sogar eine Anzahl wirklicher Carbonsäuren, wie Phtalsäure, Bernsteinsäure, Zimmtsäure greifen in absolut ätherischer Lösung, nach Nef's Versuchen, Natrium nicht an. Aehnlich verhalten sich, wie ich gefunden habe, auch einige Alkohole. Menthol, $C_{10}H_{19}.OH$ und Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, greifen in ätherischer Lösung Natrium nur ausserordentlich langsam an, viel langsamer als Campher oder Menthon, welche Ketone sind und gar kein Hydroxyl enthalten. Um einige Centigramm Natriumborneolat zu erhalten, muss man in ätherischer Lösung Tage lang kochen. Terpineol, $C_{10}H_{17}.OH$, ein dem Borneol isomerer Alkohol, reagirt sogar unter den angegebenen Umständen gar nicht mit Natrium. Bei höheren Temperaturen, in kochenden Lösungen in Toluol oder Xylol bilden sich dagegen die

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3391 (1891).

[2]) a. a. O., S. 67.

Natriumverbindungen des Menthols und Borneols mit Leichtigkeit. Das Terpineol aber, welches ungeachtet seines hohen Siedepunktes (ca. 215°) fast unverändert über Natrium destillirbar ist, nimmt dasselbe auch in Lösungen in Xylol und sogar in Cumol nur äusserst schwierig und unvollständig auf. Erst in siedendem Cymol oder Phenetol, d. h. bei ca. 170—175°, wird das Metall rasch und quantitativ aufgelöst. Ueber das in Gemeinschaft mit Hrn. stud. A. Friedmann dargestellte und bisher unbekannte Natriumterpineolat, sowie die hieraus erhältlichen Verbindungen, gedenken wir demnächst Näheres mitzutheilen. Diese und die eben erwähnten Beobachtungen Nef's führen daher wohl zu dem Schlusse, dass Körper, welche Natriumverbindungen zu bilden vermögen, solche keineswegs unter allen Umständen und mit gleicher Leichtigkeit liefern. Durch Einwirkung von Natrium auf absolut ätherische Lösungen lässt sich demnach ebenso wenig die Gegenwart von Hydroxylgruppen wie diejenige von mit Carbonyl verketteten Methylengruppen immer mit Bestimmtheit feststellen oder entscheiden. Das Verhalten des Malonsäureäthers scheint mir somit ohne Beweiskraft zu sein für die Frage, ob der Acetessigäther im freien Zustande eine Methylengruppe enthält — eine Ketoverbindung, oder eine hydroxylhaltige ist.

Die Annahme Nef's, dass Natrium in Carbonylverbindungen nie in directe Verbindung mit Kohlenstoff trete, kann überdies unmittelbar als irrig nachgewiesen werden. Dies zeigt schon die Natriumverbindung des Camphers, aus welcher Aethylcampher, $C_8H_{14}\begin{cases}CH-C_2H_5\\ |\\ CO\end{cases}$, und Camphocarbonsäureäther, $C_8H_{14}\begin{cases}CH-CO_2R\\ |\\ CO\end{cases}$, erhältlich sind, denen bestimmt diese und nicht die tautomeren Formen zukommen, wie zu erwarten wäre, falls dem Natriumcampher die Structur $C_8H_{14}\begin{cases}CH\\ \|\\ C-ONa\end{cases}$ entspräche. Noch beweiskräftiger ist das Verhalten des Menthons, $C_{10}H_{18}O$, welches zwei Atome Natrium aufnimmt und eine Bicarbonsäure liefert. In der Verbindung $C_{10}H_{18}Na_2O$ muss natürlich mindestens ein Natriumatom direct mit Kohlenstoff verbunden sein. Die Existenz der Bicarbonsäure macht es aber sehr wahrscheinlich, dass auch das andere Natriumatom unmittelbar mit Kohlenstoff vereinigt ist [1]).

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3381, 3382, 3396, 3401, 3706 u. ff. (1891). — v. Pechmann hat neulich (diese Berichte XXIV, 4095 (1891)) darauf hingewiesen, dass in dem Mono- und Dikaliumsalz des Acetondicarbonsäureäthers ähnliche Verhältnisse vorliegen. Er gelangt zu dem Ergebniss, dass der Acetessigäther wie der Acetondicarbonsäureäther im freien Zustande die Ketoform besitzen.

Die Frage, ob dem Acetessigäther im freien Zustande die Ketoform $CH_3-CO-CH_2-CO_2R$ oder die Alkoholform $CH_3-COH=CH-CO_2R$ zukommt, lässt sich aber auch noch auf eine andere Weise prüfen, indem man thatsächlich festzustellen sucht, ob in diesem Körper eine Aethylenbindung vorhanden ist oder nicht. Hierzu ist bekanntlich die spectrometrische Prüfung besonders geeignet. Diese ergiebt nun ein Resultat, welches der Auffassung Nef's keineswegs günstig ist.

Die Dichte und die Brechungsindices des mit der grössten Sorgfalt dargestellten und durch die Analyse als vollkommen rein befundenen Acetessigäthers habe ich bereits vor zwölf Jahren bestimmt [1]).

Die Beobachtung ergab für die damals gebräuchliche Constante der Molecularrefraction $(n-1)\frac{P}{d}$ den Werth 52.88 in Bezug auf die rothe Wasserstofflinie H_α. Für den Acetessigäther liefert aber die Rechnung unter Zugrundelegung der Ketoformel die Zahl 52.6, was mit der Beobachtung sehr gut übereinstimmt. Die Alkoholform, mit einer Aethylenbindung, verlangt dagegen den Werth 54.3, welcher von der Beobachtung weit abweicht.

Die ältere Refractionsconstante führt demnach zu dem Resultate, dass dem Acetessigäther die Ketoform und nicht die Form eines ungesättigten Alkohols zukommt.

Neuerdings wird bekanntlich für die Molecularrefraction der Maassausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ gebraucht und man kann denselben sowohl in Bezug auf rothes Wasserstofflicht als auch in Bezug auf Natriumlicht mit den a priori aus der chemischen Beschaffenheit der Körper abgeleiteten Werthen vergleichen. Für den Acetessigäther ergiebt sich dann das Folgende:

	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	
	H_α	Na
Beobachtet	31.89	31.99
Berechnet für $C_6H_{10}O{<}O''_2$ (Ketoform)	31.53	31.78
Berechnet für $C_6H_{10}O'O{<}O''$ (Oxycrotonsäureform) .	32.55	32.72

Man sieht, dass auch mit Benutzung der neueren Refractionsconstante und in Bezug auf beide angewandten Lichtarten zwischen den beobachteten und den für die Ketoform berechneten Werthen Uebereinstimmung besteht. Für die Oxycrotonsäureform dagegen ergeben

[1]) J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 26 und Tafel II (1880).

sich Abweichungen, welche die zulässigen Versuchsfehler (etwa 0.36 bei dem vorliegenden Moleculargewicht 130) beträchtlich überschreiten.

Das gesammte refractometrische Verhalten des Acetessigäthers macht es also sehr unwahrscheinlich, dass dieser Körper im freien Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur (20°) in der Oxycrotonsäureform besteht.[1])

Dass der Acetessigäther unter gewissen Umständen in dieser Form reagirt, wie es z. B. von Nef in Bezug auf Phenylhydrazin einwandfrei nachgewiesen worden ist, steht natürlich mit dem obigen Resultate in keinem Widerspruch. Unter anderen Bedingungen wird er wohl in der Ketoform reagiren, wie es gegenüber Hydroxylamin und Natriumbisulfit der Fall sein dürfte. Ja, es scheint sogar nicht unmöglich, dass schon durch physikalische Einwirkung Aenderungen in der Molecularstructur dieser labilen Verbindung eintreten könnten, z. B. durch Temperaturänderung oder durch Lösung in verschiedenen Mitteln. Hierüber werden weitere optische Untersuchungen Aufschluss geben können.

Es wird auch von Interesse sein, zu prüfen, wie sich die Substitutionsderivate des Acetessigäthers spectrometrisch verhalten und ebenso andere, als desmotrope betrachtete Verbindungen, wie Succinylobernsteinsäureäther, Phloroglucin, Acetondicarbonsäureäther.

Heidelberg, im Januar 1892.

52. W. Markownikoff: Zur Geschichte der Hydrobenzoësäuren.

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

Mich mit der Untersuchung der Naphtensäuren befassend, die man als Carboxylderivate des Hexanaphtens oder Hexamethylens und seiner Homologen auffassen kann, musste ich zur Prüfung ihrer Structur natürlicherweise auch versuchen aus den Säuren der Benzolreihe durch Hydrogenisirung Säuren derselben Zusammensetzung darzustellen.

Versuche in dieser Richtung sind schon im Jahre 1885 begonnen worden. Nach vielen Misserfolgen blieb ich bei der Methode der Reduction mit Natrium und kochendem Amyl- oder Octylalkohol stehen.

---

[1]) Die Dispersion führt im vorliegenden Falle zu keinem bestimmten Ergebniss.

Aus verschiedenen Gründen war ich aber im Stande, zu Ende 1889 auf der Versammlung der russischen Naturforscher in Petersburg darüber eine Mittheilung zu machen[1]), um mir dadurch die weitere ungestörte Untersuchung zu sichern, um so mehr da ich aus einem persönlichen Gespräch während des Congresses mit Herrn O. Aschan erfuhr, dass er eine Säure $C_7H_{12}O_2$ aus Naphta ausgeschieden hatte.

Bald nach dem Erscheinen der Arbeit von O. Aschan[2]) über Heptanaphtensäuren, die derselbe mit der Hexahydrobenzoësäure für identisch erklärte, schrieb ich ihm, dass meine Hexahydrobenzoësäure krystallinisch ist und bei 28° schmilzt, während die Heptanaphtensäure flüssig ist. Vermuthend aber, dass mein Präparat einige Beimengung enthielt, worauf, wie es schien, auch die Baeyer'sche Permanganatreaction hinwies, entschloss ich mich, die krystallinische Säure in grösseren Quantitäten darzustellen, um noch mehr Anhaltspunkte über ihre Reinheit zu gewinnen. Leider zwang mich der Zustand meiner Gesundheit, der mir in den letzten Jahren zu arbeiten beinahe nicht erlaubte, meine Arbeiten 7 Monate vollkommen ruhen zu lassen. In dieser Zeit erschienen zu meinem Erstaunen zwei Abhandlungen von O. Aschan über die Hydrogenisation der Benzoësäure[3]), in denen er auch eine Hexahydrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 28° beschreibt. Da Herr Aschan hierbei über die ihm aus meiner Arbeit bekannten Thatsachen nichts erwähnt, sehe ich mich genöthigt, einige Mittheilungen zu machen, umsomehr als meine Beobachtungen mit den Angaben Aschan's in einigem Widerspruch stehen.

Die reine Hexahydrosäure, die man durch Krystallisation aus Wasser erhält, schmilzt bei 28.5—29.5°. Sie ist schwerer als Wasser und löst sich in demselben schwer bei gewöhnlicher Temperatur, bedeutend leichter beim Erwärmen. Sie besitzt einen schwachen Geruch, der theils an Valeriansäure, theils an Aethylcrotonsäure erinnert. Ihre Siedetemperatur ist 232—233°, Aschan giebt für sein Product als Siedepunkt 224° an. Sie verbindet sich nicht mit Brom.

Die Prüfung der reinen Säure in einer Sodalösung auf ihr Verhalten zu einer Permanganatlösung 1 : 1000 giebt kaum die Möglichkeit, sie von der Tetrahydrobenzoësäure zu unterscheiden. Die Entfärbung des Chamäleons findet fast augenblicklich statt und den Unterschied in der Schnelligkeit der Entfärbung kann man nur bemerken, wenn man den Versuch parallel mit den beiden Hydrosäuren ausführt.

Die Analysen des Silbersalzes lassen dennoch keinen Zweifel übrig, dass hier die Säure $C_7H_{12}O_2$ vorliegt.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1890, 145. Siehe auch Tageblatt des Congresses.
[2]) Diese Berichte XXIII, 867.
[3]) Diese Berichte XXIV, 1864, 2617.

I. C 35.62, H 4.65, Ag 46.18 pCt.[1])
II. C 35.22, H 4.65, Ag 46.57 » [1])
III. C 35.27, H 4.71, Ag 45.83 »

Berechnet für $C_7 H_{11} O_2 Ag$
C 35.74, H 4.68, Ag 45.95 pCt.

Berechnet für $C_7 H_9 O_2 Ag$
C 36.05, H 3.86, Ag 46.35 »

Die erste Analyse bezieht sich auf ein Salz aus der umkrystallisirten Säure, die zweite auf ein Salz aus abgepresster Säure, und die dritte erhielt ich durch fractionirte Fällung eines Gemenges von krystallinischer und flüssiger Säure.

Ausser der Hexahydrosäure enthält das Rohproduct noch eine krystallinische Säure von sehr niedrigem Schmelzpunkt und noch eine flüssige Säure. Diese beiden sind ungesättigter Natur; sie addiren Brom und entfärben Chamäleon. In kleiner Menge entsteht noch eine Säure, die über 260° siedet, und aus den niedrigeren Fractionen ist Valeriansäure isolirt worden, die sich offenbar bei fortgesetztem Kochen des Amylalkoholates bildet.

Ich denke, Herr Aschan wird mich entschuldigen, wenn ich die Untersuchung über die einbasischen hydroaromatischen Säuren fortsetzen werde.

Moskau, den 27. December 1891.

---

53. J. Mai: Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Diazotoluolchlorid und Diazobenzolchlorid.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die nähere Untersuchung der durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime[2]) entstehenden Körper liess es wünschenswerth erscheinen, das Hydroxylamin als Stammsubstanz der Oxime statt letzterer zu verwenden. Es hat sich hierbei ein ebenso überraschendes als von früheren Untersuchungen abweichendes Resultat ergeben, so dass ich nicht zögere, dasselbe schon heute mitzutheilen. Die Reaction wurde zuerst von E. Fischer[3]) ausgeführt. Derselbe gab moleculare

---

[1]) Das Porcellanschiffchen wurde dabei angegriffen. Die Quantität des Wasserstoffes lässt aber kein Bedenken über die Zusammensetzung der Säure.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3418.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 190.

Mengen von Diazobenzolsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung zusammen. Auf Zusatz von Sodalösung schied sich fast quantitativ Diazobenzolimid ab. Ich habe nun das Verfahren nur in der Weise abgeändert, dass das Diazobenzolchlorid zur alkalischen Hydroxylaminlösung unter Kühlen hinzugefügt wird, so dass sich letzteres im Ueberschusse befindet. Um den Reactionsverlauf quantitativ zu gestalten, verfährt man am besten folgendermaassen: 2 g *p*-Toluidin werden mit 5 g concentrirter Salzsäure zerrieben, alsdann bis zur Lösung mit Wasser versetzt und in gewöhnlicher Weise mit Kaliumnitrit diazotirt. 3 g salzsaures Hydroxylamin werden in Wasser gelöst und 4 g Kalihydrat hinzugefügt. Zu letzterer Lösung lässt man unter Kühlen das Diazotoluolchlorid tropfen. Die Anfangs farblose ölige Abscheidung färbt sich roth und nimmt eine festere Consistenz an. Gegen Schluss macht sich eine nicht unbeträchtliche Gasentwickelung bemerkbar. Hat letztere aufgehört, dann versetzt man mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction, wobei sich der feste Körper löst und ein Oel zurückbleibt, welches durch Schütteln mit Aether extrahirt wird. Die Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich ein fester Körper abscheidet. Das Filtrat liefert durch Ausäthern noch mehr von dieser Substanz. Dieselbe wurde durch Aussehen, Geruch, Schmelzpunkt und Darstellung der Acetylverbindung mit *p*-Toluidin identifizirt. Es ist demnach offenbar die Diazogruppe durch die Amidogruppe substituirt worden. Im Ganzen wurden so aus 5 g *p*-Toluidin 3 g wiedergewonnen.

Auf gleiche Weise wurde Diazobenzolchlorid in Anilin übergeführt. Das nebenbei entstehende Oel hat sich als Diazobenzolimid erwiesen.

Ich habe nun weitere Versuche angestellt, um den Verlauf der Reaction zu erklären.

Zuerst musste der Einwand, dass die Diazolösung unverändertes Toluidin enthielte, dadurch beseitigt werden, dass dieselbe alkalisch gemacht und ausgeäthert wurde, wobei nicht die geringsten Mengen von *p*-Toluidin nachzuweisen waren.

Eine andere Erklärung der Bildung von Toluidin wäre alsdann darin zu finden gewesen, dass anfangs Diazotoluolimid entstand, welches durch das überschüssige Hydroxylamin zu Toluidin reduzirt worden wäre. Zur Entscheidung wurde *p*-Diazotoluolimid mit alkalischer Hydroxylaminlösung längere Zeit behandelt, ohne dass sich jedoch eine Veränderung des ersteren constatiren liess.

Nehmen wir nun schliesslich an, die Reaction sei wie bei Anwendung von Oximen verlaufen und wir hätten also einen Körper von der Formel $C_6H_4(CH_3)N=N-O-NH_2$ als unbeständiges Zwischenproduct erhalten, so lassen sich alle Thatsachen ohne Schwierigkeit

erklären. Dieses Zwischenproduct würde sich dann nach zwei Richtungen zersetzt haben:

1. $C_6H_4(CH_3)N = N-O-NH_2$

giebt $H_2O + C_6H_4(CH_3)N\langle{}^{N}_{\|}{}^{N}$

2. $C_6H_4(CH_3)N = N-O-NH_2$

giebt $N_2O + C_6H_4(CH_3)NH_2$.

ad 1. Wie ich nachgewiesen habe war das nebenbei entstehende Oel Diazotoluolimid.

ad 2. Um den zweiten Reactionsverlauf zu beweisen, musste ich das bei der Operation entweichende Gas einer genaueren Prüfung unterziehen. Dasselbe wurde im Kohlensäurestrom über Kalilauge in drei Portionen aufgefangen und erwies sich als ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul, die ersteren Portionen enthielten mehr Stickstoff, die letzte überwiegend Stickoxydul. Durch Auffangen über Wasser und mehrmaliges Schütteln konnten 50 bis 60 pCt. absorbirt werden. Ausserdem überzeugte ich mich durch Einführung eines glimmenden Spahns von der Natur des Gases. Hiermit glaube ich den Uebergang des *p*-Diazotoluols in *p*-Toluidin erklärt zu haben.

Mit der Frage, ob das Zwischenproduct selbst zu fassen ist, bin ich noch beschäftigt.

Noch will ich hinzufügen, dass ich anstatt Hydroxylamin β-Methylhydroxylamin auf *p*-Diazotoluolchlorid einwirken liess. Dabei scheidet sich sofort ein krystallisirter Körper ab, dessen Untersuchung weiteres Licht über den Mechanismus der obigen Reaction werfen wird.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

54. J. Mai und K. Aschoff: Directe Darstellung des Collidins aus Collidindicarbonsäureäthylester.

[Aus dem Univ.-Laborat. Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die von Hantzsch angegebene Darstellungsweise des Collidins (Annal. 215, 26) zu vereinfachen, versuchten wir, dasselbe direct durch Erhitzen einer Mischung des Collidindicarbonsäureäthylesters mit Natronkalk zu erhalten. Zu dem Zwecke mischten wir 5 g dieses Esters mit ca. 25 g trocknem Natronkalk und unterwarfen das Gemenge in einem Retörtchen der Destillation, indem wir zuerst ganz

schwach, später ziemlich stark erhitzten. Das erhaltene Destillat wurde rectificirt und der bei 170—172° übergehende Antheil, welcher dem von Hantzsch beschriebenem Collidin entsprach, getrennt aufgefangen. Sein Gewicht betrug 1.7 g, also ca. 75 pCt. der theoretischen Menge.

Bei einem zweiten Versuche lieferten 10 g des Esters 3.2 g reines Collidin oder ca. 70 pCt. der berechneten Ausbeute. Es ist also möglich, unter Umgehung der vorherigen Verseifung des Esters durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Collidin durch einfache Destillation des Esters mit Natronkalk zu erhalten, und es verläuft diese Reaction bei vorsichtigem, langsamem Erhitzen fast quantitativ. Um letzteres zu erreichen, empfiehlt es sich, zuerst ein Oelbad anzuwenden.

Im Anschluss daran untersuchten wir das Verhalten des Hydrocollidindicarbonsäureäthylesters bei der trockenen Destillation mit Natronkalk. Ein hierbei auftretender Ammoniakgeruch liess auf eine theilweise Zerstörung des Pyridinringes schliessen; das erhaltene Destillat zeigte den Geruch des Collidins, hatte aber keinen constanten Siedepunkt und war offenbar eine Mischung verschiedener Verbindungen. Ebensowenig war bei der Destillation des Hydroesters mit Natriummethylat ein einheitliches Product zu erhalten; ein Geruch nach Ammoniak trat hier nicht auf. Eine Untersuchung der hierbei entstehenden Verbindungen steht noch aus.

55. Eduard Spiegler: Eine empfindliche Reaction auf Eiweiss im Harne.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den zahlreich bekannten Reactionen zur Auffindung von Eiweiss im Harne ist von den bisher bekannten die Ferrocyankalium-Essigsäure-Reaction die empfindlichste. Doch hat auch diese Reaction eine Grenze, an der es selbst dem Geübtesten schwer fällt zu entscheiden, ob eine auf Eiweiss hinweisende Trübung vorliegt oder nicht.

Diese Grenze noch weiter hinauszustecken, wird durch die Reaction, die ich hiermit vorschlagen zu können glaube, erreicht, denn dieselbe giebt für jene geringsten Eiweissmengen noch eine Entscheidung, wo die Ferrocyankalium-Reaction gar kein oder kein unzweideutiges Resultat mehr liefert.

Es haben gewiss so geringste Eiweissmengen, wie solche ja selbst bei ganz gesunden Individuen häufig genug transitorisch auftreten, keine pathologische Bedeutung, schliesslich will man aber, wenn auch an der Grenze der genannten Reaction, absolute Gewissheit darüber haben, ob solche Spuren vorhanden sind oder nicht, ganz abgesehen davon, dass die constante Ausscheidung auch der geringsten Eiweissmengen immer pathologische Bedeutung hat.

Als Reagens benutze ich eine Lösung von Sublimat, Weinsäure und Sacharose in Wasser in folgender Zusammensetzung:

Sublimat	8.00
Acidum tartar. . . .	4.00
Aqu. destill.	200.00
Sach. alb.	20.00.

Der Harn wird mit wenig concentrirter Essigsäure angesäuert, dann, nachdem er, wenn nöthig, filtrirt worden war, mittelst einer Pipette ganz langsam einer mit dem Reagens etwa zur Hälfte gefüllten Eprouvette an der Wand Tropfen für Tropfen beigefügt, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, sondern übereinander schichten.

Ist nun Eiweiss vorhanden, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Schichten sofort ein scharfer weisslicher Ring.

Derselbe tritt auch dann sofort deutlich auf, wenn die Ferrocyankaliumprobe kein deutliches Resultat mehr giebt. Aber auch bei so geringen Eiweissmengen, die durch die Ferrocyankaliumreaction überhaupt nicht mehr zu erkennen sind, entsteht der Ring längstens nach circa einer Minute ruhigen Stehens. Der Ring ist besonders scharf zu sehen, wenn man als Hintergrund für denselben einen dünnen schwarzen Stab, etwa einen solchen Federstiel benutzt.

Dafür, dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, ist dadurch gesorgt, dass das specifische Gewicht des Reagens recht hoch gewählt wurde. Aus diesem Grunde wird zur stark sauren Reaction des Reagens die feste Weinsäure verwendet. Ohne Zuckerzusatz würde nun das Reagens ein specifisches Gewicht von circa 1.030 haben. Da aber bei der Prüfung von einem um diese Zahl schwankenden Harne keine Schichtung, wie sie zum Gelingen der Reaction unbedingt erforderlich ist, sondern eine Vermischung der beiden Flüssigkeiten eintreten würde, wurde das specifische Gewicht des Reagens zuerst durch reinen Traubenzucker, welcher die Reaction nicht im geringsten beeinträchtigte, später durch den für den vorliegenden Zweck ebenso tauglichen Rübenzucker so erhöht, dass es immer grösser ist als das des Harnes.

Das specifische Gewicht des in der obigen Formel angegebenen Reagens beträgt ca. 1.060 und ist wohl für alle Fälle genügend hoch.

Sollte sich einmal das specifische Gewicht eines stark diabetischen Harnes jenem in störender Weise nähern, dann kann ja dasselbe durch weiteren Zuckerzusatz nach Bedarf erhöht werden.

Hiebei ist es nicht, wie bei der Ferrocyankaliumprobe, der verschiedenen Schärfe der Beobachtung überlassen, ob eine Trübung vorhanden sei oder nicht, sondern die Reaction tritt für Jedermann entweder bestimmt positiv oder negativ auf, je nachdem der Ring auftritt oder fehlt.

Es muss vermieden werden, die Eprouvette heftig zu bewegen, damit eine Vermischung der Schichten nicht stattfinde, wodurch die Deutlichkeit der Reaction beeinträchtigt würde. Die Reaction ist sehr anschaulich: Das klare Reagens und der klare Harn, bei vorhandenem Eiweiss durch den Ring scharf getrennt; fehlt Eiweiss, so liegen die beiden Flüssigkeiten wie etwa Chloroform und Wasser ohne Zwischenschicht scharf übereinander. Zur Ausfällung des Mucins wird der Harn vor dem Filtriren mit etwas concentrirter Essigsäure versetzt. Dies ist auch bei Abwesenheit von Mucin nothwendig zur Zersetzung etwa vorhandener Carbonate, da sonst sofort aus dem Sublimat des Reagens ein Niederschlag von Quecksilbercarbonat entstände. — Erwähnt sei übrigens, dass sich der Niederschlag von Quecksilbercarbonat schon durch sein eigenthümliches käsiges Ansehen zu erkennen giebt und beim Schütteln die Flüssigkeit vollkommen klar wird. Dieser Umstand eignet sich für den Nachweis von geringsten Mengen von Carbonaten im Harne, wo es etwa darauf ankommen sollte.

Durch den Zusatz von Essigsäure wird noch eine andere mögliche Täuschung vermieden, weil hierdurch die an Alkali gebundene Phosphorsäure frei wird und sich mit dieser kein Quecksilberphosphat abscheiden kann, während dieses durch doppelte Umsetzung aus den Alkaliphosphaten und Quecksilberchlorid auf Grund der grossen Affinität des Alkalis (der Phosphate) zum Chlor (des Sublimats) unter Bildung von Chlornatrium ausfällt.

Ein grosser Vortheil dieser Methode liegt darin, dass speciell Bacterienharne nicht erst auf umständlichem Wege geklärt zu werden brauchen, vielmehr können dieselben direct verwendet werden, da der Ring bei vorhandenem Eiweiss sich deutlich von dem durch Bacterien getrübten Harne abhebt.

Mehrere albuminfreie Harne von Wöchnerinnen, die sich durch die Biuretreaction als peptonhaltig erwiesen, gaben diese Reaction nicht. Propepton hingegen giebt die Reaction.

Die Reaction lässt noch den deutlichen Nachweis von 1 zu mehr als 150.000 zu, wie ich mich an einer Lösung von Hühnereiweiss überzeugt habe, die mit der entsprechenden Menge eiweissfreien Harnes verdünnt wurde; ja bei ruhigem Stehenlassen durch ca. eine Minute

erschien noch bei einer Verdünnung von 1 : 225.000 ein deutlich sichtbarer Ring, während für die Ferrocyankaliumreaction eine Empfindlichkeitsgrenze von 1 : 50.000 angegeben wird.

Mittelst dieser Reaction wird es somit in Zukunft möglich sein, geringe Eiweissmengen nachweisen zu können, die sich bisher dem Nachweise entzogen haben.

In wie weit dies von klinischer und diagnostischer Bedeutung ist, kann erst durch weitere Untersuchungen bestimmt werden.

Wien, im Januar 1892.

56. P. Schottländer: Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe.

[I. Abhandlung.]

Ueber Auer von Welsbach's Trennungsmethoden der Ceritmetalle.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Das grosse Interesse, welches die seltenen Erden in neuerer Zeit beanspruchen, machte es wünschenswerth, zunächst die noch wenig gekannten Metalle der Cergruppe und namentlich den bisher unter dem Namen Didym zusammengefassten Complex von Elementen einem näheren Studium zu unterwerfen. Da die älteren Trennungsmethoden der Ceritmetalle meist sehr umständliche sind, und die von Auer von Welsbach veröffentlichten Methoden jenen in vieler Beziehung bei Weitem überlegen befunden wurden, jedoch zum Theil an bestimmte, vom Autor nicht immer genügend präcisirte Bedingungen geknüpft sind, so sollen im Nachstehenden einige dieser Bedingungen besprochen werden, welche zu einem Gelingen der verschiedenen Processe erforderlich sind. Zur Theorie der letzteren können hier leider nur wenige Andeutungen gegeben werden, da die Aufklärung mancher dabei stattfindender Reactionen späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss.

Als Ausgangsmaterial diente ein durch den Handel unter der Bezeichnung Cerium oxalicum purissim. und Cerium carbonicum purissim. angeblich aus norwegischem Orthit dargestelltes Oxalat und Carbonat, aus denen ein Theil des Cers bereits abgeschieden worden war.

1. Gewinnung von reinen, lanthan- und didymfreien Cerpräparaten.

Diese lässt sich nach Auer von Welsbach[1]) am besten auf die leichte Krystallisirbarkeit des Ammonium-Cerdioxydnitrats und die Unfähigkeit der übrigen seltenen Erden (mit Ausnahme des Thoriums) gründen, Salze der dem Cerdioxyd entsprechenden Oxydationsstufe zu bilden. Es ist also dahin zu streben, auf möglichst einfachem Wege eine Lösung der Erden in Salpetersäure herzustellen, welche alles vorhandene Cer oder möglichst viel desselben als Dioxydsalz enthält. Die bei 100° getrockneten Erdoxalate lösen sich sehr leicht beim Digeriren mit überschüssiger Salpetersäure von 1.40 spec. Gewicht in der Wärme unter Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen zu Nitraten, wobei jedoch das Cer nur Oxydulsalz liefert; wenn sich daher ein geeignetes Oxydationsmittel[2]) ausfindig machen liesse, um das Cer in dieser Lösung in Dioxydnitrat überzuführen, so wäre dies wohl der einfachste Weg zum Ziele. In Ermangelung eines solchen Oxydationsmittels müssen die Oxalate durch starkes Glühen an der Luft in Oxyde übergeführt werden.

Reines Ceroxalat, wie überhaupt reine Cersalze mit organischer Säure gehen bekanntlich beim Glühen an der Luft sehr leicht in das bei allen Temperaturen unveränderliche Cerdioxyd über, welches sowohl in verdünnter als auch in concentrirter Salpetersäure ganz unlöslich ist. Enthielt aber die Lösung, aus der das Oxalat gefällt wurde, neben Cer noch Lanthan und Didym, so erweist sich das daraus dargestellte Oxyd um so löslicher in Salpetersäure, je grösser der Gehalt an letzteren Metallen ist, und zwar findet man in der Lösung neben Cerdioxyd stets eine beträchtliche Menge Ceroxydul, sei es nun, dass letzteres schon im Oxydgemenge als solches enthalten ist oder sich erst durch Einwirkung der Salpetersäure aus dem Cerdioxyd unter Sauerstoffverlust bildet. Ausser von dem Gehalt an Lanthan und Didym ist die Löslichkeit des Oxyds in Salpetersäure in hohem Grade abhängig von seiner mechanischen Beschaffenheit und von der Gegenwart fremder Verunreinigungen, wie Kieselsäure, Eisenoxyd, Alkalisalze u. s. w. Wenn der Gehalt an Oxyden des Cers etwa die Hälfte des Gemenges beträgt und nur wenig jener Verunreinigungen zugegen ist, so kann man dasselbe oft schon in Lösung bringen, wenn man das fein vertheilte trockene Oxyd auf einmal mit 4 Theilen Salpetersäure von 50 pCt. Gehalt (an HNO_3) übergiesst: es findet unter starker Sauerstoffentwicklung eine heftige Reaction statt, bei der sich die Mischung bis zum Sieden erhitzt und in wenigen Secunden ist alles zu einer dunkel rothgelben Flüssigkeit gelöst.

---

[1]) Monatshefte für Chem. 1884, 5, S. 508 u. f.

[2]) (vielleicht ist Wasserstoff- oder Bleisuperoxyd dazu anwendbar).

Wenn man andrerseits dasselbe Oxyd zuerst mit Wasser befeuchtet und dann bei 100° mit starker Salpetersäure digerirt, so erfolgt die Einwirkung mit äusserster Langsamkeit und selbst durch tagelanges Digeriren mit immer neuen Säuremengen gelingt es nicht, alles Oxyd aufzulösen, offenbar, weil sich in letzterem Falle basische Salze bilden, im ersteren aber nicht.

Ein Oxydgemenge, wie man es durch Verarbeitung der meisten Cermineralien, z. B. des Cerits erhält, wird gewöhnlich zu reich an Cer sein, um auf die angegebene Weise in Salpetersäure gelöst zu werden; daher ist es erforderlich, zuerst nach einer der älteren Methoden, etwa derjenigen von Debray[1]) (Schmelzen der Nitrate mit Kaliumnitrat), den grösseren Theil des Cers daraus abzuscheiden, oder man kann wie folgt verfahren:

Man verreibt das Oxyd in einer Reibschale mit dem $1^1/_2$ fachen seines Gewichts an concentrirter Schwefelsäure, bringt die Mischung in eine Platinschale und erhitzt gelinde unter Umrühren, bis die Masse durchweg gelb geworden und in Sulfat übergegangen ist.

Nach dem Erkalten löst man in möglichst wenig Wasser, ohne zu erwärmen, lässt die Flüssigkeit absitzen und giesst die klare gelbe Lösung vom Rückstande ab.

Dieselbe wird dann in sehr überschüssige Natronlauge, die man zuvor in einer Porzellanschaale erhitzt hatte, eingegossen, die Flüssigkeit einige Zeit gekocht, das vorwiegend aus Cerdioxydhydrat bestehende abgeschiedene Gemenge von Hydroxyden einige Male mit kochendem Wasser durch Decantiren in der Schale gewaschen, dann in ein grosses Standglas gebracht und so lange durch Decantiren mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich in letzterem mit Salzsäure und Baryumchlorid keine Spur Schwefelsäure mehr nachweisen lässt. Dann filtrirt man den Niederschlag ab und trocknet ihn bei 100° C.

Derselbe ist jetzt leicht löslich in Salpetersäure von 1.40 spec. Gewicht.

Da man zweckmässig die Gewinnung von reinem Cersalz mit derjenigen von cerfreiem Lanthan- und Didymsalz verbindet, so ist es besser, das Oxydgemenge, in welchem man letztere Metalle auf die eine oder andere Weise angereichert hat, nicht direct in Salpetersäure zu lösen, sondern hierzu den unten zu beschreibenden basischen Cerniederschlag zu verwenden.

Bei Gegenwart von fremden Beimengungen, die aus den angewandten Mineralien oder Agentien stammen können (Blei aus der Schwefelsäure, Kieselsäure aus der Natronlauge etc.), empfiehlt es sich die Salpetersäurelösung des basischen Cerniederschlages oder des auf angegebene Weise bereiteten Hydroxyds nicht sofort unter Zusatz

[1]) Compt. rend. 96, 828.

von Ammoniumnitrat zur Krystallisation zu verdampfen, sondern zunächst 12 Stunden in der Kälte stehen zu lassen, wodurch sich die in der starken Salpetersäure schwer löslichen Nitrate von Blei, Kupfer u. s. w. abscheiden, dann klar abzugiessen, die nöthige Menge Ammoniumnitrat (bei directer Verarbeitung von Oxyd oder von in Hydroxyd verwandeltem Oxyd $^3/_4$ des Gewichts des letzteren) zuzusetzen und bei Gegenwart von Kieselsäure die Lösung zur Trockne zu verdampfen. Die abgeschiedene Kieselsäure kann dann nach dem Lösen des Salzrückstandes in verdünnter Salpetersäure durch Asbest abfiltrirt werden. Eine Filtration der Lösung durch Papier, die bei angemessener Verdünnung bewerkstelligt werden könnte, ist wegen der reducirenden Wirkung des letzteren zu vermeiden.

Bei Verarbeitung des basischen Cerniederschlages wird die Abscheidung etwa darin enthaltener Kieselsäure meist nicht nöthig sein. Man löst dann vortheilhaft 100 Theile des bei 100° C. ziemlich vollständig getrockneten Niederschlages in 265 Theilen Salpetersäure von 1.40 specifischem Gewicht, lässt etwa vorhandenes Bleinitrat etc. auskrystallisiren, setzt 113 Theile Wasser und 39 Theile Ammoniumnitrat als nahezu kochend gesättigte Lösung hinzu und verdampft auf dem Wasserbade, bis sich auf der Oberfläche der fast schwarzen Flüssigkeit Krystalle zu bilden beginnen. Dann lässt man langsam erkalten und 12 Stunden stehen.

Der grösste Theil des in der Lösung vorhandenen Cerdioxydsalzes ist hierauf in kleinen glänzenden Krystallen von der Farbe des Kaliumpyrochromats und der Zusammensetzung $Ce(NO_3)_4 . 2NH_4 . NO_3$ [1]) angeschossen, welche zu Drusen und Krusten von geringer Consistenz vereinigt sind. Nach weiterem Eindampfen der rothgelben Mutterlauge erhält man zuerst noch einige Krystalle des Salzes, dann aber krystallisiren in isomorpher Mischung die Ammoniumdoppelnitrate von Ceroxydul, Lanthan und Didym in grossen, meist zu einer compacten Druse vereinigten und von eingeschlossener Mutterlauge hellgelb gefärbten Krystallen aus, welche die Zusammensetzung $R(NO_3)_3 . 2NH_4NO_3 . 4H_2O$ besitzen. Diese können leicht von den Krystallen des Cerdioxydsalzes gesondert und nebst der Mutterlauge durch Fällung mit Oxalsäure, Ueberführung in Oxyde u. s. w. von Neuem dem Trennungsverfahren unterworfen werden.

Das gewonnene Ammonium-Cerdioxydnitrat wird auf einem Trichter mit Conus aus Platindrahtnetz abgesogen und auf unglasirtem Porzellan unter einer Glocke über Aetzkalk und Natriumhydroxyd getrocknet. Zum Umkrystallisiren des Salzes bedient man sich am besten reiner chlorfreier Salpetersäure von 40 pCt. Gehalt an HNO_3:

[1]) Analysen und die nähere Beschreibung des Salzes sollen an anderer Stelle mitgetheilt werden.

man löst 100 Theile trockener Krystalle in einem Kolben auf dem Wasserbade in möglichst wenig, etwa 165 Theilen dieser Säure (99 Theile Salpetersäure von 1.40 specifischem Gewicht und 66 Theilen Wasser), giesst die Lösung in eine tiefe Schale und verdampft bis zum Erscheinen von Krystallen. Ein 3- bis 4maliges Umkrystallisiren ist gewöhnlich genügend, um aus dem Salze die letzten Spuren von Lanthan und Didym zu entfernen.

Auf diese Weise wurden aus obigem Material etwa 1400 g absolut reines Cerdoppelsalz dargestellt.

2. Gewinnung von cerfreiem Lanthan- und Didymsalz.

Wenn man nach Auer von Welsbach[1]) das durch Fällung mit Oxalsäure und Glühen der Oxalate bereitete, fein vertheilte Gemenge von Oxyden der Ceritmetalle mit mässig verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das meiste Lanthan und Didym als Nitrat, und bei richtiger Wahl der Verhältnisse und genügend langer Einwirkung geht alles Cer bis auf die letzte Spur in den hauptsächlich aus basischen Nitraten bestehenden, in der Flüssigkeit absolut unlöslichen Niederschlag. Diese Angaben kann ich vollkommen bestätigen; allein, wenn man es mit einem sehr cerreichen Oxydgemenge zu thun hat, so verläuft die Reaction mit grosser Langsamkeit und kommt oft überhaupt nicht zu Stande, wobei wieder die Anwesenheit fremder Beimengungen und andere schwer zu ermittelnde Ursachen eine nicht unwesentliche Rolle zu spielen scheinen. Es dürfte daher auch hier rathsam sein, nach einer der im vorigen Abschnitt angedeuteten Methoden zunächst das Lanthan und Didym im Arbeitsmaterial anzureichern und dann erst zur völligen Abscheidung des Cers zu schreiten.

Hat man auf die eine oder andere Weise eine Lösung hergestellt, in welcher der Gehalt an Oxyden des Lanthans und Didyms etwa 50 pCt. oder mehr der sämmtlichen Erden beträgt, so gelingt die Abscheidung des Cers ohne alle Schwierigkeit, wenn man genau die folgenden, theils näher detaillirten, theils etwas modificirten Vorschriften des Entdeckers befolgt.

Man löst etwa $1\frac{1}{2}$ Theile vom Gewicht der in Lösung befindlichen Oxydmenge krystallisirte Oxalsäure in ihrem 10- bis 20fachen Gewicht heissen Wassers und giesst einen kleinen Theil der mit Salz- oder Salpetersäure stark angesäuerten heissen Lösung zuerst in ausserordentlich starker Verdünnung (etwa $\frac{1}{2}$ pCt. Oxyd haltend) hinzu. Die Oxalate scheiden sich im ersten Moment als halbflüssige Masse ab, die sich meist zu weichen Klumpen zusammenballt. Diese dürfen nicht sogleich mit dem Glasstabe gedrückt werden, sondern man

[1]) Loc. cit.

wartet einige Minuten, bis die Oxalate in die feste Form übergegangen sind, zerkleinert dann die Klumpen und rührt kräftig, wodurch sich der Niederschlag gewöhnlich zum grössten Theil rasch als feines Pulver in der Flüssigkeit vertheilt; dann fügt man eine Portion einer heissen, etwas concentrirteren Lösung hinzu und verfährt bei Klumpenbildung wieder, wie angegeben, u. s. w., bis die Flüssigkeit eine grössere Menge feinen Pulvers enthält.

Nun kann der Rest der heissen sauren, etwa 3 pCt. Oxyde haltenden Lösung auf einmal hineingegossen werden, indem man stark rührt. Der sehr voluminöse Niederschlag wird durch Decantiren ausgewaschen, auf einem Filter abtropfen gelassen, bei 100° getrocknet, bis derselbe krümelig zu werden beginnt, und dann über freiem Feuer zur völligen Trockne gebracht. Ein vorheriges Absaugen ist nicht rathsam, da die Masse hierdurch zu compacte Stückchen bildet. Das Glühen der Oxalate kann bei grösseren Mengen unbedenklich in einer Eisenschale mit flachem Boden bewerkstelligt werden, welche mit Sand gescheuert, getrocknet, mit Olivenöl eingerieben und dann zum beginnenden Glühen erhitzt war. Dadurch überzieht sich das Eisen mit einer fest haftenden Schicht von Oxyd-Oxydul, welche auch nach mehrfacher Benutzung der Schale nicht abblättert.

Beim Glühen der Oxalate ist Folgendes sehr zu beachten. Wenn nach Zerstörung der Oxalsäure und Verbrennen der Kohle das Oxyd kein ganz feines Pulver darstellt, sondern festere Klümpchen enthält, so muss dasselbe nach dem Erkalten im Mörser feingerieben und von Neuem geglüht werden. Beim Glühen schaufelt man mit einem Eisenspatel fleissig um, so dass alle Oxydtheile, welche am rothglühenden Boden der Schale dessen Temperatur angenommen haben, bei dieser Temperatur mit der Luft in Berührung kommen können. So erhält man die Oxyde als vollkommen gleichmässiges, dunkel chocoladenbraunes, feines Pulver. Ein Oxyd, das im Inneren hell gebliebene Partikeln enthält, ist nicht brauchbar für die nachfolgende Operation.

Zur Abscheidung des Cers und möglichsten Befreiung des basischen Cerniederschlages von Lanthan und Didym ist die von Auer vorgeschriebene Menge von Salpetersäure, falls Säure von 1.40 spec. Gew. gemeint ist, nicht ganz ausreichend, wenn Lanthan und Didym in dem hier vorausgesetzten Procentsatz zugegen sind. Am sichersten ist es, die erforderliche Salpetersäuremenge durch einige Versuche mit kleinen Oxydmengen jedesmal zu ermitteln. Zu dem Zweck werden 30 g Oxyd in einer Porzellanschale mit 30 ccm Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt und zunächst 60 g Salpetersäure von 1.20 spec. Gew. zugesetzt. Beim Umrühren erhitzt sich die Mischung und ein Theil des Oxyds, darunter auch viel Cer, geht unter Gasentwicklung mit gelber Farbe in Lösung. Die Schaale wird dann auf dem Wasserbade unter fleissigem Umrühren und Ersatz des ver-

dampften Wassers 1 Stunde erhitzt. Nach dieser Zeit ist gewöhnlich alles ungelöste Oxyd aufgeschlossen und das gelöste Cer wieder abgeschieden. Sollten sich Klümpchen zeigen, so sind diese mit dem Pistil zu zerdrücken. Nun setzt man so viel Wasser zu, dass das Gesammtgewicht der Mischung etwa 140 g beträgt und erhitzt noch 1 Stunde unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade. Hat die Flüssigkeit eine rosa Farbe und der Niederschlag eine gelblich weisse, so ist die Menge der Salpetersäure genügend. Wenn der Niederschlag dagegen bräunlich rosa erscheint, so verdampft man die Flüssigkeit annähernd auf das Volum, welches sie nach Zusatz der Salpetersäure hatte und setzt aus einem gewogenen Kölbchen während des Erhitzens von Zeit zu Zeit vorsichtig etwas Salpetersäure von 1.20 spec. Gew. zu, bis der Niederschlag nach dem Verdünnen auf 140 g Gesammtgewicht und Erwärmen eine weisse oder gelblichweisse Farbe angenommen hat. Wenn die sich an der Oberfläche klärende Flüssigkeit eine gelbe, statt einer rosa Farbe zeigt, so war zu viel Salpetersäure zugesetzt und Cer ist wieder in Lösung gegangen. In diesem Falle kann durch Erwärmen mit etwas im Mörser mit Wasser angeriebenem Oxyd das gelöste Cer vollständig ausgefällt werden. Nachdem die Probe 12 Stunden gestanden, filtrirt man ein Paar Tropfen der Lösung durch ein trockenes Filter und überzeugt sich durch die von Lecoq de Boisbaudran [1]) angegebene, ausserordentlich empfindliche Reaction mit Wasserstoffhyperoxyd von der Abwesenheit des Cers. Das klare Filtrat wird dabei am besten zuerst mit Wasserstoffhyperoxydlösung, dann mit wenig stark verdünntem Ammoniak versetzt, bis eben eine Trübung entsteht, und erwärmt. Bei Gegenwart von Cer ist der abgeschiedene gallertartige Niederschlag intensiv orangegelb gefärbt, während Lanthan- und Didymsalze nur einen farblosen oder schwach rosa Niederschlag liefern.

Zur Abscheidung des Cers werden nun 500 g des geprüften Oxyds in einer geräumigen halbkugelförmigen Porzellanschale mit 200 ccm kalten Wassers zum gleichmässigen Brei angerührt und im Verhältniss die vorher ermittelte Menge Salpetersäure von 1.20 spec. Gew. langsam unter Rühren zugesetzt. Im Allgemeinen braucht man dazu 1100 bis 1350 g solcher Säure. Nachdem die heftige Reaction vorüber ist, wird die Schale auf ein im schwachen Sieden erhaltenes Wasserbad gestellt und unter öfterem Umrühren und zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers mehrere Stunden erhitzt, bis alle bräunlichen Oxydpartikeln in gelblich weisse Klümpchen übergegangen sind. Dann lässt man 9 Stunden stehen, vermischt in einem Decantirglase die Masse mit $2^1/_2$ Liter kalten Wassers und lässt 24 Stunden absitzen.

[1]) Jahresber. für Chem. 1885, 493. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde schon früher von W. N. Hartley in etwas anderer Art zum Nachweis des Cers benutzt. Jahresber. für Chem. 1882, 281.

Die rosenrothe Lösung, die bei richtiger Arbeit keine Spur Cer enthält, wird möglichst klar abgegossen und die durch eine geringe Menge Niederschlag getrübte Flüssigkeit in ein anderes Gefäss. Nun giesst man zunächst die letztere Flüssigkeit auf ein trockenes Filter und giebt das Filtrat so lange auf das Filter zurück, bis jenes vollkommen klar geworden ist. Dann filtrirt man auch die zuerst abgegossene Lösung durch das gleiche Filter. War nicht zu viel Niederschlag auf das Filter gebracht worden, so läuft die Flüssigkeit hinreichend rasch und ganz klar ab, indem der Niederschlag selbst gewissermaassen das eigentliche Filter bildet.

Nun wird der Niederschlag mit $2^1/_2$ Liter Ammoniumnitratlösung von 7 pCt. Salzgehalt durchgeführt, wieder absitzen gelassen und die abgegossene Lösung auf ein frisches mit der Ammoniumnitratlösung angefeuchtetes Filter gebracht, indem man bei einer Trübung des Filtrats wie vorhin verfährt. Das klare ammoniumnitrathaltige Filtrat wird besonders aufgesammelt. Der Niederschlag kann noch ein zweites Mal ebenso gewaschen werden, obwohl dies meist nicht lohnend ist, namentlich wenn man das darin noch reichlich in unlöslicher Form vorhandene Lanthan und Didym durch Wiederholung des Verfahrens zu gewinnen beabsichtigt. Daher bringt man den Niederschlag besser auf das zuletzt benutzte Filter und lässt unter vorsichtigem Rühren völlig abtropfen, worauf sich fast die ganze Menge desselben als zähe, lehmartige Masse vom Filter entfernen lässt.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag wird dann auf reines Cerdoppelsalz verarbeitet, wie im vorigen Abschnitt angegeben ist.

Jener merkwürdige Körper besitzt je nach seiner Darstellungsweise sehr verschiedene Eigenschaften und jedenfalls auch verschiedene Zusammensetzung. Wurde derselbe aus einem sehr cerreichen Oxydgemenge abgeschieden, so ist er, wie Auer fand, löslich in reinem Wasser und aus dieser Lösung wieder fällbar durch verdünnte Salpetersäure oder Ammoniumnitrat (ich habe nur einmal eine solche etwas trübe, schwach röthlichbraune Lösung unter Händen gehabt), während der Niederschlag, welcher durch Verarbeitung eines Oxyds von dem hier vorausgesetzten Cergehalt resultirt, sich stets als ganz unlöslich in reinem Wasser erweist. Gewöhnlich trocknet der Niederschlag zu einem feinen gelblichweissen Pulver aus, wurde aber bei seiner Bereitung so viel Salpetersäure angewandt, dass etwas Cer in Lösung ging, so stellt derselbe nach dem Trocknen eine bernsteingelbe durchsichtige Masse dar.

Es ist übrigens wahrscheinlich, dass in dieser Substanz nicht lediglich verschiedene basische Nitrate des Cerdioxyds vorliegen, sondern dass dieselbe als wesentlichen Bestandtheil auch Ceroxydul und in dessen Vertretung Lanthan- und Didymoxyd enthält.

Nach der beschriebenen Methode und durch wiederholte Aufarbeitung der Mutterlaugen des Cerdoppelsalzes wurden 808 g absolut cerfreie Erden erhalten, die etwa zur Hälfte aus Lanthanoxyd, im übrigen aus den Oxyden der Didymcomponenten mit nur geringen Mengen von Erden der Yttriumgruppe bestanden.

3. Trennung von Lanthan und Didym durch das Oxyd-Verfahren.

Unter diesem Namen beschreibt Auer von Welsbach [1]) ein Trennungsverfahren, welches sich auf die Bildung basischer Nitrate bei Einwirkung eines Gemenges der Erden auf die neutrale Nitratlösung des gleichen Gemenges und die bedeutend stärkere Basicität des Lanthanoxyds gegenüber den Erden der Didym- und Yttriumgruppe gründet. Durch diese stärkere Basicität bleibt vorwiegend Lanthanoxyd als neutrales Nitrat in Lösung, während die Didym- und noch schwächer basischen Yttriumerden sich in dem unlöslichen basischen Niederschlage anhäufen.

Die auf solche Art erhaltenen basischen Niederschläge sind im Wesentlichen nichts anderes, als hydratische Verbindungen der bekannten basischen Didym- und Lanthannitrate $3\,Di_2O_3 . 2\,Di(NO_3)_3$ und $3\,La_2O_3 . 2\,La(NO_3)_3$, wobei es sehr wohl möglich ist, dass in ersterer Verbindung ein Theil des Didyms durch Lanthan und umgekehrt in letzterer ein Theil des Lanthans durch Didym vertreten wird, was aber in praxi nicht in Betracht kommt.

Abgesehen von dieser Möglichkeit lässt sich dann der Vorgang bei dem Verfahren am besten an einem speciellen Falle verdeutlichen. Gesetzt, eine Lösung enthalte gleiche Molecularmengen von Lanthan und Didym, man fällt die eine Hälfte der Lösung mit Oxalsäure, verwandelt das Oxalat in Oxyd und behandelt dieses nach Auer mit der anderen Hälfte der Lösung, dann kann man die Zersetzung durch die Gleichung darstellen:

$$\underbrace{6\,La_2O_3 + 6\,Di_2O_3}_{\text{Oxydgemenge}} + 12\,\underbrace{La(NO_3)_3 + 12\,Di(NO_3)_3}_{\text{Lösung}}$$

$$= \underbrace{3\,[3\,Di_2O_3 . 2\,Di(NO_3)_3]}_{\text{Niederschlag}} + 3\,La_2O_3 . 2\,La(NO_3)_3 + \underbrace{16\,La(NO_3)_3}_{\text{Lösung}};$$

d. h. es treten zuerst in Wechselwirkung
$3\,La_2O_3$ des Oxydgemenges mit $8\,Di(NO_3)_3$ der Lösung und geben

$$6\,La(NO_3)_3 + 3\,Di_2O_3 . 2\,Di(NO_3)_3,$$

worauf sich die noch übrig gebliebenen Oxyde mit den entsprechenden Mengen der gelösten Nitrate zu basischen Salzen vereinigen.

---

[1]) Loc. cit.

Mit den von diesen Formeln verlangten Verhältnissen standen die Ergebnisse zahlreicher Versuche, die in Bezug auf Ausbeute an Oxyden in der Lösung und im Niederschlage stets annähernd controllirt wurden, in völliger Uebereinstimmung. Selbstverständlich ist indess die Zersetzung niemals eine so vollständige, wie sie obige Gleichung verlangt.

Zur Ausführung des Verfahrens ist es zunächst erforderlich, dass das durch Glühen der Oxalate bereitete Oxydgemisch in einem bedeckten Tiegel möglichst stark, wenigstens längere Zeit bei heller Rothgluth erhitzt werde, damit es alle Kohlensäure verliert, und zur Verwendung kommt, bevor es wieder solche aus der Luft angezogen hat. Wird dies nicht beachtet, so zeigt es sich auch bei Einhaltung der übrigen Bedingungen zuweilen ganz wirkungslos auf die Nitratlösung. In Bezug auf die Fällung des Oxalats ist genau so zu verfahren, wie auf S. 382 u. f. für die Fällung cerhaltiger Lösungen angegeben ist.

Die mit dem Oxyd zu behandelnde Lösung muss völlig frei sein von Ammoniumnitrat (die früher erwähnten Waschflüssigkeiten können daher nur zur Ausfällung mit Oxalsäure dienen, während die ersten cerfreien Filtrate nach gehöriger Concentration, wenn rein genug, direct verwendet werden dürfen) und darf selbstverständlich keine freie Salpetersäure enthalten. Ihre Concentration ist am besten eine solche, dass in 8 ccm derselben 1 g Oxyde gelöst sind.

Es werden dann beispielsweise 100 g Oxyd in einer Reibschale zunächst trocken feingerieben, dann unter allmählichem Zusatz von 100 ccm Wasser zu einem ganz gleichmässigen dünnen Brei verarbeitet; dazu setzt man 800 ccm der Lösung von angegebener Beschaffenheit zu und verreibt alles auf das Sorgfältigste. Dabei tritt gewöhnlich nach kurzer Zeit unter Erwärmung und bedeutender Verdickung der Masse die Reaction ein. Mag dies nun der Fall sein, oder nicht, so wird alles in eine tiefe Porzellanschale gebracht, der Mörser mit 100 ccm Wasser nachgespült und die Schale unter fleissigem Umrühren und Zerreiben etwaiger Klümpchen zur Beendigung der Reaction noch $^1/_2$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann lässt man etwas erkalten, bringt die blass rosa gefärbte kleisterartige Masse in ein hohes Standglas, spült die Schale mit möglichst wenig lauwarmen Wassers nach und lässt das Glas wohl bedeckt 12 Stunden stehen. Zur Extraction wird die Masse durch Zusatz kalten Wassers auf etwa 1400 ccm gebracht, durch längeres starkes Rühren gleichmässig gemacht und mehrere Tage zur völligen Klärung stehen gelassen. Da die basischen Nitrate dieser Erden mit grosser Begierde Kohlensäure anziehen und hierdurch wieder Didym in Lösung geht [1]), so ist der

---

[1]) $3\,Di_2O_3 . 2\,Di(NO_3)_2 + 9\,CO_2 = 3\,Di_2(CO_3)_3 + 2\,Di(NO_3)_3$.

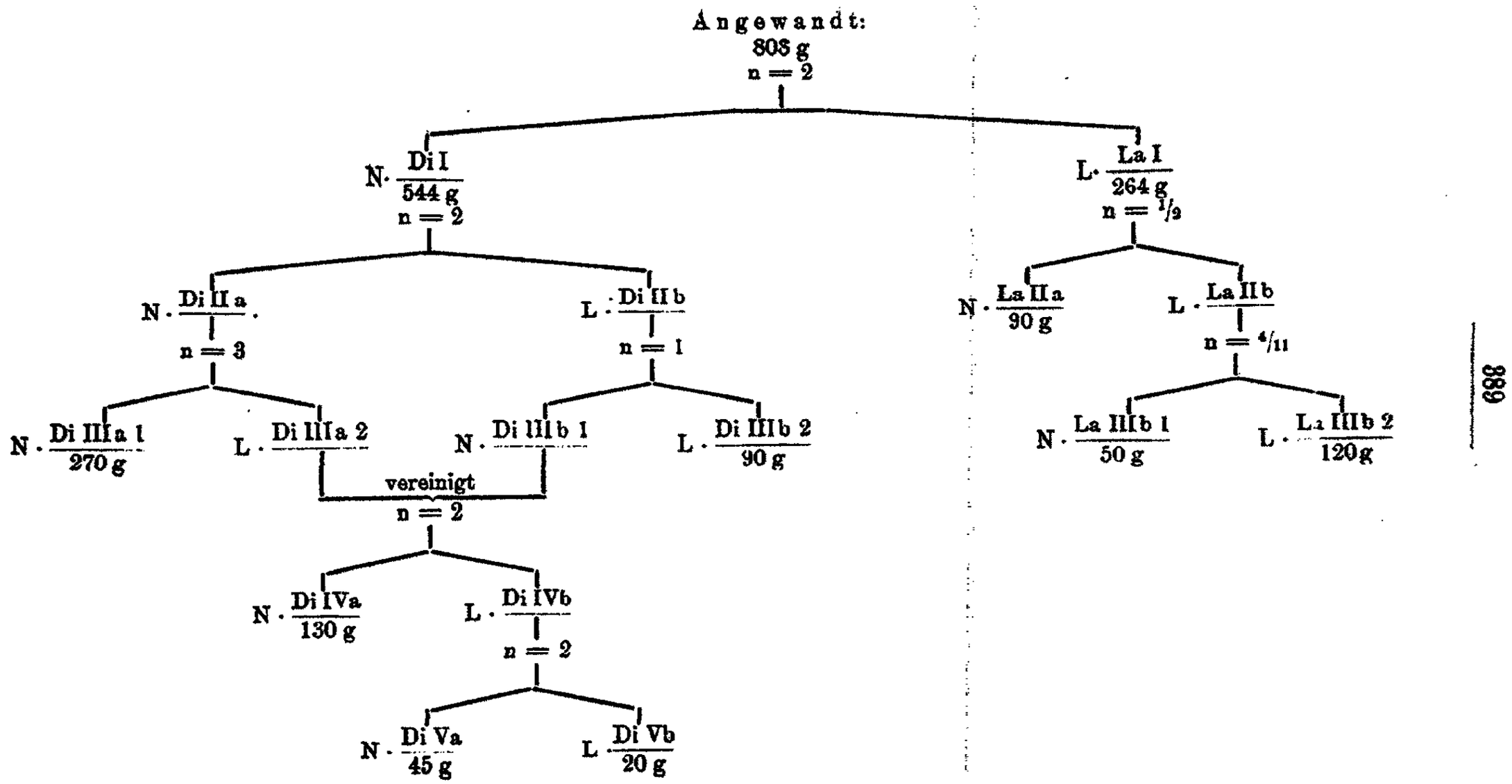
Zutritt der Luft möglichst auszuschliessen. Die Lösung wird dann thunlichst klar vom Niederschlage abgegossen, dieser nochmals mit etwa 800 ccm Wasser aufgerührt, absitzen gelassen und die abgegossene Lösung mit der ersteren vereinigt. Ein weiteres Auswaschen des Niederschlages ist nicht rathsam, da sich derselbe dann nicht mehr absetzt. Man bringt ihn daher auf ein Filter, giesst das Ablaufende zurück, bis es klar wird und lässt abtropfen, wozu oft 24 Stunden kaum genügen.

Lösung und Niederschlag werden dann in ähnlicher Weise weiter fractionirt, letzterer nachdem man ihn in Salpetersäure zu einer völlig neutralen Lösung (unter Erwärmen und zuletzt ganz langsamem Säurezusatz gelöst hat. Bei den weiteren Fractionirungen ist es zweckmässig, nicht jedesmal die Hälfte der Lösung mit Oxalsäure zu fällen, sondern bei den Lanthanfractionen, in dem Maasse, als sie ärmer an Didym werden, einen immer kleineren, bei den Didymfractionen dagegen einen immer grösseren Bruchtheil, je mehr sich das Didym darin anreichert.

Will man allgemein eine Fraction so weiter fractioniren, dass das Verhältniss der im basischen Nitratniederschlage enthaltenen Oxydmenge zu der in der zu gewinnenden Lösung befindlichen = n ist, so muss ein Bruchtheil der Fraction gefällt werden, welcher sich aus der Formel für das basische Nitrat zu $\frac{3n}{4(n+1)}$ berechnet. Wenn dieser Bruch den Werth $^3/_4$ erreicht, so würden sämmtliche Erden als basische Nitrate abgeschieden werden.

In Bezug auf die Concentration der Nitratlösung, welche bei den späteren Fractionirungen einzuhalten ist, wäre zu bemerken, dass man bei den Lanthanfractionen nicht unter eine Stärke von 1 g Oxyd in 8.4 ccm Lösung, bei den Didymfractionen dagegen nicht über eine solche von 1 g Oxyd in 7.5 ccm Lösung gehen sollte, ohne die oben angegebenen, zum Anreiben des Oxyds und Nachspülen der Reibschaale erforderlichen Wassermengen zu rechnen.

Der mit den erhaltenen 808 g cerfreier Erden befolgte Gang der Fractionirungen ist aus folgendem Schema ersichtlich. Der ungefähre Gehalt an Oxyden ist bei den meisten Fractionen den Bezeichnungen beigefügt; N bedeutet Niederschlag, L: Lösung.


Angewandt:
803 g
n = 2
N. Di I
544 g
n = 2
L. La I
264 g
n = 1/2
N. Di II a
n = 3
L. Di II b
n = 1
N. La II a
90 g
L. La II b
n = 4/11
N. Di III a 1
270 g
L. Di III a 2
N. Di III b 1
L. Di III b 2
90 g
N. La III b 1
50 g
L. La III b 2
120 g
vereinigt
n = 2
N. Di IV a
130 g
L. Di IV b
n = 2
N. Di V a
45 g
L Di V b
20 g

Die Farbe der stark concentrirten Nitratlösungen, welche aus den gewonnenen 8 Fractionen dargestellt wurden, war:

bei Fraction Di III a_1, welche alle Erden schwächster Basicität enthalten musste, ziemlich dunkel schmutzig violett rosa;

bei den mittleren Fractionen etwas heller und reiner violett rosa;

bei Fraction La III b_2 bei Tageslicht fast ganz farblos, bei Gaslicht sehr blass rosa;

endlich bei Fraction La III b_1 bei Tageslicht grünlich gelb, bei Gaslicht schmutzig rosa. Bei dieser Fraction hatte also schon durch das Oxydverfahren eine merkliche Spaltung des Didyms in seine Componenten stattgefunden.

Wegen der sehr zeitraubenden und unangenehmen Arbeit mit den erwähnten völlig amorphen und ziemlich voluminösen basischen Nitratniederschlägen wurde nicht weiter versucht, nach dieser Methode ganz didymfreies Lanthansalz und lanthanfreies Didymsalz darzustellen, vielmehr wurden die Fractionen La IIa, Di III b_2 und Di Va als nahezu gleichwerthig vereinigt und die so erhaltenen 6 Fractionen des ganzen Materials dem Krystallisationsprocess ihrer Ammoniumdoppelnitrate unterworfen, wie im nächsten Abschnitt kurz auseinander gesetzt werden soll.

4. Reindarstellung von Lanthansalz und theilweise Spaltung des Didyms in seine Componenten durch Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate.

Die Principien und die praktische Ausführung dieses Verfahrens hat Auer von Welsbach [1]) mit solcher Ausführlichkeit geschildert, dass seiner Beschreibung höchstens die Erwähnung von ein Paar Handgriffen hinzuzufügen bleibt, welche die sehr langwierige Arbeit etwas zu beschleunigen geeignet sind.

Die Krystallisation kann vortheilhaft in etwas tiefen Porzellanschalen der angemessenen Grösse ausgeführt werden, in welchen man die mit Salpetersäure angesäuerte Salzlösung auf einem Drahtnetz über kleiner Flamme erhitzt, bis auf der Oberfläche Kryställchen sichtbar werden, die nach Entfernung der Flamme beim Umrühren nicht wieder verschwinden. Diese Kryställchen sind nicht die des darzustellenden, in schönen, derben monosymmetrischen Tafeln und Prismen krystallisirenden Doppelsalzes $\overset{\cdots}{R}(NO_3)_3 . 2NH_4 . NO_3 . 4H_2O$, sondern wahrscheinlich eine wasserärmere Verbindung. Wenn der grössere Theil des Lanthansalzes herausfractionirt ist, so ist es von

[1]) Wien. Acad., diese Berichte 1885, II, 317.

Wichtigkeit, dass die aus jeder Salzportion herzustellenden 6 bis 8 Fractionen annähernd von gleicher Grösse sind. Um dies nach Möglichkeit zu erreichen, ohne Wägungen ausführen zu müssen, setzt man aus der Spritzflasche ein wenig kaltes Wasser zur heissen Flüssigkeit, rührt um und bringt ein Tröpfchen derselben auf ein Uhrglas. Dann fügt man mittels einer Pincette mit Platinspitzen eine Spur krystallisirten Salzes einer ungefähr gleichwerthigen Fraction zu und rührt mit einer der Pincettespitzen. War nicht zu viel Wasser in die Schale gespritzt, so beginnt die Krystallisation im Tropfen augenblicklich und ist in wenigen Secunden beendet. Sollte der ganze Tropfen breiförmig erstarren, so spritzt man vorsichtig mehr Wasser in die Schale und wiederholt den Versuch auf einer anderen Stelle des Uhrglases. So gelingt es bei einiger Uebung leicht, aus der Menge der im Tropfen entstehenden Krystalle die Quantität der aus der ganzen Lösung erhältlichen zu beurtheilen. Nachdem man die Lösung auf die richtige Concentration gebracht, setzt man von den auf dem Uhrglase befindlichen Krystallbrei (der durch Erwärmen des Uhrglases und erneuerte Krystallisation beliebig verdickt werden kann) zu der nach kurzem Einstellen der Schale in Wasser an der Luft erkaltenden Flüssigkeit am Rande so lange kleine Mengen hinzu, bis man die Entstehung von Krystallen bemerkt, dann wird der Rest des Krystallbreies noch auf zwei andere Stellen der Schale vertheilt und diese je nach der Grösse des Inhalts 6—12 Stunden gut bedeckt sich selbst überlassen. Eine längere Krystallisation bis 24 Stunden ist nur im Anfang erforderlich, wo man es mit grösseren Salzmengen zu thun hat. Im Laufe der Arbeit geschieht es oft, dass sich in einzelnen Fractionen die vorhandenen Verunreinigungen an Calcium-, Eisenoxydnitrat u. s. w. und überschüssig zugesetztes Ammoniumnitrat in solcher Menge anhäufen, dass die Lösung nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden kann. Dann ist die Fraction mit Oxalsäure zu fällen und das Oxalat von neuem in das Doppelsalz zurück zu verwandeln.

In Bezug auf die Bildung der einzelnen Krystallisationsreihen, wurde mit obigem Material wie folgt verfahren. Nachdem die in Arbeit genommene Salzmasse in 6 bis 8 Krystallanschlüsse der ersten Reihe zerlegt war, wurde jeder der letzteren wieder in 5 bis 6 Antheile gesondert, so dass einige 40 Fractionen resultirten. Von diesen wurden alle diejenigen mit einander vereinigt, welche bei annähernd gleicher Concentration, in gleich geformten Glasgefässen mit einander verglichen, keinen Unterschied im Farbenton erkennen liessen. Hierdurch reducirte sich die Anzahl der Fractionen auf einige 20. Von diesen wurden die mit geraden Nummern in der Weise zur Krystallisation gebracht, dass etwa die Hälfte der darin gelösten Salzmasse auskrystallisirte und dann jedesmal die Mutterlauge zur nachfolgenden,

die Krystalle aber zur vorhergehenden Fraction gefügt, nachdem erstere in der Schale mit wenig concentrirter Salpetersäure abgespült worden waren. Die Krystalle von Fraction 2 kamen also zu Fraction 1, Mutterlauge und Waschsäure zu Fraction 3, die Krystalle von Fraction 4 zu Fraction 3, Mutterlauge und Waschsäure zu Fraction 5 u. s. w.

Die so dargestellten etwa 10 Fractionen wurden dann als 2. Reihe bezeichnet. Durch abermalige Zerlegung jedes dieser Antheile in 5 bis 6 Krystallanschüsse und Zusammengiessen der gleichgefärbten Lösungen erhielt man von letzteren wieder einige 20, welche durch Anwendung des obigen Halbirungsverfahrens circa 10 Fractionen der 3. Reihe lieferten u. s. w. Diese Fractionen wurden in jeder Reihe mit römischen Ziffern bezeichnet, die durch Spaltung von Fraction I gewonnenen Einzelfractionen mit I_1, I_2, I_3, die durch Spaltung von Fraction II gewonnenen mit II_1, II_2, II_3 ... Wenn sich gegen Ende des Processes Unterschiede in der Färbung nicht mehr wahrnehmen liessen, so wurde, wie auch gewöhnlich bei noch erkennbaren Farbenunterschieden, Fraction I_3 mit II_1, Fraction I_4 mit II_2, Fraction I_5 mit II_3 und III_1, Fraction II_4 mit III_2, Fraction II_5 mit III_3 und IV_1 u. s. w. vereinigt.

Von den mittels des Oxydverfahrens erhaltenen Salzantheilen wurde zunächst der aus der Vereinigung von 3 der mittleren Fractionen hervorgegangene durch eine Anzahl von Krystallisationen in Antheile gesondert, welche etwa den gleichen Grad von Trennung erfahren hatten, wie die oben mit LaIIIb$_1$, LaIIIb$_2$, DiIVa und DiVb bezeichneten Antheile und dann vereinigte man die letzteren nach einander mit den gleichwerthigen Fractionen jener Reihe. Mit diesem Material wurde die Krystallisation bis zur 8. und 10. Reihe fortgesetzt und dadurch fast alles vorhandene Lanthan, meist als schwach grünlich gefärbtes Salz, abgeschieden. Die Didymfractionen wurden bei Seite gestellt.

Endlich wurde auch die Didym-Hauptfraction DiIIIa$_1$, welche etwa 270 g fast lanthanfreier Erden enthielt, nach Ueberführung in das Ammoniumdoppelsalz in Arbeit genommen. Da nach Auer von Welsbach die Spaltung des Didyms bei Gegenwart von Lanthan leichter vor sich geht, so wurde diese Fraction wieder mit einer stark grünlich gefärbten Lösung von Lanthansalz, die etwa 70 g Oxyd enthielt, vermischt und die Mischung durch 4 Reihen von Krystallisationen fractionirt. Nach Herstellung der 4. Reihe wurde das in den ersten Fractionen zum grössten Theil wiedergewonnene Lanthansalz abermals auf die mittleren und letzten Fractionen vertheilt, dann aber mit dem Lanthanzusatz aufgehört.

Da es hauptsächlich darauf ankam, das Verhalten der sämmtlichen im Rohmaterial vorhandenen Erden (ausser den Ceroxyden) gegenüber dem Krystallisationsprocess der Ammoniumdoppelnitrate

festzustellen, so wurde die Abscheidung der schwach basischen Erden der Yttriumgruppe durch das Oxydverfahren absichtlich unterlassen; dagegen wurde die letzte syrupförmige und unkrystallisirbare Mutterlauge der soeben erwähnten 4. Reihe vor dem Lanthanzusatz mit Oxalsäure ausgefällt, das Oxalat in Oxyd verwandelt, in Salzsäure gelöst und die Lösung durch überschüssiges feinpulvriges Kaliumsulfat gefällt. Der Niederschlag wurde sorgfältig mit gesättigter Kaliumsulfatlösung ausgewaschen[1]) und durch Kochen mit sehr überschüssiger Natronlauge zersetzt. Das fleischfarbene, ziemlich dichte Hydroxyd wurde nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wieder in Salzsäure gelöst und lieferte durch Fällung mit Oxalsäure etc. 51,6 g Erden, welchen nun erst nach Ueberführung in das Ammoniumdoppelsalz etwa 30 g Lanthanoxyd in Form von grünlichem Doppelsalz hinzugefügt wurden. Jetzt erhielt man Krystalle der normalen Form, aber nur in dünnen Lamellen, welche die zähe Mutterlauge sehr fest hielten. Die Krystalle wurden daher abgesogen, mit wenig concentrirter Salpetersäure nachgewaschen und zusammen mit der vorhergehenden Fraction weiter fractionirt, während die jedenfalls noch ziemlich lanthanhaltige Mutterlauge unter der Bezeichnung Endfraction zurückgestellt wurde.

Man setzte die Krystallisation bis zur 8. Reihe fort, indem man die letzten, meist kleinen Portionen Mutterlauge einer jeden Reihe, auch noch die letzte Mutterlauge der 9. Reihe zu der Endfraction fügte und so alles nicht krystallisirbare aus dem Hauptmaterial entfernte. Hierauf vereinigte man die Fractionen dieser 8. Reihe mit den gleichwerthigen der obigen bei Seite gestellten Didymfractionen und fuhr mit der Krystallisation bis zur 14. Reihe fort.

Hierbei zeigte es sich, dass keineswegs nur die von Auer von Welsbach mit dem Namen Praseodidym[2]) bezeichneten Bestandtheile des Didyms in die ersten lanthanhaltigen Fractionen übergehen, sondern zugleich mit diesen auch sehr merkliche Mengen derjenigen, welche leichter lösliche Ammoniumdoppelnitrate bilden. Um daher die Scheidung möglichst weit zu treiben, genügte es nicht, aus den ersten grünen Didymfractionen alles Lanthan zu entfernen, vielmehr musste jetzt noch eine sehr grosse Zahl von Krystallisationen ausgeführt werden, um diese aus vorhergehenden Fractionen wieder zurückgekommenen leichter löslichen Bestandtheile nach den entsprechenden, am Ende der Reihe stehenden Fractionen zu transportiren.

---

[1]) Ueber die Beschaffenheit der aus der Kaliumsulfatlösung erhaltenen, nur etwa 3.5 g betragenden Erden siehe die II. Abhandlung.

[2]) Statt der eigentlich von Auer von Welsbach vorgeschlagenen Namen Praseodym und Neodym sollen hier die correcteren Praseodidym und Neodidym gebraucht werden.

Die grosse Menge des gewonnenen grünlichen Lanthansalzes wurde für sich zur völligen Reinigung weiter fractionirt und lieferte schliesslich 2 Hauptfractionen Lafraction I mit einem Gehalt an Lanthanoxyd von 119 g und Lafraction II mit einem solchen von 152 g. Diese beiden Fractionen liessen als nahezu gesättigte Lösungen der Ammoniumdoppelnitrate vor dem Spectralapparat in 12 bis 15 cm dicker Schicht keine Spur von Absorptionsstreifen erkennen, enthielten aber trotzdem noch geringe Mengen von Praseodidym, denn das aus beiden erhaltene Lanthanoxyd hatte einen schwachen Stich ins Röthliche, und als Lafraction I fast ganz, Lafraction II zum Theil nochmals einer fractionirten Krystallisation der Ammoniumdoppelsalze unterworfen und die letzten auf 1 bis 2 ccm concentrirten Mutterlaugen spectroskopisch geprüft wurden, waren noch schwache Andeutungen der 3 Praseodidymstreifen im blau und violett erkennbar.

Auf diese beiden Fractionen folgten 6 kleinere Fractionen, bei welchen die Grünfärbung immer deutlicher und stärker hervortrat.

Von den Didymfractionen wurden die ersten grün gefärbten bis zur 21. und 22. Reihe, die folgenden Zwischenfractionen sogar bis zur 25. Reihe weiter fractionirt, mit den mittleren und letzten Fractionen der Process aber nur bis zur 15. und 16. Reihe fortgesetzt.

Um eine möglichst vollständige Trennung der krystallisirbaren von den unkrystallisirbaren Bestandtheilen zu erzielen, wurden von der 10. Reihe an die letzten Mutterlaugen nicht direct zur Endfraction geführt, sondern zuerst in 2 Uebergangsfractionen besonders angesammelt. Von dieser wurde die erste zweimal umkrystallisirt, die beiden letzten Mutterlaugen zur 2. Fraction gegeben, dann auch ebenso die 2. Fraction zweimal umkrystallisirt und die hierbei resultirenden 2 Mutterlaugen mit der Endfraction vereinigt. Die reinen Krystalle der 1. Uebergangsfraction, entsprechend etwa 12 g Oxyd, und die der 2., etwa 20 g Oxyd entsprechend, wurden gesondert aufbewahrt.

Nachdem zusammen mit den Krystallisationen der Lanthanfractionen gegen 3000 Krystallisationen ausgeführt worden waren, lieferte endlich das ganze übrige Didymmaterial 23 Fractionen, in denen nur noch bei den 3 ersten ein Lanthangehalt vorausgesetzt werden konnte. Die Absorptionsspectra dieser 23 Fractionen sowie der Endfraction sollen in der II. Abhandlung ausführlich besprochen werden.

Charlottenburg, im Januar 1892.

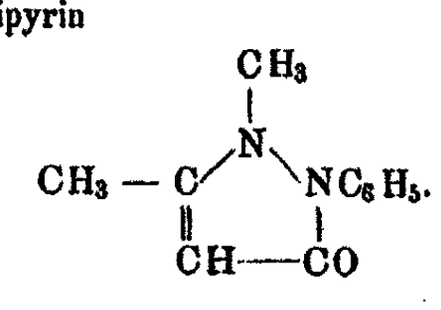
57. J. W. Brühl: Ueber einen Alkohol des Antipyrins.

(Vorläufige Mittheilung.) Vorgetragen in der Sitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft am 2. Februar a. c.

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

Vor Kurzem habe ich gezeigt [1]), dass durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure unter geeigneten Bedingungen gewisse Ketone leicht in die zugehörigen Alkohole und Carbonsäuren übergeführt werden können. Auf diese Weise entsteht aus Campher, $C_{10}H_{16}O$, das Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, und die von Baubigny entdeckte Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{15}(CO_2H)O$, in theoretischer Ausbeute. Das Menthon, $C_{10}H_{18}O$, welches früher nach dem Baubigny'schen Verfahren vergeblich in eine Carbonsäure umzuwandeln versucht wurde, liefert unter den oben erwähnten Umständen die Bicarbonsäure $C_{10}H_{16}(CO_2H)_2O$ und den Alkohol $C_{10}H_{19}.OH$, das Menthol. Es wurde gleichzeitig mitgetheilt [2]), dass ausser dem Campher und Menthon auch eine Reihe anderer Ketone nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren neue Carbonsäuren und Alkohole lieferten. Ueber die Resultate der diesbezüglichen Versuche behalte ich mir vor später Bericht zu erstatten.

Es lag nun nahe auch derartige Körper der Untersuchung zu unterziehen, welche die Carbonylgruppe enthalten, ohne doch eigentliche Ketone zu sein. Eine solche Substanz ist nach der Auffassung Knorr's das Antipyrin



Ich habe daher bereits vor einem Jahre unter Mithülfe meines damaligen Assistenten, Hrn. Dr. A. Cantzler, die gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Antipyrin untersucht. Es gelang uns in der That sofort ein Bihydroproduct des Antipyrins darzustellen, welches den Charakter eines Alkohols besitzt, dagegen wollte es auf keine Weise glücken, die erwartete Carbonsäure zu fassen. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde die Sache vorläufig bei Seite gestellt, um zunächst durch das Studium an anderweitigen Verbindungen Klarheit über den Verlauf der Reaction zu gewinnen. Vor einiger Zeit nahm ich in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. E. Köbner, die Untersuchung mit dem Anti-

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3384 ff. (1891).

[2]) loc. cit. 3399.

pyrin wieder auf. Hr. L. Knorr, welcher von meinen Arbeiten Kenntniss erhalten hat, theilt mir soeben mit, dass er das von mir gewonnene Bihydroproduct auf anderem Wege ebenfalls dargestellt habe und seine Resultate demnächst zu publiciren gedenke. Ich werde dadurch genöthigt auch über meine Versuche vorläufig zu berichten, obwohl dieselben noch keineswegs abgeschlossen sind.

Wird eine Toluollösung von Antipyrin mit Natriumdraht (etwa 3 Mol. des ersteren auf 4 Atome Metall) unter Einleiten von Kohlensäure zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend roth, es entwickeln sich geringe Mengen von Methylamin und das Natrium löst sich auf, indem ein massenhafter gelber Niederschlag gebildet wird. Versetzt man das Reactionsproduct mit Eiswasser, so erfolgt zuerst Auflösung, bald scheiden sich jedoch Krystalle aus, von welchen, wenn keine Vermehrung derselben erfolgt, die Flüssigkeit abgegossen wird. Das Toluol enthält noch unangegriffenes Antipyrin. Aus der wässrig alkalischen Lösung, in welcher eine Carbonsäure vermuthet wurde, ist es, wie gesagt, bisher noch nicht gelungen, dieselbe zu isoliren.

Der gebildete krystallinische Niederschlag (s. oben) zeigt den Schmelzpunkt 142—144°. Er wird gereinigt durch Auflösen in heissem 96procentigem Sprit und Versetzen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Die ausgeschiedenen prismatischen Krystalle sind schwach gelblich gefärbt und zeigen den Schmelzpunkt 144—145°. Der neue Körper ist leicht löslich in heissem Aethyl- und Methylalkohol, in Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther, schwer löslich in Wasser, Ligroïn, Aether. Durch mehrfaches Umkrystallisiren kann die Verbindung ganz weiss erhalten werden, doch erhebt sich hierdurch der Schmelzpunkt nicht über 145°. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen führten genau zu der Formel eines Bihydroantipyrins, $C_{11}H_{14}N_2O$.

Mit Phenylisocyanat in mol. Verhältniss zusammengebracht und schwach erwärmt bildet sich ein Additionsproduct, welches, mit trockenem Benzol ausgewaschen, aus Alkohol, in welchem es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in Form feiner, verfilzter, farbloser Nadeln erhalten wird. Die Analyse stimmt auf ein Urethan der Formel $C_{18}H_{19}N_3O_2$. Der Schmelzpunkt wurde zu 173° gefunden. Die alkoholische Natur des Hydroproducts wird ausser durch Bildung des genannten Urethans auch noch dadurch bewiesen, dass die Substanz Natrium aufnimmt und das Product mit Jodalkylen reagirt. Mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode behandelt, erhält man eine in farblosen, rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Benzoylverbindung, löslich in Aceton und daraus krystallisirbar, unlöslich in Ligroïn und Aether. Es schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 175° unter Zersetzung.

Kocht man eine Lösung des Antipyrinalkohols in Wasser oder in verdünntem Sprit, Essigsäure oder Salzsäure längere Zeit, so erfolgt nach dem Erkalten Abscheidung einer Substanz, die aus heissem Ligroïn in dünnen atlasglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 86° schmilzt. Die Abspaltung von Methylamin und von Anilin bei dem Kochen der Antipyrinalkohollösungen wurde (qualitativ) nachgewiesen. Diese niedrig schmelzende Substanz entsteht immer beim wiederholten Umkrystallisiren des Antipyrinalkohols, namentlich aus verdünntem Sprit. Es ist bisher nicht gelungen, ihre Natur aufzuklären.

Das Verfahren zur Darstellung des Antipyrinalkohols ist Seitens der Farbwerke vorm. Meister, Lucius Brüning in Höchst a/M. am 5. Januar a. c. zu Patent angemeldet worden.

Ich hoffe in Bälde über Bildung und Eigenschaften das Antipyrinalkohols und seiner Derivate in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Köbner Näheres berichten zu können, bei welcher Gelegenheit auch die analytischen Belege mitgetheilt werden sollen.

Heidelberg, 2. Februar 1892.

---

58. C. Böttinger: Ueber Dimethyltraubensäure.

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

Die Angabe von N. Zelinsky[1]) veranlasst mich zu bemerken, dass ich schon vor 1½ Jahren die Identität der von mir aus Brenztraubensäure erhaltenen Dimethylweinsäure[2]) mit der Dimethyltraubensäure von Fittig, Daimler und Keller[3]) erkannt habe. Ich bereitete meine Säure nach einem etwas abgeänderten Verfahren. Eine Lösung von 10 ccm Brenztraubensäure in 140 ccm absolutem Alkohol wird auf frisch bereitete Zinkgranalien gegossen, die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 3 Tage stehen gelassen, die Flüssigkeit von den mit einem dicken Salzüberzug bedeckten Granalien abgegossen, letztere an der Luft getrocknet, das anhaftende Salz mit einem starken Federbart abgekehrt. Es wiegt 7 g und wird nach dem Uebergiessen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung der in

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3997.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 188, 318.
[3]) Ibid. 249 209.

Freiheit gesetzten Säuren wird völlig verdampft, der Rückstand mit Wasser übergossen, die Lösung mit Ammoniak versetzt, dessen Ueberschuss durch Kochen verjagt wird, dann durch Versetzen mit Chlorcalcium dimethyltraubensaures Calcium abgeschieden, welches bei 101° getrocknet 0.9 g wiegt.

Die aus dem Salz isolirte Säure schmilzt bei 177—178°, ist unter Entbindung scharf riechender Dämpfe fast ohne Rückstand zu lassen flüchtig. Haftet ihr Schwefelsäure in Spuren an, so wird sie beim Erhitzen geschwärzt. In warmer concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter Schäumen. Enthält die Schwefelsäure etwas Pyrogallol[1]), so entwickelt sich beim Eintragen der Dimethyltraubensäure eine wenig beständige, prächtige blauviolette Färbung. Meine Dimethyltraubensäure bindet ein Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht.

0.1688 g Substanz verloren bei 100° 0.0158 g Wasser oder 9.36 pCt. Berechnet 9.18 pCt. für H_2O.

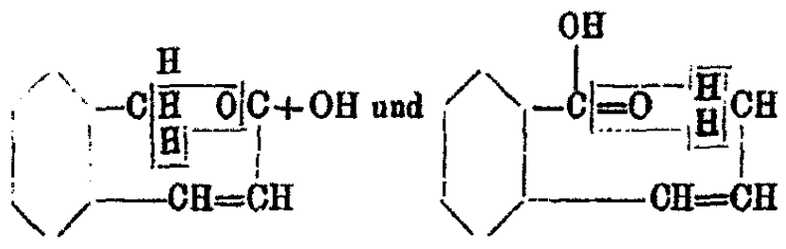
Die weitere Untersuchung der Säure wird von Herrn Fittig[2]) ausgeführt werden, den ich darum gebeten habe.

Darmstadt, 28. Januar 1892.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 128. Meine Beobachtung ist älter als die Mittheilung von E. Mohler.

[2]) Böttinger, Theorien der aromatischen Verbindungen. Braunschweig 1878. Ich möchte auf die interessanten Beziehungen der 3 Dioxybenzole, des Phloroglucins und Pyrogallols zu Fettkörpern aufmerksam machen, die sich ergeben, wenn das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom unter Sauerstoffzufuhr von dem benachbarten Kohlenstoffatom, welches 2 Wasserstoffatome empfängt, getrennt wird. Durch diese Aufspaltung werden bekannte Condensationen, z. B. des Naphtols, begreiflich. Von Interesse wäre der Nachweis der Identität der beiden in folgender Weise formulirten Körper



von welchen der eine von der Benzoësäure, der andere vom Toluol abstammt.

59. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone und Diketone.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Erste Mittheilung.]

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

Bei den in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über Chlorderivate von Chinonen und Phenolen habe ich mich mehrfach mit der Einwirkung von unterchloriger Säure auf verschiedene der erhaltenen Verbindungen beschäftigt, so namentlich bei der Untersuchung der Ketochloride aus Phloroglucin[1]) und aus Resorcin[2]).

Bei diesen Versuchen wurde die unterchlorige Säure allerdings nicht als solche angewandt, sondern anfangs Chlorhydrat und später Chlor bei Gegenwart von Eis benutzt; über den Verlauf der Reaction kann aber kein Zweifel aufkommen, es handelt sich hier um eine Addition von unterchloriger Säure, welche sich unter Sprengung des Hexamethylenringes jener Ketochloride vollzieht.

Das Hexachlortriketon aus Phloroglucin liefert mit Chlorhydrat neben Kohlensäure Orthochloracetylaceton,

$$\begin{array}{l} CO-CCl_2-CO \\ | \qquad\quad | \\ CCl_2-CO-CCl_2 \end{array} + 2\,ClOH = \begin{array}{l} CO-Cl_3 \\ | \\ CCl_2-CO-CCl_3 \end{array} + CO(OH)_2,$$

das Heptachlordiketon aus Resorcin mit Chlor und Wasser eine Säure $C_6Cl_8H_2O_4$,

$$\begin{array}{l} CO-CCl_2-CClH \\ | \qquad\quad | \\ CCl_2-CO-CCl_2 \end{array} + ClOH = \begin{array}{l} CCl_3-CO-CCl_3 \\ | \\ CClH-CCl_2-COOH. \end{array}$$

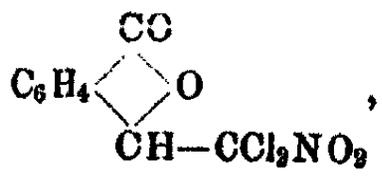
Bei der Fortsetzung der Versuche mit unterchloriger Säure wurden vorzugsweise solche Verbindungen berücksichtigt, welche durch Alkali oder auch durch Wasser in Derivate mit fünf- beziehungsweise neungliedrigen Ringen übergehen können; es sollte ein weiteres Material zur Beurtheilung der jenen Umwandlungen zu Grunde liegenden Reaction herbeigeschafft werden. Vollzieht sich dieselbe in der Weise, wie ich es früher dargelegt habe, so muss bei Anwendung von unterchloriger Säure zur Spaltung der betreffenden Verbindungen die Bildung neuer Ringe unterbleiben.

---

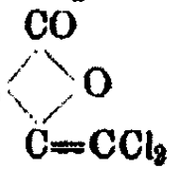
[1]) Zincke und Kegel, diese Berichte XXIII, 230.

[2]) Zincke und Rabinowitsch, diese Berichte XXIII, 3766.

Nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen ist das auch thatsächlich der Fall; so giebt z. B. das Nitro-β-naphtochinon bei der Einwirkung von Chlorkalk ein Phtalidderivat:



aus welchem durch Abspaltung von salpetriger Säure das Dichlor-



methylenphtalyl, , dargestellt werden kann[1]).

Aehnlich leicht und glatt reagiren mit Chlorkalk Mono- und Dichlor-β-naphtochinon; bei dem ersteren scheint weder ein Inden- noch ein Hydrindenderivat zu entstehen; eben so wenig ist dieses bei dem β-Naphtochinon der Fall, dasselbe reagirt sehr leicht mit Chlorkalk, wobei chlorfreie Verbindungen entstehen, über welche unten das Nähere mitgetheilt wird.

Auch Oxynaphtochinone, Alizarin, Naphtazarin treten unter Bildung farbloser Körper mit Chlorkalk in Reaction; wie ich hoffe, wird sich auf diesem Wege die Constitution des Naphtazarins aufklären lassen.

Am meisten Interesse dürfte die Reaction aber wohl bei den Chinonen der Benzolreihe, speciell bei dem Benzochinon in Anspruch nehmen; Versuche sind im Gange, haben aber noch keine sicheren Resultate ergeben. Die Reaction vollzieht sich zwar leicht, die entstehenden Verbindungen wollen aber nicht gut krystallisiren.

Einwirkung von Chlorkalk auf β-Naphtochinon,
von Th. Zincke und O. Scharfenberg.

Die Einwirkung von Chlorkalk auf β-Naphtochinon verläuft energisch, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung geht das Chinon in Lösung; bei Anwendung von überschüssiger concentrirter Chlorkalklösung ist das Hauptproduct der Einwirkung das Kalksalz einer Säure $C_{10}H_8O_5$, welches sich krystallinisch ausscheidet; in kleiner Menge entstehen noch andere Säuren, welche in Lösung bleiben; untersucht sind dieselben noch nicht.

Ganz anders ist der Verlauf der Reaction, wenn eine verdünnte Lösung angewendet wird und nur so viel, als zur Lösung des β-Naphtochinons nöthig ist. Die klare, gelbliche Lösung giebt mit Salzsäure

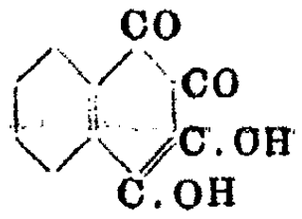
[1]) Die Abhandlung über die Versuche mit Nitro-β-naphtochinon ist bereits vor einiger Zeit an die Redaction der »Annalen« eingesandt worden.

keinen Niederschlag, nimmt aber beim Stehen eine rothe Farbe an und scheidet in reichlicher Menge ein tiefrothes krystallinisches Product aus. Der Hauptsache nach besteht dasselbe aus einer Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung hat wie das Naphtazarin, $C_{10}H_6O_4$, und demselben täuschend ähnlich ist.

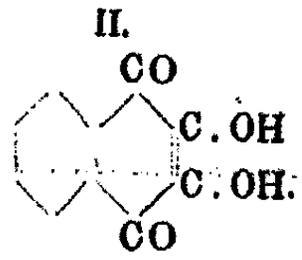
Ganz gleiche Erscheinungen treten ein, wenn die Lösung ohne Zusatz von Salzsäure stehen bleibt, sie wird rasch dunkler und die Abscheidung eines rothen Körpers beginnt bald.

Was die Constitution der Verbindung $C_{10}H_6O_4$ angeht, so müssen die beiden folgenden Formeln in Betracht gezogen werden:

I.



II.



Die Verbindung ist ein Dioxy-β- oder ein Dioxy-α-Naphtochinon.

Die Einwirkung von Chlorkalk führt jedenfalls zunächst zu dem ersteren Derivat, aber es ist möglich, dass dasselbe die Unbeständigkeit gewisser Abkömmlinge des β-Naphtochinons theilt und in das isomere α-Naphtochinonderivat übergeht. Dann aber sollte es identisch sein mit dem von Merz und Diehl[1]) aus dem gewöhnlichen Oxynaphtochinon dargestellten Dioxyderivat; Eigenschaften und Verhalten stimmen nicht ganz überein, aber die Verschiedenheit ist doch keine sehr grosse und so darf die Frage nach der Identität nicht ohne Weiteres verneint werden, nur ein genaues vergleichendes Studium kann hier entscheiden. Vorläufig erscheint es uns aber wahrscheinlicher, dass unsere Verbindung ein β-Naphtochinonderivat ist.

Bestimmt verschieden ist sie vom Naphtazarin; die Lösungen beider in Alkali zeigen zwar genau die gleiche Farbe, aber das Naphtazarin ist gegen Alkali beständig, unsere Verbindung dagegen nicht, die Lösung wird bald farblos.

Für die Säure $C_{10}H_8O_5$ erschien uns anfangs die Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-COOH\\CO-CH_2OH\end{matrix}$$

als die wahrscheinlichste; aus dem β-Naphtochinon lässt sich dieselbe leicht herleiten, auch giebt die Säure eine Acetylverbindung und nimmt nur ein Methyl auf. Weitere Versuche zeigten aber, dass die Säure eine Lactonsäure ist, sie vermag mit überschüssigem Natron erwärmt

[1]) Diese Berichte XI, 1322.

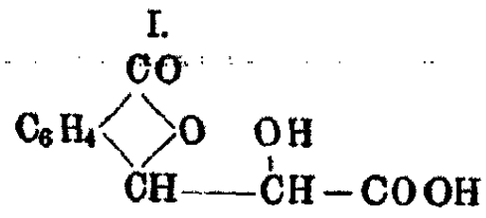
zwei Aequ. Natron zu sättigen, was eine Säure von obiger Zusammensetzung nicht kann; auch liess sich ein Hydroxylaminderivat nicht erhalten.

Entscheidend ist aber das Verhalten bei der Reduction mit Jodwasserstoff, hierbei entsteht eine zweibasische Säure $C_{10}H_{10}O_4$, welche in allen ihren Eigenschaften übereinstimmt mit der *o*-Hydrozimmtcarbonsäure,

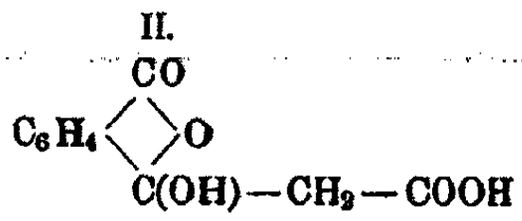
$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH_2-CH_2-COOH\end{matrix}$$ [1]);

die Säure $C_{10}H_8O_5$ muss demnach dieselbe Kohlenstoffgruppirung besitzen, wie jene Säure und da sie sich als Lactonsäure herausgestellt hat, so können nur zwei Formeln in Betracht kommen:

I.



II.



die letztere Säure würde der *o*-Benzoylessigcarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CO-CH_2-COOH\end{matrix}$$

sehr nahe stehen, sie ist nichts anderes als die Lactonform dieser Säure und müsste sich mit Leichtigkeit in Phtalylessigcarbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH=CH-COOH\end{matrix}$$

überführen lassen. Unsere dahin gehende Versuche sind resultatlos verlaufen, somit bleibt nur die erste Formel, nach welcher die Säure das *γ*-Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH(OH)-CH(OH)-COOH\end{matrix}$$ [2])

ist; wahrscheinlich wird sie sich in der einen oder anderen Weise aus der *o*-Zimmtcarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH=CH-COOH\end{matrix}$$

darstellen lassen, wodurch die obige Auffassung sicher festgestellt sein würde.

---

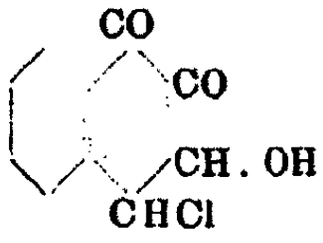
[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte X, 2204. J. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 242, 39.

[2]) Auch von dem Lacton der Benzhydroessigcarbonsäure (Gabriel und Michael, diese Berichte X, 2200) kann die Säure $C_{10}H_8O_5$ abgeleitet werden.

Eine Oxydation unserer Säure zu der entsprechenden Ketosäure ist bis jetzt nicht gelungen; Salpetersäure greift nicht an und übermangansaures Kali hat zu Phtalsäure oxydirt.

Was die Entstehung des Dioxynaphtochinons und der Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$ aus dem β-Naphtochinon angeht, so lässt sich dieselbe ohne Schwierigkeit erklären. Wie oben dargelegt wurde, bildet sich die Säure nur bei Ueberschuss von Chlorkalk, das Dioxynaphtochinon dagegen, wenn wenig Chlorkalk angewendet wird, letzteres entsteht hierbei aber nicht direct, sondern ganz augenscheinlich durch eine Art von Oxydation aus einer farblosen Verbindung, welche ein directes Additionsproduct von unterchloriger Säure an β-Naphtochinon ist.

Aus diesem Additionsproduct, welchem man die Formel:



geben muss, kann nun sowohl die Lactonsäure als auch das Dioxyderivat hervorgehen.

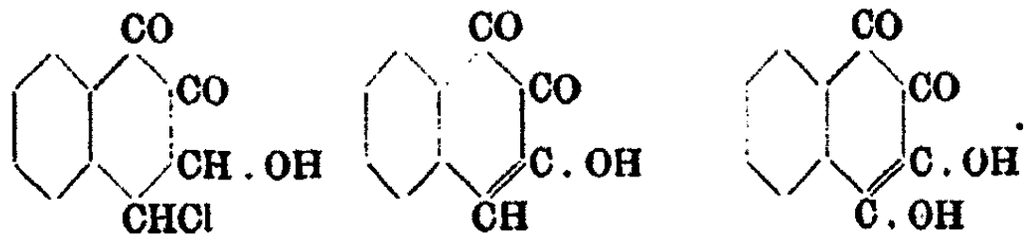
Beim Uebergang in die Lactonsäure wird nochmals unterchlorige Säure aufgenommen, welche sich an die Gruppe CO—CO anlagert und diese in COOH und COCl spaltet; letzteres geht dann ebenfalls in Carboxyl über, wodurch schliesslich die Säure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CHCl—CHOH—COOH\end{matrix}$$

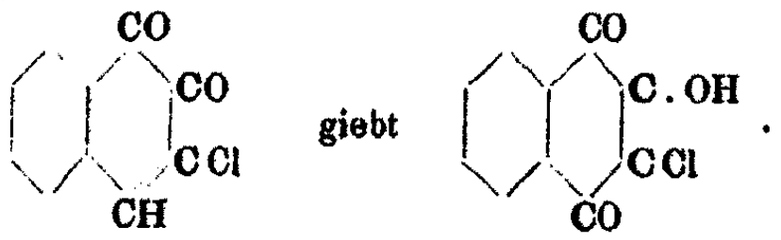
entsteht, die nun ihrerseits unter Abspaltung von Salzsäure in die oben formulirte Lactonsäure übergeht.

Eine Spaltung des Moleküls zwischen den beiden CO-gruppen ist bei den bisher untersuchten Diketonen und Chinonen nicht beobachtet worden, sie hat aber nichts Auffälliges und entspricht durchaus der Spaltung der Gruppen $CO—CCl_2$ in COOH und CCl_3.

Die Entstehung des Dioxynaphtochinons aus dem Additionsproduct wird dagegen auf einer Abspaltung von Salzsäure und darauf eintretender Oxydation beruhen.

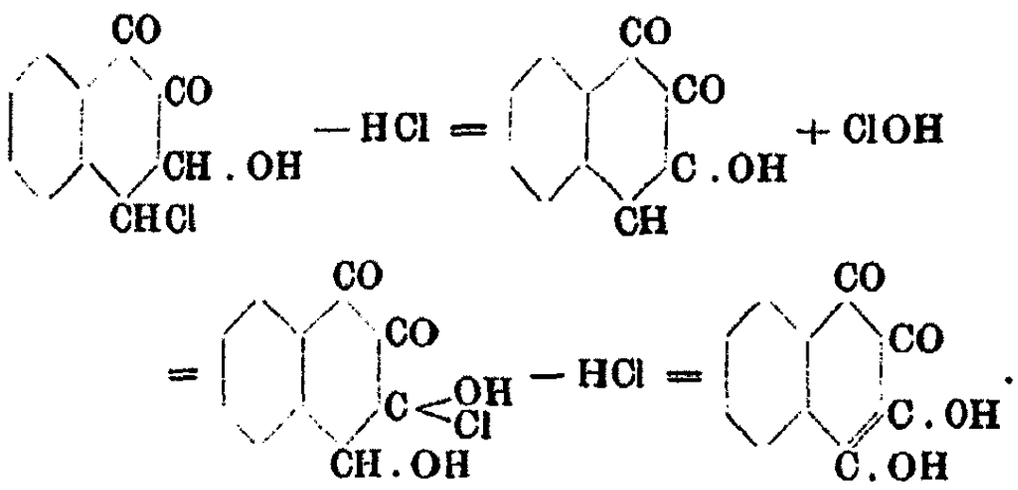


Diese Oxydation könnte durch Wasser veranlasst werden, ähnlich wie dieses beim Uebergang von Chlor-β-naphtochinon in Chloroxynaphtochinon beim Kochen mit verdünntem Alkohol der Fall sein muss [1]).



Durch unterchlorige Säuren dürfte die Oxydation kaum zu Stande kommen, da ein Ueberschuss von Chlorkalk sofort Bildung der Lactonsäure hervorruft. Man kann dieses sehr gut beobachten, wenn man die mit eben ausreichend Chlorkalk hergestellte Lösung des β-Naphtochinons in zwei Theile theilt, zu dem einen noch etwas Chlorkalk zufügt und den anderen stehen lässt. Im ersteren tritt sehr rasch Abscheidung des Kalksalzes der Lactonsäure ein, im letzteren bildet sich langsam eine rothe krystallinische Ausscheidung.

Sollte die unterchlorige Säure noch eine Rolle bei der Bildung des Dioxynaphtochinons spielen, so müsste dieses wohl im Sinne der folgenden Formeln geschehen



Verschiedene Versuche, das erste Product der Einwirkung von Chlorkalk auf β-Naphtochinon zu isoliren, sind bis jetzt resultatlos verlaufen.

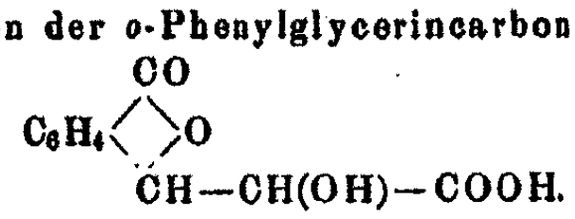
Mit überschüssiger Chlorkalklösung reagirt das Dioxynaphtochinon heftig; es entsteht Phtalsäure, welche aber nur ein secundäres Product sein kann, als erstes Product wird eine Säure $C_{10}H_6O_5$ oder $C_{10}H_6O_6$ zu erwarten sein.

Versuche in grösserem Maassstabe, zu welchen augenblicklich das Material fehlt, werden zeigen, ob eine dieser Säuren zu fassen ist.

---

[1]) Nach meinen Erfahrungen ist dieses die beste Methode zur Darstellung von Chloroxynaphtochinon.

Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure,



β-Naphtochinon wird in Mengen von 3 g mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben und dann unter gutem Umrühren 80—90 ccm einer concentrirten Chlorkalklösung [1]) zugesetzt; es tritt starke Erwärmung ein und das β-Naphtochinon geht bis auf einige Flocken von Dichinon rasch in Lösung; manchmal beobachtet man auch das Freiwerden von etwas Chlor. Nach kurzer Zeit, rascher beim Umrühren, scheidet die Lösung ein weisses krystallinisches Salz aus, welches nach völligem Erkalten abfiltrirt, mit etwas Wasser ausgewaschen und nun in heissem Wasser vertheilt (auf 3 g β-Naphtochinon 150—160 ccm) mit concentrirter Salzsäure zersetzt wird; man filtrirt heiss ab und lässt erkalten, der grösste Theil der Säure scheidet sich hierbei ab, der Rest kann durch Eindampfen gewonnen werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle wird die Säure gereinigt.

Die Ausbeute ist gut, sie beträgt 70—75 pCt. des angewandten Chinons. Der Rest desselben geht in andere Verbindungen über.

Die Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$, krystallisirt aus heissem Wasser in schmalen, langen, schiefwinkligen Tafeln, welche sich leicht spalten lassen, oder auch in rhombischen, sich aneinander reihenden Blättchen; häufig haben die Krystallisationen grosse Aehnlichkeit mit denen der Phtalsäure. Bei langsamer Krystallisation entstehen glänzende, oft recht gut ausgebildete Krystalle von monoklinem Habitus, sie stimmen in der Form mit den bekannten Gypskrystallen überein. In Benzol, Chloroform und Aether ist die Säure schwer löslich, in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°, die Schmelze erstarrt glasartig.

I. 0.1741 g mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0.3650 g Kohlensäure und 0.0646 g Wasser.

II. 0.1904 g ebenso verbrannt gaben 0.3989 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.

III. 0.1928 g mit Bleichromat gemischt verbrannt gaben 0.4094 g Kohlensäure und 0.0712 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_8O_5$	Gefunden I.	II.	III.	
C	57.69	57.18	57.20	57.91	pCt.
H	3.85	4.13	3.95	4.11	»
O	38.46	—	—	—	

[1]) Zur Herstellung der Lösung wurden 500 g Chlorkalk mit 1 L Wasser gut verrieben, das Ganze auf ein Filter gebracht und mit so viel Wasser nachgewaschen, dass $1^1/_2$ L Lösung entstand. Durch Vorversuche mit je 1 g Chinon kann man leicht die anzuwendende Menge Lösung feststellen.

Wird die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt unter Zersetzung Sublimation ein, das Sublimat besteht aus breiten, farrnkrautartig verzweigten Blättern, welche bei etwa 233° schmelzen; beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser werden Nadeln von gleichem Schmelzpunkt erhalten. Dasselbe Product entsteht auch beim Erwärmen der Lactonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, seine Natur konnte noch nicht festgestellt werden.

Gegen Salpetersäure ist die Lactonsäure beständig, sie kann aus einer Säure von 1.4 spec. Gew. umkrystallisirt werden, die sich langsam ausscheidenden Krystalle sind meistens gut ausgebildet.

Uebermangansaures Kali wirkt oxydirend, als Endproduct entsteht Phtalsäure, welche durch ihre charakteristischen Eigenschaften — Schmelzpunkt, Anhydridbildung, Löslichkeitsverhältnisse — sicher erkannt werden konnte.

Verhalten gegen Natronlauge. In der Kälte vermag die Säure nur 1 Aequivalent Aetznatron zu sättigen, mit überschüssigem Aetznatron erwärmt, werden 2 Aequivalent aufgenommen; die Lösung enthält jetzt das Natronsalz der 2 basischen Phenylglycerincarbonsäure. Sehr beständig ist dieses Salz nicht, wird der Ueberschuss der Natronlauge durch Salzsäure genau neutralisirt, so zeigt die Lösung nach einiger Zeit wieder alkalische Reaction, ein Theil des Salzes hat Natron abgegeben und ist in das Salz der einbasischen Lactonsäure übergegangen.

Die beim Titriren mit $^1/_{100}$ Norm. Natronlauge erhaltenen Zahlen sind folgende:

0.1575 g Säure, in kalter wässriger Lösung mit Phenolphtalein als Indicator titrirt verbrauchten 7.5 ccm = 0.02998 g Natronlauge, während sich 0.03028 g berechnen.

0.2516 g Säure mit überschüssiger Natronlauge kurze Zeit erhitzt und nach deren Erkalten mit $^1/_{100}$ Norm. Salzsäure zurücktitrirt erforderten 24.2 ccm $^1/_{100}$ Natronlauge = 0.0967 g Natronlauge, während sich 0.0969 g berechnen.

Derivate der Lactonsäure.

Ausser dem Kalk- und Silbersalz haben wir den Methylester, die Acetylverbindung und den Acetyl-Methylester dargestellt; die ätherartigen Verbindungen zeichnen sich wie die Säure durch grosser Krystallisationsfähigkeit aus.

Das Kalksalz $(C_{10}H_7O_5)_2Ca$ durch Fällen des Ammonsalzes mit Chlorcalcium dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln; in kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich.

0.1890 g über Schwefelsäure getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0.0220 g Calciumoxyd.

Berechnet	Gefunden
CaO = 12.33	11.64 pCt.

Das Silbersalz $C_{10}H_7O_5Ag$ bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, in viel heissem Wasser ist es löslich, beim Erkalten scheidet es sich in Blättern oder kleinen Täfelchen wieder aus.

0.1765 g hinterliessen beim Glühen 0.0605 g Silber.

Berechnet	Gefunden
Ag = 34.26	33.90 pCt.

Der Methylester $C_6H_4\begin{cases}CO\\O\\CH-CH-COOCH_3\end{cases}$ $\begin{matrix}\\O\,OH\\\\\end{matrix}$ bildet, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt und aus einem Gemisch von Aether mit etwas Methylalkohol umkrystallisirt, wasserhelle, derbe rhombische Tafeln, welche bei 131° schmelzen, in Aether schwer löslich. Natronlauge löst den Ester langsam unter Verseifung auf.

0.1703 g lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.3694 g Kohlensäure und 0.0720 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	59.45	59.16 pCt.
H	4.51	4.70 »
O	36.04	—

Die Acetylverbindung $C_6H_4\begin{cases}CO\\O\\CH-CH-COOH\end{cases}$ $\begin{matrix}\\O\,OC_2H_3O\\\\\end{matrix}$ entsteht beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid auf 100°. Die Säure geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, kann sie gereinigt werden.

Farblose, glänzende lange Nadeln, welche bei 187° schmelzen.

0.1700 g lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.3580 g Kohlensäure und 0.0601 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	57.59	57.41 pCt.
H	4.01	3.93 »
O	38.40	—

Die Acetylverbindung zeigt das Verhalten einer einbasischen Säure, das Silbersalz, aus dem Ammonsalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber bereitet, bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Methyl-Acetylester $C_6H_4\begin{cases}CO\\O\\CH-CH-COOCH_3.\end{cases}$ $\begin{matrix}\\O\,OC_2H_3O\\\\\end{matrix}$ Wir haben diesen Ester aus dem Silbersalz der acetylirten Säure mit Jodmethyl, sowie aus dem Methylester der Säure durch Einwirkung

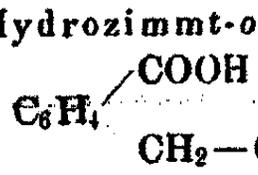
von Acetylchlorid dargestellt. Er krystallisirt aus Aether in sehr schönen glänzenden, tafelförmig ausgebildeten Krystallen, welche ihrem optischen Verhalten nach asymmetrisch sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°.

0.1628 g lieferten mit chromsaurem Blei[1]) verbrannt 0.3525 g Kohlensäure und 0.0693 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	50.08	59.04 pCt.
H	4.55	4·73 »
O	36.37	—

Verhalten der Lactonsäure gegen Jodwasserstoff.

Hydrozimmt-*o*-carbonsäure,



Wie schon oben ausgeführt wurde, wird die Lactonsäure durch Jodwasserstoff zu einer Säure $C_{10}H_{10}O_4$ reducirt, welche wir für Hydrozimmt-*o*-carbonsäure halten müssen.

Die Reduction geht leicht von Statten; man erhitzt mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure von 127° Sdp. und rothem Phosphor einige Stunden auf 150—160°, filtrirt den Phosphor nebst den ausgeschiedenen farblosen Nadeln ab und zieht die letzteren mit heissem Wasser aus.

Die so erhaltene Säure krystallisirt in hübschen, concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln, welche bei 163—164° schmelzen.

0.1623 g lieferten mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0.3676 g Kohlensäure und 0.0760 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	61.85	61.77 pCt.
H	5.16	5.21 »
O	32.99	— »

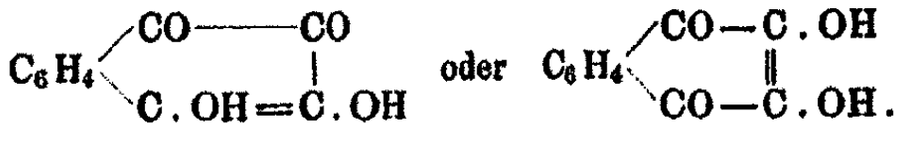
Dass eine zweibasische Säure vorliegt, beweist eine Analyse des Silbersalzes, welches zur Darstellung des Methylesters dienen sollte Dasselbe, durch Fällen dargestellt, enthielt 50.44 pCt. Silber, während sich 52.94 pCt. berechnen. Die Differenz rührt wohl davon her, dass keine besondere Sorgfalt auf die Darstellung gelegt worden war; es wird sich etwas saures Salz beigemischt haben.

---

[1]) Bei keiner der untersuchten Verbindungen sind die Verbrennungen mit Kupferoxyd gelungen, bei den Estern wurden bei zahlreichen Verbrennungen bis zu 3 pCt. Kohlenstoff zu wenig erhalten. Der Grund hierfür liegt vielleicht darin, dass sich bei der Zersetzung Kohlenoxyd bildet, welches unverbrannt entweicht. (Vergl. auch J. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 242, 27 und folgende).

Der aus dem Silbersalz dargestellte Ester ist bis jetzt flüssig geblieben.

Dioxynaphtochinon,



Bei der Darstellung dieser Verbindung muss ein Ueberschuss von Chlorkalk vermieden werden, da sich sonst Lactonsäure bildet, auch wendet man die Chlorkalklösung nur halb so stark an. Man macht auch hier am besten einige Vorversuche, wobei das β-Naphtochinon mit etwa 10 Theilen Wasser angerührt und dann nach und nach soviel Chlorkalklösung zugesetzt wird, bis alles Chinon in Lösung gegangen ist; nach dem Filtriren muss dieselbe eine gelbliche Farbe zeigen, sie darf nicht farblos sein.

Bei unseren Versuchen brauchten wir auf 2 g β-Naphtochinon, welche mit 20 g Wasser angerührt waren, 25—30 cbm der Chlorkalklösung; also etwa halb soviel, wie zur Darstellung der Säure.

Die filtrirte Lösung des Chinons wird dann mit Salzsäure angesäuert und einige Tage stehen gelassen[1]); die Abscheidung des rothen Dioxychinons tritt meist rasch ein und ist in 2—3 Tagen beendet; man filtrirt ab, zieht die Nebenproducte mit wenig Alkohol oder Aether aus und krystallisirt zuletzt aus siedendem Toluol um.

Das Dioxynaphtochinon bildet, aus Toluol umkrystallisirt, feine, rothe Nädelchen, welche bei 250° noch nicht schmelzen. Es löst sich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol und kaltem Toluol nur in geringer Menge; reichlicher in Aceton. In heissem Toluol ist es ebenfalls viel löslicher. In höherer Temperatur sublimirt es und bildet ein aus metallglänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, ganz ähnlich wie Naphtazarin. In Alkali ist es mit tiefblauer Farbe löslich, beim Stehen wird die Lösung farblos, vielleicht unter Bildung von Spaltungsproducten.

0.1555 g lieferten, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0.3592 g Kohlensäure und 0.0476 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	63.15	63.00 pCt.
H	3.16	3.40 »
O	33.69	— »

[1]) Zieht man die angesäuerte Lösung mit Aether aus, ehe sie sich oxydiren kann, so erhält man eine gelbliche Aetherlösung, welche im Vacuum verdampft, sich röthet und einen metallglänzenden Körper zurücklässt, der mit brauner Farbe in Alkohol löslich ist. Die ausgezogene saure Flüssigkeit giebt beim Stehen Dioxynaphtochinon.

Beim Behandeln mit überschüssiger Chlorkalklösung liefert das Dioxynaphtochinon Phtalsäure (vergl. oben).

Die als Nebenproducte entstehenden, in Alkali mit braunrother Farbe löslichen Verbindungen konnten bis jetzt nicht ausreichend gereinigt werden.

Nachschrift. Die obigen Versuche waren bereits abgeschlossen, als ich das erste Heft der diesjährigen Berichte erhielt, in welchem Bamberger und Kitschelt über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon berichten; dieselben haben das oben beschriebene Dioxynaphtochinon ebenfalls erhalten, scheiden es aber, was entschieden vortheilhafter ist, in der Hitze ab und nennen es Isonaphtazarin. Ihre Beobachtungen über die Eigenschaften stimmen mit den unsrigen überein.

Marburg, im Januar 1891.

---

60. H. v. Pechmann: Ueber die Einführung von Säureradicalen in den Acetessigäther.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Seit Schotten[1]) durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Basen in Gegenwart von wässerigen Alkali Urethane und mittels Benzoylchlorid unter denselben Bedingungen benzoylirte Basen dargestellt hat, ist von anderen Chemikern diese Reaction verallgemeinert worden, insofern sie einerseits auf andere Säurechloride, andererseits auch auf Alkohole und Phenole ausgedehnt wurde. Sie ist bekanntlich zu einer vielseitig angewendeten, brauchbaren Methode zur Verkettung von Säureradicalen mit Stickstoff oder Hydroxylsauerstoff geworden. Baumann[2]) und seinen Schülern hat man die Gewinnung von Benzoaten aus Alkoholen und Phenolen auf diesem Wege zu ver-

---

[1]) Schotten, diese Berichte XV, 1947; Schotten und Baum, diese Berichte XVII, 2549 und Baum, diese Berichte XIX, Ref. 387.

[2]) Baumann, diese Berichte XIX, 3218 und Hinsberg und Udránsky, Ann. Chem. Pharm. 254, 252 u. A.

danken. Hinsberg[1]) stellte Verbindungen der Phenylessigsäure und Benzolsulfosäure mit Hülfe ihrer Chloride, ferner Acetylderivate mittels Essigsäureanhydrid im Beisein wässeriger Alkalien dar. Markwald[2]) zeigte, dass auch Phosgen beim Schütteln mit Basen und Alkalilauge in analoger Weise, nämlich unter Bildung von symmetrischen Harnstoffen, reagirt.

Meines Wissens ist der Versuch, mittels der angeführten Reaction Säureradicale an Kohlenstoff zu ketten, noch nicht ausgeführt worden. Durch die Beschäftigung mit einigen Derivaten der Cumalinsäure bin ich veranlasst worden, Acetessigäther in alkalischer Lösung mit Säurechloriden und Säureanhydriden zu behandeln. Dabei hat sich gezeigt, dass Benzoylchlorid oder Chlorkohlensäureäther oder Essigsäureanhydrid in der Weise reagiren, dass die betreffenden Säurereste einmal oder zweimal unter Kohlenstoffbindung in die Methylengruppe des Acetessigäthers eintreten. Das Reactionsprodukt besteht in der Regel aus einem Gemenge von unverändertem, einfach und doppelt substituirtem Acetessigäther, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Natronlauge und kohlensaurem Natrium ohne Schwierigkeit getrennt werden können. So wurden z. B. aus 80 g Acetessigäther beim Schütteln mit Natronlauge und überschüssigem Benzoylchlorid 35.5 g Dibenzoylacetessigäther und 39 g Benzoylacetessigäther erhalten, während 4.5 g Acetessigäther wieder zurückgewonnen werden konnten.

Benzoylessigäther und Acetondicarbonsäureäther verhalten sich wie Acetessigäther; 1.3-Diketone lassen dasselbe Verhalten voraussehen. Wie die Chloride oder Anhydride einbasischer Säuren scheinen auch zweibasische Säuren zu reagiren.

Ausführlicheres über die angeführte Reaction und über die Folgerungen, welche daraus unter gleichzeitiger Berücksichtigung anderweitiger Beobachtungen auf die Constitution des Acetessigäthers gezogen werden können, werde ich in einer bald folgenden Mittheilung bekannt geben.

---

[1]) Hinsberg, diese Berichte XXIII, 2962.

[2]) Markwald, diese Berichte XXIII, 3207.

61. Julius Tafel: Eine Farbenreaction der Säureanilide.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Constitution des Strychnins habe ich beobachtet, dass die bekannte, zur Nachweisung des Alkaloïds benutzte Farbenreaction, welche die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit gewissen Oxydationsmitteln liefert, auch einfachen Aniliden zukommt.

Von den Färbungen, welche C. Bülow[1]) an den Phenylhydraziden der Säuren und R. Neufville und H. Pechmann[2]) an den Phenylhydrazonen und Phenylosazonen beobachtet haben, unterscheidet sich die in Rede stehende Reaction dadurch, dass sie wohl durch Kaliumbichromat und Bleisuperoxyd aber nicht durch Eisenchlorid hervorgerufen wird. Die Färbungen der Anilide sind ferner weniger intensiv und vergänglicher, als die der Hydrazide und Hydrazone.

Es war für mich werthvoll, zu erfahren, wie weit jene Reaction für die Anilide allgemeine Gültigkeit habe und ich halte es mit Rücksicht auf die Bedeutung dieser Körperklasse für angezeigt, kurz über die Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchung zu berichten.

Die Reaction wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man einige Milligramme der Substanz in Vitriolöl löst und etwas gepulvertes Kaliumbichromat zusetzt. In diesem Falle geben Anilid und Phenylhydrazid derselben Säure die gleiche Farbenreaction.

Es hat sich gezeigt, dass die Reaction allen einfachen Aniliden sowie den Phenylcarbamiden zukommt, dagegen bleibt sie aus bei den Einwirkungsproducten von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf Aethyl- und Methylanilin. Dies ist auffallend, denn die entsprechenden Derivate des Tetrahydrochinolins sowohl, als auch der unsymmetrische Aethylphenylharnstoff liefern die Färbungen.

Das Acetyl-*p*-Toluidin zeigt im Gegensatz zum Acetyl-*o*-Toluidin die Reaction nicht. Es scheint also die Farbstoffbildung auf einem Eingriff in die *p*-Stellung des Anilinkerns zu beruhen[3]).

Die Acetyl- und Benzoylderivate des α- und β-Naphtylamins färben sich in Vitriolöl-Lösung mit Kaliumbichromat schmutzig braun.

Ausser den schon erwähnten Aniliden habe ich folgende Substanzen geprüft und die beigesetzten Färbungen beobachtet.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3384.

[3]) Auch die Bülow'sche Reaction versagt bei den Derivaten des *p*-Tolylhydrazins.

Acetanilid rothviolet. — Propionanilid blutroth. — Oxanilsäureester fuchsinroth. — Oxanilid violet. — Oxalacetanilid fuchsinroth. — Benzanilid violett. — Symmetrischer Diphenylharnstoff blauviolet. — Symmetrischer Aethylphenylharnstoff rosenroth. — Unsymmetrischer Aethylphenylharnstoff kirschroth. — Acetylhydrazobenzol blutroth. — Acetyl-*o*-Toluidin kirschroth. — Dibenzoyl-*m*-Phenylendiamin blutroth. — Benzoyltetrahydrochinolin blutroth. — Acetyltetrahydrochinolin rosenroth.

Einen Theil der untersuchten Substanzen verdanke ich der Freundlichkeit der HHrn. Prof. E. Fischer und Prof. W. Wislicenus. Bei der Darstellung der übrigen hat mich Hr. Vogel unterstützt, wofür ich ihm bestens danke.

62. Julius Tafel: Zur Kenntniss der Säurehydrazide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die Säurederivate der primären Hydrazine, welche nur ein Säureradical enthalten, werden leicht oxydirt und *reduciren* alkalische Kupferlösung schon bei gelindem Erwärmen [1]). Ich habe beobachtet, dass auch eine Kupferacetatlösung beim Kochen mit Acetylphenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung Kupferoxydul abscheidet. Dabei entsteht in reichlicher Menge ein krystallisirender Körper $C_{14}H_{14}N_2O$, welcher durch seine Farbenreactionen meine Aufmerksamkeit auf sich zog. Die Untersuchung des Productes ergab das überraschende Resultat, dass in ihm das Acetyldiphenylhydrazin vorliegt. Es wird also bei der Oxydation ein Molekül Acetylphenylhydrazin unter der Stickstoffentwickelung zerstört, es bildet sich Essigsäure und der Benzolkern tritt an das nicht acetylirte Stickstoffatom eines zweiten Moleküls Acetylphenylhydrazin:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5{-}NH{-}NH{-}CO{-}CH_3 \\ C_6H_5{-}NH{-}NH{-}CO{-}CH_3 \end{array}\right\} + 2O = \begin{array}{l} C_6H_5{-}N{-}NH{-}CO{-}CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} + N_2 + \begin{array}{l} COOH{-}CH_3 \\ + H_2O \end{array}$$

Auf dieselbe Weise habe ich aus dem Monobenzoylphenylhydrazin das von Emil Fischer beschriebene Benzoyldiphenylhydrazin [2])

[1]) Emil Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 130.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 171.

erhalten, und nach Versuchen, über welche ich in Bälde gemeinschaftlich mit Herrn cand. chem. Boelsing berichten werde, scheint die eigenthümliche Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein.

Acetyldiphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2 = N—NH—CO—CH_3$.

Die Oxydation des Acetylphenylhydrazins kann in wässeriger und alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Die Ausbeute wird am grössten, wenn man 1 Molekül Acetylproduct in der 10 fachen Menge Alkohol löst und zu der kochenden Lösung etwas mehr als 2 Moleküle feinzerriebenes neutrales Kupferacetat auf einmal zusetzt. Unter stürmischer Gasentwicklung tritt die Reaction ein und ist nach viertelstündigem Kochen beendet. Zugleich tritt Geruch nach Essigsäure, Essigester und Aldehyd auf. Es wird vom Kupferoxydul abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Product krystallinisch ab. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt bis zu 80 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	74.34	74.49 pCt.
H	6.19	6.50 »
N	12.39	12.47 »

Denselben Körper erhielt ich durch Kochen von Diphenylhydrazin mit Eisessig.

Das Acetyldiphenylhydrazin ist in Wasser auch beim Kochen kaum löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In warmem Alkohol und Eisessig löst es sich leicht und krystallisirt beim Erkalten in dünnen, büschelförmig vereinigten, glänzenden Nadeln. In Aether und Ligroïn ist der Körper schwer löslich, leichter in warmem Benzol, Chloroform und Aceton. Die reine Verbindung schmilzt bei 184° und ist unzersetzt destillirbar.

Wird das Acetyldiphenylhydrazin mit verdünnter Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat erwärmt, so entsteht eine intensiv violette Färbung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz unter schwacher Grünfärbung, welche beim Erwärmen oder auf Zusatz eines Oxydationsmittels in ein schönes Blau übergeht.

Beim Erhitzen des Acetylproductes mit Alkohol und Salzsäure auf 100° im Rohr wird das grüne, schwerlösliche Salz eines violetten Farbstoffs gebildet. Daneben treten Diphenylhydrazin und Diphenylamin in reichlicher Menge auf. Die Bildung des Farbstoffes bei der Spaltung kann vermieden werden, wenn man der alkoholischen Salzsäure Zinnchlorür zusetzt. Es entsteht dann als Hauptproduct Diphenylhydrazin und daneben etwas Diphenylamin.

Benzoyldiphenyhydrazin, $(C_6H_5)_2 = N—NH—CO—C_6H_5$.

Die Oxydation des Benzoylphenylhydrazins geschieht in siedender alkoholischer Lösung. Die beim Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Reactionsmasse wird zur Entfernung des reichlich auftretenden Benzoësäureesters mit Wasserdampf destillirt. Das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	79.17	79.20 pCt.
H	5.56	5.96 »
N	9.72	9.62 »

Das Product ist identisch mit dem von Emil Fischer[1]) aus Diphenylhydrazin und Benzoylchlorid erhaltenen Körper.

Bei der vorliegenden Arbeit hat mich Herr cand. chem. Ignatz Vogel in dankenswerther Weise unterstützt.

---

63. S. Gabriel: Ueber ε-Chloramylamin und eine Synthese des Piperidins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborator. No. DCCCLXXIIII.]

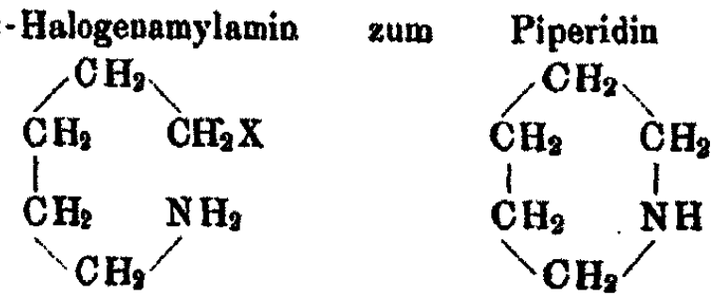
(Vorgetragen vom Verfasser am 25. Januar.)

Nachdem sich gezeigt hatte, dass δ-Chlorbutylamin bei der Destillation mit verdünnter Kalilauge fast quantitativ nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.Cl \\ CH_2.CH_2.NH_2 \end{matrix} = HCl + \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$$

in Pyrrolidin übergeht[2]), konnte man erwarten, auf ähnlichem Wege von einem

ε-Halogenamylamin zum Piperidin



zu gelangen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 178.

[2]) Gabriel, diese Berichte 24, 3231.

Zur Darstellung des *e*-Bromamylamins dürfte sich das von den HHrn. Gustavson und Demjanoff entdeckte Pentamethylenbromid $BrCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$[1]) eignen, da man voraussichtlich unter geeigneten Bedingungen nur eines der beiden Bromatome durch den Phtalimidrest $C_6H_2:(CO)_2:N.$ ersetzen kann, in ähnlicher Weise, wie dies bei dem Aethylenbromid und Trimethylenbromid geschehen ist; aus dem so erhaltenen $C_6H_4:(CO)_2:N(CH_2)_5Br$ müsste durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Phtalsäure das gesuchte Amin hervorgehen.

Leider ist ganz abgesehen von der beschwerlichen Darstellungsweise, welche vom Trimethylenbromid über das Trimethylencyanid, Pentamethylendiamin und Pentamethylenglycol zum Pentamethylenbromid führt, die Ausbeute [17 g Bromid aus 80 g Cyanid[2])] sehr wenig befriedigend, was um so mehr ins Gewicht fällt, als man bei der beabsichtigten Umsetzung mit Phtalimidkalium erfahrungsgemäss etwa den 3fachen Betrag der theoretisch nöthigen Menge des Bromids[3]) anwenden müsste, um den gleichzeitigen Austritt beider Halogenatome zu vermeiden.

Der angedeutete Weg wurde daher nicht betreten.

Nach mannichfaltigen Versuchen ist es aber schliesslich gelungen, einen anderen Weg aufzufinden, welcher zu den gewünschten halogenisirten Basen führt, und zwar ist zunächst die Chlorbase bereitet worden.

Die einzelnen Umsetzungen, durch welche das erwünschte Ziel erreicht worden ist, sind im Folgenden beschrieben.

1) *Trimethylenchlorobromid und Phenolnatrium.*

Zu einer Lösung von 11.5 g Natrium in ca. 250 ccm absolutem Alkohol fügt man 47 g Phenol und nach gehörigem Durchmischen der Lösung 80 g Trimethylenchlorobromid, so dass also die 3 Substanzen in dem von der Gleichung

$$ClCH_2CH_2CH_2Br + Na + C_6H_5OH = H + NaBr + C_6H_5O.CH_2CH_2CH_2Cl$$

geforderten Mengenverhältnisse vorhanden sind. Das anfangs klare Gemisch trübt sich bald beim Erwärmen auf dem Wasserbade und scheidet während des Kochens reichlich Bromnatrium (Chlorkalium)

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 39, 542; diese Berichte 22, Ref. 488.

[2]) Meine Angabe, die HHrn. Gustavson und Demjanoff hätten aus 80g Aethylencyanid 17g Tetramethylenbromid erhalten (diese Berichte 24, 3231), beruht auf einem Versehen; sie haben vielmehr aus 80 g Trimethylencyanid 17 g Pentamethylenbromid gewonnen.

[3]) Diese Berichte 22, 1137; 21, 2671.

ab. Nach 3—4stündigem Kochen ist die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch; sie wird nunmehr mit Salzsäure völlig neutralisirt und durch Erhitzen am absteigenden Kühler von Alkohol befreit. Im Kolben verbleibt neben den Natriumsalzen ein Oel, welches nach dem Waschen mit Natronlauge und dann mit Wasser zweimal fractionirt wird. Dabei erhält man neben geringen Mengen eines Vorlaufs und unbedeutenden Beträgen von Trimethylenglycolphenyläther, $C_6H_5OCH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ vom Schmp. 61° [1]) als Hauptfraction (48 g) eine zwischen 235—245° siedende Flüssigkeit. Letztere besteht, wie die Analyse einer bei 238—240° [745 mm] siedenden Probe zeigte, wesentlich aus

γ-Chlorpropylphenyläther, $C_6H_5O.CH_2CH_2CH_2Cl$.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5.O.C_3H_6Cl$	Berechnet für $C_6H_5.O.C_3H_6Br$
Cl	19.83	20.82	— pCt.
Br	0.70	—	37.21 »

Demnach enthält die vorliegende Substanz nur sehr unbedeutende Mengen des von Lohmann dargestellten Brompropylphenyläthers beigemischt; die Einwirkung des Phenolnatriums hat sich also im Wesentlichen nach der oben gegebenen Gleichung vollzogen. Die Ausbeute an Chlorverbindung erreicht etwa 55 pCt. der von der Theorie geforderten Menge. Der neue Aether ist ein farbloses Oel, welches sehr bald röthliche Farbe annimmt.

Für die im Folgenden geschilderten Umsetzungen würde sich der Brompropylphenyläther sicherlich ebensogut eignen wie die neue Chlorverbindung, doch wurde die letztere vorgezogen, weil sie in besserer Ausbeute entsteht und bei der Fractionirung nicht merklich zerfällt.

2) *γ-Chlorpropylphenyläther und Natriummalonester.*

Eine Lösung von 4.6 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol wird mit 34 g Malonester vermischt, dann mit 34 g Chlorpropylphenyläther versetzt und im Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 5stündigem Kochen reagirt das Gemisch, welches eine von ausgeschiedenem Natriumchlorid getrübte Flüssigkeit darstellt, noch etwas alkalisch. Nunmehr wird mit Salzsäure neutralisirt und mit Wasserdampf der Alkohol, der unveränderte Malonester und der Rest der Chlorverbindung abgeblasen, wozu etwa 5—6 Stunden gehören. Das im Destillationsgefäss verbliebene Oel (ca. 45 g), in welchem der erwartete γ-Phenoxypropylmalonester,

[1]) Lohmann, diese Berichte 24, 2632. Der Trimethylenglycolphenyläther siedet bei 325—326° unter 749 mm Druck.

$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, enthalten ist, lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung destilliren; man führt ihn daher direct in die zugehörige Säure über. Zu dem Ende wird das Oel mit etwa 40 ccm Kalilauge von 33 pCt. und 200 ccm Alkohol etwa ½ Stunde gekocht. Dann verjagt man den Alkohol, versetzt den syrupösen Rückstand mit Wasser und entzieht der milchigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether die alkaliunlöslichen Nebenproducte. Die klare, alkalische Unterlauge liefert beim Uebersättigen mit Salzsäure eine anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Fällung (ca. 30 g), welche aus

γ-Phenoxypropylmalonsäure,
$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH(CO_2H)_2$,

besteht. Für die später beschriebene Umsetzung ist sie hinreichend rein; der für die Analyse bestimmte Antheil wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in flachen, farblosen Blättern erhalten, welche bei einer von Hrn. stud. R. Funk ausgeführten Analyse ergaben:

Ber. für $C_{12}H_{14}O_5$		Gefunden
C	60.50	60.85 pCt.
H	5.88	6.45 »

Die Säure löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, ferner in Alkohol. Sie zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt: unterhalb 70° beginnt sie zu sintern und schmilzt zwischen 75—80° zu einer trüben Flüssigkeit, welche zwischen 90—95° völlig klar wird; die beim Erkalten wieder erstarrte Masse schmilzt von Neuem erhitzt, in den unteren Partien von etwa 90° an, indem gleichzeitig Gasblasen (Kohlensäure?) entweichen; die oberen Partien sind erst wenig über 100° völlig geschmolzen.

3) *Zerfall der Phenoxypropylmalonsäure durch Hitze.*

Die genannte Säure (20 g) zerfällt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, in Kohlensäure und δ-Phenoxyvaleriansäure. Die nach dem Aufhören der Gasentwicklung verbleibende rohe Phenoxyvaleriansäure (15 g) erstarrt beim Erkalten zu einer bräunlichen Krystallmasse. Die zur Analyse bestimmte Portion wurde durch Destillation und Krystallisation aus siedendem Ligroïn gereinigt. Die Verbrennung der

δ-Phenoxyvaleriansäure, $C_6H_5O.CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$,

ergab:

Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$		Gefunden
C	68.04	68.26 pCt.
H	7.25	7.57 »

Die Säure tritt in derben, wasserklaren Krystallen auf, löst sich leicht in Alkohol und heissem, schwer in kaltem Ligroïn, schmilzt bei 65—66° und siedet unter theilweisem Zerfall gegen 315—320°. Das Silbersalz der Säure fällt beim Vermischen heisser Lösungen von Ammoniaksalz und Silbernitrat in mikroskopischen Nadeln aus:

Ber. für $C_{11}H_{13}O_3Ag$	Gefunden
Ag 35.88	35.27 pCt.

Zur Ueberführung der Säure in das zugehörige

4) *δ-Phenoxyvaleronitril*, $C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2CN$,

erhitzt man 10 g der rohen δ-Phenoxyvaleriansäure mit 17.5 g Bleirhodanid bis zum Aufhören des Schäumens und giebt dann stärkere Hitze, wobei ein fast farbloses Oel (7 g) übergeht. Letzteres wird durch Schütteln mit Kalilauge von sauren Antheilen befreit, dann mit Aether aufgenommen und destillirt. Das neue Nitril (4.5 g) siedet um 300° (299—304°), indem es anscheinend eine geringe Zersetzung erleidet. Zur völligen Reinigung kann man das Destillat mit etwas Natronlauge versetzen und dann mit Wasserdampf behandeln, wobei das Nitril sehr langsam als Emulsion übergeht, die in der Kälte allmählich zu Krystallschuppen vom Schmp. 28—30° sich verdichtet.

Ber. für $C_{11}H_{13}NO$	Gefunden
N 8.00	8.47 pCt.

5) *Reduction des Phenoxyvaleronitrils.*

Zu 10 g Nitril in 250 ccm absolutem Alkohol fügt man 20 g Natriumscheiben (in 3 Portionen). Ist alles Metall in Lösung gegangen, so wird der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, wobei sich der Kolbeninhalt in 2 Schichten trennt. Die obere Schicht, welche die neue Base darstellt, wird mit Aether aufgenommen; der abgehobenen, ätherischen Lösung entzieht man durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure die Base. Durch Eindampfen der salzsauren Lösung gewinnt man ein schuppig krystallinisches Chlorhydrat (11.5 g). Das daraus durch Kalilauge abgeschiedene

ε-Phenoxyamylamin, $C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$,

ist ein farbloses Oel, siedet bei 274—275°, erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer blättrigen Krystallmasse, welche bereits bei Handwärme wieder schmilzt, löst sich schwer in Wasser, ertheilt demselben alkalische Reaction und zieht Kohlensäure an unter Bildung eines krystallinischen Carbonates. Die Analyse der Base ergab:

Ber. für $C_{11}H_{17}NO$	Gefunden
N 7.82	8.21 pCt.

Das Chlorhydrat der Base, $C_{11}H_{17}NO.HCl$, schiesst aus salzsäurehaltigem Wasser allmählich in derben Nadeln an und schmilzt bei 138—140°.

Ber. für $C_{11}H_{17}NOHCl$	Gefunden
Cl 16.46	16.50 pCt.

Das Chloroplatinat fällt als hellgelber, krystallinischer, schwerlöslicher Niederschlag, erweicht gegen 200° und schmilzt gegen 210° zu einem schwarzen Schaum.

Das Pikrat ist schwerlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus wenig heissem Alkohol in kleinen Rhomben und schmilzt bei 147—148°.

6) *Spaltung des ε-Phenoxyamylamins.*

6 g ε-Phenoxyamylaminchlorhydrat werden mit 20 ccm Salzsäure (d = 1.19) etwa 3 Stunden lang auf 180° erhitzt. Die etwas braun gewordene, stark nach Phenol riechende Lösung wird auf dem Wasserbade von freier Salzsäure und Phenol befreit. Es hinterbleibt ein bräunlicher Syrup, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man löst ihn in etwas Wasser, filtrirt die Lösung von geringen Mengen eines braunen Pulvers ab und dampft das Filtrat wieder völlig auf dem Wasserbade ein. Der krystallinisch erstarrte Rückstand (4 g) wird in einer heissen Mischung von 40 ccm Essigester und 4 ccm absolutem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheiden sich schwach gelbliche Schuppen aus, welche von 140° an sintern, bei 152° völlig geschmolzen sind, sich leicht in Wasser lösen und nicht völlig reines

ε-Chloramylaminchlorhydrat,
$ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2, HCl$,

darstellen:

Ber. für $C_5H_{13}NCl_2$	Gefunden I.	II.	
C 37.97	38.68	—	pCt.
H 8.23	8.29	—	»
Cl 44.94	—	43.90	»

Die Verunreinigung des Chlorhydrates besteht in geringen Mengen eines Farbstoffes, welcher sich nicht blos durch die gelbe Färbung des Salzes verräth, sondern auch daran erkannt wird, dass aus einer Lösung des Salzes auf Zusatz von Kalilauge die freie Chlorbase nicht in farblosen, sondern in himbeerrothen Tröpfchen sich abscheidet. Die freie Base zeigt einen schwachen aminartigen Geruch.

ε-Chloramylaminpikrat,
$ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2, C_6H_3N_3O_7$,

wird aus dem Chlorhydrat auf Zusatz von Natriumpikratlösung ($^1/_{10}$ normal) erhalten, krystallisirt in flachen, gelben Nadeln und schmilzt bei 123—125°.

Ber. für $C_{11}H_{18}N_4O_7Cl$	Gefunden
Cl 10.13	10.23 pCt.

ε-Chloramylaminchloroplatinat

bildet eine schuppige, gelbliche Fällung:

Ber. für $(C_5H_{10}ClNH_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 29.75	29.23 pCt.

ε-Chloramylaminchloraurat

löst sich mässig in kaltem Wasser, krystallisirt aus lauem Wasser in citronengelben Blättern und schmilzt unter vorangehender Sinterung bei 95—97°:

Ber. für $C_5H_{10}ClNH_2.HAuCl_4$	Gefunden
Au 42.69	42.31 pCt.

7) *Verhalten des freien ε-Chloramylamins.*

Als man eine kalte Lösung von 1.5 g salzsaurem ε-Chloramylamin in 20 ccm Wasser mit der zur Freimachung der Base eben nöthigen Menge Normalnatron (etwa 9.5 ccm) versetzt hatte, zeigte die klare Flüssigkeit den schwachen Amingeruch der chlorirten Base und stark alkalische Reaction. Das Ganze wurde nunmehr im zugepfropften Kölbchen etwa ½ Stunde lang im Wasserbade erhitzt; dadurch war die alkalische Reaction fast völlig geschwunden; zur Neutralisation genügten nämlich 0.6 ccm Normalsalzsäure. Die Lösung enthielt jetzt salzsaures Piperidin, welches aus dem Chloramylamin nach der Gleichung

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2.NH_2\end{matrix} = CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NH,HCl$$

hervorgegangen ist.

Beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Alkali macht sich sofort der stechende Geruch des Piperidins bemerkbar; man bläst es mit Dampf ab und fängt das Destillat in verdünnter Salzsäure auf. Wird der Inhalt der Vorlage nunmehr eingedampft, so bleibt eine schneeweisse Krystallkruste (1 g) zurück, welche aus salzsaurem Piperidin besteht.

Aus dem so gewonnenen Chlorhydrat entsteht durch Zusatz von ⅒ normalem Natriumpikrat eine gelbe Fällung, welche sich beim gelinden Erwärmen wieder löst und beim Erkalten in schönen, gelben Nadeln anschiesst; diese Krystalle sind Piperidinpikrat, $C_5H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$:

Ber. für $C_{11}H_{14}N_4O_7$		Gefunden
C	42.04	42.07 pCt.
H	4.46	4.59 » ;

sie schmelzen bei 147—149° unter vorangehendem Erweichen. Genau dasselbe Verhalten und Aussehen zeigte das aus gewöhnlichem Piperidin bereitete Pikrat.

Auch das Chlorhydrat und das Chloroplatinat der synthetisch gewonnenen Base schmolzen gleichzeitig mit Proben der entsprechenden Salze, welche aus gewöhnlichem Piperidin hergestellt worden waren. Beide Basen addiren in salzsaurer Lösung kein Brom.

Die synthetisch bereitete Base ist demnach mit gewöhnlichem Piperidin identisch.

Zur bequemeren Uebersicht mögen die einzelnen Reactionen, durch welche die vorangehend geschilderte Synthese des Piperidins bewerkstelligt worden ist, zusammengestellt werden:

1. $C_6H_5ONa + Br(CH_2)_3Cl = NaBr + C_6H_5O.(CH_2)_3Cl.$

2. $C_6H_5O(CH_2)_3Cl + NaCH(CO_2C_2H_5)_2 = NaCl + C_6H_5O(CH_2)_3CH(CO_2C_2H_5)_2$

   $C_6H_5O(CH_2)_3CH(CO_2C_2H_5)_2 + 2KOH = 2C_2H_6O + C_6H_5O(CH_2)_3CH(CO_2H)_2.$

3. $C_6H_5O(CH_2)_3CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_6H_5O(CH_2)_4COOH.$

4. $2C_6H_5O(CH_2)_4COOH + Pb(SCN)_2 = PbS + H_2S + 2CO_2 + C_6H_5O(CH_2)_4CN.$

5. $C_6H_5O(CH_2)_4CN + H_4 = C_6H_5O(CH_2)_5NH_2.$

6. $C_6H_5O(CH_2)_5NH_2 + HCl = C_6H_5OH + Cl(CH_2)_5NH_2.$

7. $Cl(CH_2)_5NH_2 = C_5H_{10}:NH.HCl.$

Hrn. stud. Robert Funk danke ich bestens für seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

64. Paul Seidel: Ueber eine aus 1. 4-Amidonaphtol entstehende Sulfosäure und einige Derivate derselben.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Schmitt in Dresden.)

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

Salzsaures 1. 4-Amidonaphtol lässt sich, wie Liebermann[1]) gezeigt, am bequemsten aus dem α-Naphtol-Orange darstellen. Es ist hierbei aber nicht nöthig, zunächst das Zinndoppelsalz zu isoliren; man kann das salzsaure Amidonaphtol, da dasselbe in Salzsäure fast unlöslich ist, die nebenbei entstehende Sulfanilsäure aber (vergl. auch Witt, diese Berichte XXI, 3472) ein leicht lösliches salzsaures Salz bildet, aus der Reductionsflüssigkeit direct mit Salzsäure fällen.

Nach verschiedenen Versuchen hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt. 1 kg technisches Orange I wird in 5 Liter Wasser eingerührt und durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht. Diese siedend heisse Lösung wird auf einmal eingegossen in eine warme Lösung der gerade genügenden Menge Zinnsalz in 5 Liter concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 (reiner Farbstoff würde 1210 g reines Salz erfordern; gewöhnlich braucht man 1100 g). Nach der augenblicklich erfolgten Reduction lässt man noch 2 Liter kalte concentrirte Salzsäure unter gutem Umrühren einfliessen. Hierdurch scheidet sich fast alles salzsaure Amidonaphtol absolut zinn- und sulfanilsäurefrei aus. Sobald die Flüssigkeit sich auf 40—50° abgekühlt hat, filtrirt man und wäscht das Salz noch mit verdünnter Salzsäure aus. Aus 1 kg Orange erhält man 360 g trockenes, reines salzsaures Amidonaphtol.

Zur weiteren Charakteristik des 1. 4-Amidonaphtols mögen noch folgende Notizen dienen.

Beim Stehen der wässrigen, neutralen wie sauren Lösungen des salzsauren Amidonaphtols scheiden sich bald blaue Flocken aus; dieselben werden auch erhalten, wenn man salzsaures Amidonaphtol in wässrigem Ammoniak löst, kurze Zeit mit Luft schüttelt und dann sofort ansäuert; oxydirt man längere Zeit, so scheiden sich beim Ansäuern gelbbraune Flocken aus. Der blaue Körper ist in Alkohol mit violetter Farbe löslich und wird daraus durch Wasser als violetter, amorpher Niederschlag gefällt. Er entspricht dem von Liebermann Ann. Chem. Pharm. 211, 55 (vergl. auch die Uebersicht über sämmtliche bis jetzt dargestellte Amidonaphtole (diese Berichte XXIV, Ref. 482) aus dem 2. 1-Amidonaphtol durch Oxydation erhaltenen, von demselben als Imidooxynaphtalin bezeichneten Körper. Ob, wie Liebermann von seinem Körper annimmt, diese Substanzen (zu ihnen gehört auch das von Piria aus α-Naphtylamin erhaltene Naphtameïn) einheitlicher Natur

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 61.

sind, und ob sie dann einfache Oximide oder bei der bekannten leichten Verwandlung ähnlicher Naphtalinderivate in Dinaphtylkörper Abkömmlinge irgend eines Dinaphtyls sind, muss, da sie bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten worden sind und wegen ihrer Schwerlöslichkeit auch keine Moleculargewichtsbestimmungen zulassen, vor der Hand dahingestellt bleiben.

Das freie Amidonaphtol lässt sich aus dem salzsauren Salz mit Natriumacetatlösung in schönen weissen Nadeln gewinnen; in feuchtem Zustande färbt es sich bald blau. Die mit Natriumacetat versetzte und stark verdünnte Lösung des salzsauren Amidonaphtols scheidet bei längerem Stehen rothe Krystalle ab, welche mit concentrirter Schwefelsäure eine fuchsinrothe Färbung geben.

Amidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\end{cases}$.

Zur Darstellung der Sulfosäure, welche von W. Sverdrup im hiesigen Laboratorium zuerst dargestellt worden ist, wird reines salzsaures Amidonaphtol mit der berechneten Menge einer 10 procentigen rauchenden Schwefelsäure gut verrieben. Die Temperatur der Masse steigt hierbei auf 30—40°. Sobald alles gelöst ist, wird die dunkelbraune Flüssigkeit in die zehnfache Menge Wasser gegossen, wobei sich die Amidonaphtolmonosulfosäure etwas gefärbt in quantitativer Ausbeute abscheidet.

Die Säure ist ausserordentlich schwer löslich in Wasser: aus 1 Liter bei 100° gesättigter Lösung fielen beim Erkalten 0.12 g Säure aus. Man erhält sie so in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche beim Liegen an der Luft Fettglanz annehmen und dann ein rein weisses, asbestartiges Aussehen besitzen.

Zur Reinigung von grösseren Mengen bringt man die Säure in etwa 3 Theilen Natriumsulfit und 15—20 Theilen Wasser durch Erhitzen zur Lösung. Beim Erkalten dieser prachtvoll dunkelgrün fluorescirenden Lösung krystallisirt ein Theil der Säure in mehrere Centimeter langen Nadeln aus; der Rest wird durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in blendend weissen, kleinen Krystallen erhalten.

Auch aus Natriumacetatlösung kann man die Säure umkrystallisiren; nur muss man hier etwas Natriumbisulfit zufügen, da sonst das unten beschriebene violette Oxydationsproduct auftritt.

I. 0.2453 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.4522 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.

II. 0.3675 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 18.4 ccm Stickstoff bei 10° und 751 mm.

III. 0.6414 g bei 110° getrockneter Substanz gaben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt 0.6487 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\end{cases}$		Gefunden
C	50.21	50.27 pCt.
H	3.76	4.16 »
N	5.85	5.92 »
S	13.39	13.80 »

Beim Erhitzen im Capillarrohr bleibt die Säure bis 200° rein weiss; bei weiterem Erhitzen bräunt sie sich.

Die Lösungen in Alkalien und Alkalicarbonaten sind rein grasgrün, werden jedoch sehr bald missfarben und braun. Beim Ansäuern fallen dann gelbe Flocken aus.

Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

Mit Diazosulfanilsäure und etwas Natriumacetat entsteht beim Kochen eine rothbraune Färbung.

Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bildet sich glatt Phtalsäure. 5 g Amidosäure wurden mit 13 g Permanganat auf dem Wasserbade erhitzt, vom Braunstein abfiltrirt, angesäuert und von wenig gelben Flocken abfiltrirt. Durch Ausäthern wurden 1.7 g rohe Phtalsäure erhalten, welche durch Sublimation in das Anhydrid übergeführt wurde und als solches den richtigen Schmelzpunkt 128° zeigte.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure spec. Gew. 1.3 entsteht ebenfalls quantitativ Phtalsäure. 9 g Amidosäure wurden mit 30 ccm Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Kohlensäureentwicklung wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Statt 5 g wurden 4.2 g rohe Phtalsäure erhalten, welche wieder durch den Schmelzpunkt des Anhydrides als solche nachgewiesen wurde.

Bei gemässigter Einwirkung von Salpetersäure auf Amidonaphtolsulfosäure gelingt es, ein Zwischenproduct zu isoliren.

In bester Ausbeute erhält man dasselbe, wenn man fein vertheilte Säure, wie man sie durch Fällen der oben erwähnten Natriumsulfitlösung bekommt, mit Alkohol zu einem dicken Brei anschlämmt, mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure 1.3 spec. Gew. versetzt und auf dem Wasserbade einige Minuten bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich die durch etwas rothes Harz verunreinigte Verbindung aus; durch Lösen in möglichst wenig Wasser, Fällen der Lösung mit Alkohol und Aether und öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie vollkommen rein erhalten. Sie entsteht übrigens auch, wenn man salpetrige Säure in die alkoholische Suspension von zuvor getrockneter und fein zerriebener Amidosäure bis

zur Lösung der letzteren einleitet. Im Gegensatz hierzu erhält man aus den gefällten und nicht getrockneten, mit Alkohol angeschlämmten Amidosäure nur die Diazonaphtolsulfosäure



Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kaltgehaltene, wässrige Suspension von reiner, fein vertheilter Amidosäure entstehen Diazosäure und das Oxydationsproduct zu etwa gleichen Theilen. Unter starkem Schäumen tritt hier bald Lösung ein; durch weitere salpetrige Säure wird dann die entstandene Diazosäure ausgefällt, während das Oxydationsproduct aus der Mutterlauge durch Aether-Alkohol auszuscheiden ist.

Dies letztere ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet es hellorangefarbene Blättchen. Fällt man dagegen die concentrirte wässrige Lösung mit Alkohol und Aether, so erhält man zunächst einen Niederschlag von kleinen, verfilzten, farblosen Nadeln, welche sich je nach den angewandten Verdünnungen schneller oder langsamer in die orangefarbenen Blättchen verwandeln. Bringt man eine Probe der farblosen Nädelchen unter das Mikroskop, so tritt die Umwandlung derselben infolge der Verdunstung des Aethers sehr schnell ein. Wendet man zum Fällen absoluten Aether an, so gelingt es bei schneller Filtration die Umwandlung zu verhindern; man bekommt so ein hellgelbes Product.

Beide Körper wurden bei 120° getrocknet und der Analyse unterworfen, und beide Male wurden dieselben auf das Ammonsalz einer Naphtochinonsulfosäure[1]), auf $C_{10}H_5(SO_3NH_4)O_2$ stimmende Werthe erhalten. Es existirt somit diese Verbindung in zwei krystallographisch verschiedenen Formen. Für sich erhitzt fangen sie beide bei etwa 220° an, sich zu schwärzen und schmelzen dann über 230° unter völliger Zersetzung.

I. 0.4058 g orange Substanz gaben 0.7033 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser
0.4064 g orange Substanz gaben 19.1 ccm Stickstoff bei 10° und 751 mm;

II. 0.2897 hellgelbe Substanz gaben 0.5061 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.

---

[1]) Ueber die Umwandlung einer Amido-β-naphtol-β-sulfosäure in das entsprechende Ammonsalz berichtete soeben Witt, diese Berichte XXIV, 3154. Dieses wird wie das β-Naphtochinon selbst von schwefeliger Säure sofort reducirt, während das hier beschriebene Ammonsalz der α-Naphtochinonsulfosäure ebenso wie das α-Naphtochinon von diesem Reagens nicht angegriffen wird.

Ber. für $C_{10}H_5\langle^{O\ (1)}_{SO_3NH_4\ (?)}_{O\ (4)}$		Gefunden I.	II.	
C	47.06	47.27	47.29	pCt.
H	3.54	3.60	3.55	»
N	5.49	5.56	—	»

Concentrirte Salzsäure scheidet Chlorammonkrystalle aus.

Concentrirte Salpetersäure verbrennt die Verbindung sofort zu Phtalsäure.

Durch Natronlauge fallen unter Ammoniakentwicklung gelbe Nadeln des Natriumsalzes.

Kocht man die Verbindung mit Anilin und Alkohol und säuert hierauf an, so erhält man eine Anilidoverbindung

$$C_{10}H_4\langle^{O}_{NHC_6H_5}_{SO_3H}_{NC_6H_5}$$

0.2782 g Substanz gaben 17.0 ccm Stickstoff bei 18° und 742 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	6.93	6.84 pCt.

Diese Verbindung zersetzt sich über 220°, wobei unter Zurücklassung von etwas poröser Kohle ein dunkelrother Körper sublimirt der sich durch Schmelzpunktsvergleichung als identisch mit dem bekannten β-Anilidonaphtochinonanilid $C_{10}H_5\langle^{O\ (4)}_{NHC_6H_5\ (3)}_{NC_6H_5\ (1)}$ erwies.

Daraus folgt für die Amidonaphtolsulfosäure selbst, dass die Sulfogruppe entweder, was wegen der glatten und fast quantitativen Oxydation zu Phtalsäure das Wahrscheinlichste ist, die Stellung 2 eingenommen hat oder in den anderen Kern getreten ist. Mit Sicherheit lässt sich nur sagen, dass bei der Sulfurirung des 1.4-Amidonaphtols die Stelle 3 ausgeschlossen ist.

Diazonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5\langle^{N}_{O-N}_{SO_3H,H_2O}$.

Die freie Säure, deren Darstellung oben beschrieben wurde, bildet schwefelgelbe Nadeln; sie ist in kaltem Wasser verhältnissmässig leicht löslich und wird daraus durch Salzsäure, Schwefelsäure und und namentlich salpetrige Säure in schönen, grossen Krystallen ausgeschieden. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. In kleinen Mengen lässt sie sich aus verdünntem Alkohol und verdünnter Salzsäure umkrystallisiren; bei grösseren Mengen tritt partielle Zer-

setzung ein. Im Capillarrohr erhitzt beginnt sie bei etwa 140° sich grün zu färben und verpufft bei 160° unter Zurücklassung einer porösen Kohle.

Sie krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, das im Exsiccator abgegeben, an der Luft aber begierig wieder aufgenommen wird.

I. 0.2653 g lufttrockene Substanz verloren 0.0179 g Wasser.

II. 0.2530 g lufttrockene Substanz gaben 0.4189 g Kohlensäure und 0.0774 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_5\begin{cases}N\\O-N\\SO_3H, H_2O\end{cases}$		Gefunden
H_2O	6.72	6.76 pCt.
C	44.77	44.62 »
H	2.98	3.40 »

III. 0.2429 exsiccatortrockene Säure gaben 23.2 ccm Stickstoff bei 9° und 751 mm.

Ber. für $C_{10}H_5\begin{cases}N\\O-N\\SO_3H\end{cases}$		Gefunden
N	11.20	11.30 pCt.

Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die Amidosäure zurück.

Mit Phenol, Naphtol etc. in alkalischer Lösung treten tiefrothe Färbungen auf.

Mit Kalilauge im Ueberschuss scheidet sich das diazonaphtolsulfosaure Kalium in grossen, orangen Nadeln aus. Diese nehmen beim Trocknen bei 100° eine braune Farbe an und lösen sich nunmehr in Alkalien mit purpurrother Farbe auf. Dieselbe Farbe entsteht auch beim längeren Stehen der Lösungen der Diazosäure in Alkalien oder sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung beim Erhitzen der Diazosäure mit concentrirter Kalilauge. Beim Erkalten scheiden sich im letzteren Falle ebenso gefärbte Krystalle ab, welche an der Luft braun werden. Säuren fällen aus der rothen Lösung dunkelblaugrüne Flocken, welche sich in reinem Wasser lösen.

Violettes Oxydationsproduct, $C_{20}H_{14}N_2SO_5$.

Wenn man rein weisse Amidonaphtolsulfosäure in wässriger Lösung erhitzt, so färbt sich, wie schon oben erwähnt, die Lösung alsbald violett, und beim Erkalten scheiden sich violette Nadeln aus. Zur Fassung dieses Körpers wurden nach einer Reihe von Vorversuchen 32 g Amidosäure in einer wässrigen Lösung von 170 g Natriumacetat aufgelöst und auf 9 L verdünnt. Die Abscheidung von violettrothen Krystallen beginnt schon nach wenigen Stunden. Nach

14 Tagen hatten sich 24 g (statt 26 der Theorie) vollkommen reines Product gebildet. Im Filtrat liess sich massenhaft Schwefelsäure nachweisen.

0.3212 g des aus Alkohol umkrystallisirten, an der Luft getrockneten Körpers nahmen in vollkommen mit Wasserdampf gesättigtem Raume sehr schnell 0.0243 g Wasser auf. Im Vacuum über Schwefelsäure und Chlorcalcium nahm das Gewicht der lufttrockenen Substanz sehr allmählich ab und betrug nach 8 Tagen 0.2991 g. Bei 120° getrocknet wog die Substanz schliesslich 0.2823 g. Diese Veränderungen im Wassergehalte gehen vor sich, ohne dass man der Substanz etwas ansieht: ihr Glanz und ihre Farbe bleiben, wie sie von Anfang an sind.

Der Körper ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und heissem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Eisessig, in Wasser, Benzol, Chloroform u. s. w.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine Fuchsinfärbung.

Concentrirte Salzsäure ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung.

Mit Kalilauge zerfliesst er zunächst zu einem schwarzen Oel; alsbald aber, namentlich bei Zusatz von Alkohol, scheiden sich bronzefarbene Krystalle des Kaliumsalzes aus.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein weisser, in Alkohol leicht, in Wasser unlöslicher Körper.

Die Analysen wurden mit lufttrockener Substanz ausgeführt und der Wassergehalt derselben jedesmal durch besondere Versuche bestimmt.

I. 0.3538 g trockene Substanz gaben 0.7926 g Kohlensäure und 0.1132 g Wasser.

II. 0.2487 g trockene Substanz gaben 0.5564 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.

III. 0.1851 g trockene Substanz gaben nach Messinger mit Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt 0.4139 g Kohlensäure.

IV. 0.3365 g trockene Substanz gaben 24.2 ccm Stickstoff bei 10° und 751 mm.

V. 0.4253 g trockene Substanz brauchten nach Kjeldahl 22.0 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Säure.

VI. 0.3051 g trockene Substanz gaben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verbrannt 0.1790 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2SO_5$		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	240	60.91	61.10	61.02	60.98	—	—	—
H	14	3.55	3.56	3.62	—	—	—	—
N	28	7.11	—	—	—	7.22	7.24	—
S	32	8.12	—	—	—	—	—	8.06
O	80	20.31	—	—	—	—	—	—

Die Wassergehalte bei gewöhnlicher Temperatur sind nach den oben mitgetheilten Bestimmungen nunmehr folgende:

In vollkommen gesättigtem Raume:

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2SO_5 + 5\,H_2O$		Gefunden
H_2O	18.59	18.29 pCt.

Bei durchschnittlicher Feuchtigkeit:

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2SO_5 + 3\,H_2O$		Gefunden
H_2O	12.05	12.09 pCt.

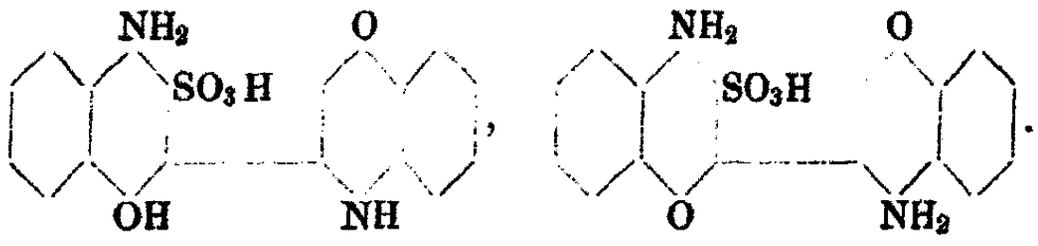
In vollkommen trockener Luft annähernd:

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2SO_5 + 1\,H_2O$		Gefunden
H_2O	4.36	5.60 pCt.

Die Bildung des Oxydationsproductes erfolgt durch Zusammentritt von zwei Molekülen Amidosäure unter Abspaltung eines Wasserstoffatomes des einen und der Sulfogruppe des anderen Moleküls und Oxydation je einer Amido- und Hydroxylgruppe zu einer Chinonimidgruppe oder der beiden Hydroxylgruppen zu einer Chinongruppe nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\OH\end{cases} + 2O = C_{20}H_{14}N_2SO_5 + H_2SO_4 + H_2O.$$

Man kann den Körper also als ein Dinaphtylderivat auffassen und seine Constitution etwa durch folgende Formeln veranschaulichen:



Nach der ersten Formel wäre er in gewisser Beziehung ein Analogon zu dem blauschwarzen Dinaphtyldichinhydron von Stenhouse und Groves; nach der zweiten dagegen wäre er in Bezug auf die Chinonbindung dem Cedriret verwandt.

65. Paul Seidel: Zur Kenntniss der Fulminursäure I.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Schmitt, Dresden.]

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

Seit den Ehrenberg'schen Arbeiten über die Liebig-Schischkoff'sche Fulminursäure hat sich Niemand mehr mit dieser Säure beschäftigt, obwohl gerade sie in mehr als einer Beziehung zu neuer Arbeit herausfordert.

Vor allen Dingen war es die Esterification der Säure, welche den bisherigen Bearbeitern Schwierigkeiten entgegensetzte.

Liebig giebt (Ann. Chem. Pharm. 95, 290) an, dass er einen Ester der Säure nach den gewöhnlichen Methoden nicht habe erhalten können. A. Steiner berichtet (diese Berichte V, 382), dass das Silbersalz mit Jodäthyl behandelt keinen Ester giebt. Schischkoff stellte (Ann. Chem. Pharm. 97, 61) fest, dass durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Alkohol, welcher das Kaliumsalz der Fulminursäure suspendirt enthält, ein esterartiger Körper entsteht; dieser ist aber nach Ehrenberg, (Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 106) nicht der Ester der Fulminursäure, sondern bereits ein Zersetzungsproduct.

Meine Untersuchungen nun haben zum wahren Ester der Fulminursäure geführt. Es liegt die Sache folgendermaassen: Erhitzt man das Silbersalz mit Jodäthyl am Rückflusskühler, so ist eine Veränderung des Silbersalzes kaum wahrzunehmen; filtrirt man jedoch eine Probe ab, so krystallisirt nach dem Verdunsten des Jodäthyls sofort in schönen, grossen Blättern, wenn auch in geringer Menge der Ester der Fulminursäure aus. Auch bei längerem Kochen bleibt die Ausbeute eine ziemlich geringe.

In quantitativer Ausbeute erhält man den Ester, wenn man das Silbersalz mit Jodäthyl im geschlossenen Gefässe auf etwa 80—90° erwärmt. Nach wenigen Minuten schon ist die Umsetzung vollendet. Da der Ester aber im Jodäthyl auch in der Hitze sehr schwer löslich ist, setzt man als Lösungsmittel von vornherein zweckmässig etwa das gleiche Volumen Aceton zu. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Chloroform, dem man etwas Aceton zugesetzt hat.

In Aether, Jodäthyl, Ligroïn, Petroläther, Benzol, kaltem Wasser und Alkohol ist der Ester sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aceton sehr leicht löslich. Ebenso löst er sich in conc. Mineralsäuren und fällt beim Verdünnen unverändert wieder aus.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1418 g lieferten 32.0 ccm bei 11° und 762 mm.

Ber. für $C_3H_3N_3O_2(OC_2H_5)$		Gefunden
N	26.75	26.95 pCt.

Der Ester schmilzt bei 133°; unmittelbar darüber tritt unter heftiger Gasentwicklung Zersetzung ein. Uebrigens findet auch schon unter 100° bei längerem Erwärmen partielle Zersetzung statt.

Eine äusserst merkwürdige Umsetzung erleidet der Ester bei längerem Kochen mit Wasser und Alkohol. Es tritt hierbei Aldehyd auf, und in der Lösung befindet sich eine neue Säure, welche beim langsamen Verdunsten aus wässriger Lösung mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen, farblosen, an der Luft verwitternden Nadeln krystallisirt.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei 184° und ist in Wasser, Aceton und Alkohol sehr leicht löslich.

Die Analyse ergab:

0.5657 g der wasserhaltigen Säure verloren 0.0780 g Wasser,

0.4181 g der wasserfreien Säure gaben 0.4900 g Kohlensäure und 0.1013 g Wasser.

Ber. für $C_3H_3N_3O_2 + 1$ aq		Gefunden
H_2O	13.74	13.79 pCt.

Ber. für $C_3H_3N_3O_2$		Gefunden
C	31.86	31.96 pCt.
H	2.66	2.69 »

Die Bildung der Säure, welche also ein Atom Sauerstoff weniger enthält als die Fulminursäure, hat demnach nach der Gleichung stattgefunden

$$C_3H_2N_3O_2(OC_2H_5) = C_3H_2N_3O_2H + C_2H_4O.$$

Die Säure ist einbasisch; sie giebt ein schwach gelb gefärbtes Ammonsalz und ein gelbes Silbersalz, welches sich aus Wasser jedoch nur unter partieller Zersetzung umkrystallisiren lässt.

Ob und wie diese neue Säure und auch der Ester durch neue Umsetzungen zur Aufklärung der Constitution der Fulminursäure beitragen können, wird die weitere Untersuchung lehren.

66. W. Lossen. Vorläufige Mittheilung über sogenannte physikalisch isomere Hydroxylaminderivate.

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

Im Allgemeinen der Veröffentlichung unfertiger Arbeiten abgeneigt, sehe ich mich durch die in dem mir eben zugehenden 1. Heft dieser Berichte Seite 27 abgedruckte Abhandlung von Alfred Werner veranlasst, einige Mittheilungen über noch nicht ganz abgeschlossene Versuche zu machen. Dieselben betreffen theilweise den von Werner bearbeiteten Gegenstand, und es könnte bei hinausgeschobener Veröffentlichung den Anschein gewinnen, als habe ich bei meinen Versuchen diejenigen Werner's benutzt.

Das Hauptresultat meiner zuletzt veröffentlichten Arbeit über Hydroxylaminderivate[1]) war der Nachweis, dass α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure nicht in dem Sinne, wie Tiemann angenommen hatte, structurverschieden sind.

In dieser Arbeit habe ich unmittelbar vor einem von Werner citirten Satze mitgetheilt[2]), dass ich ein eingehendes Studium der in physikalisch verschiedenen Modificationen auftretenden Hydroxylaminderivate[3]) wieder aufgenommen habe. Wenn nun Werner über die nämlichen Verbindungen arbeitet, so ist es leicht erklärlich, dass er manches findet, was auch von mir und meinen Schülern schon gefunden, theilweise auch schon in den Dissertationen der letzteren veröffentlicht ist.

I. Bei der Wiederaufnahme der betreffenden Arbeiten fasste ich zunächst folgende Fragen ins Auge:

1. Welche Hydroxamsäurederivate treten in verschiedenen Modificationen auf?

In den früher in den Annalen der Chemie veröffentlichten Arbeiten sind 9 solche Verbindungen beschrieben; durch unsere neueren Untersuchungen ist die Zahl derselben auf circa 25 gestiegen; zwei, vielleicht auch drei weitere hat Werner beobachtet.

Alle bisher von uns in verschiedenen Modificationen erhaltenen Verbindungen sind entweder Dihydroxamsäureester, oder Alkylhydroxamsäuren oder Triacyl-Hydroxylamine. Werner fügt diesen Verbindungen einen Dihydroxamsäureester, benzacethydroxamsaures

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

[2]) Ann. Chem. Pharm. 252, 210.

[3]) Ich will dieselben im Folgenden einfach »Modificationen« nennen, indem ich sie als Form einer und derselben Verbindung betrachte, bei welchen sich trotz anscheinend mangelnder Structurverschiedenheit verschiedenes Verhalten nachweisen lässt.

Aethyl und einen Alkylhydroxamsäureäther, äthylbenzhydroxamsaures Paranitrobenzyl, hinzu. Die letztere Beobachtung erbringt den bisher noch fehlenden Beweis dafür, dass auch Alkylhydroxamsäureäther in verschiedenen Modificationen auftreten. Sowohl die früher, als die neuerdings im hiesigen Laboratorium dargestellten Repräsentanten dieser Klasse von Verbindungen krystallisiren nicht, weshalb ich es im Zweifel lassen musste, ob sie in mehreren Modificationen auftreten.

Werner vermuthet auch 2 Modificationen eines Benzenylalkyloximchlorids erhalten zu haben, will aber diese Beobachtung noch sicherer stellen.

Bei Hydroxamsäureestern, acylirten Derivaten derselben, Amidoximen und Amidoximäthern haben wir bisher mehrere Modificationen nicht beobachtet. Ich will aber weder hieraus, noch aus dem Umstand, dass Tiemann bei den sehr zahlreichen Amidoximen und Amidoximäthern, welche er untersucht hat, bisher Modificationen noch nicht beobachtet hat, schliessen, dass sie überhaupt nicht vorkommen. Tiemann wird wohl selbst seine Aufmerksamkeit noch einmal auf diese Seite der Untersuchung richten. Uns gingen nur einzelne Amidoxime oder deren Aether als Material zur Darstellung oder Identificirung anderer Verbindungen gelegentlich durch die Hand, ohne dass wir deren eingehende Untersuchung als unsere Aufgabe betrachteten.

Zwei verschiedene Oxalhydroxamsäuren haben wir allerdings erhalten, die eine freilich nur in ihren Salzen. Ich halte es aber nicht für ausgeschlossen, dass in diesem Fall Structurverschiedenheit nachgewiesen wird.

2. Treten Hydroxamsäurederivate in mehr als zwei Modificationen auf?

Drei Modificationen sind bisher nur in drei Fällen beobachtet: bei Tribenzhydroxylamin, Benzanisbenzhydroxylamin und paratolbenzhydroxamsaurem Aethyl.

Aethylbenzhydroxamsäure habe ich ebenfalls in Krystallen erhalten, welche sich von α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden. Ich will aber die Selbständigkeit einer dritten Modification nicht behaupten, so lange dieselbe nicht durch eine genaue krystallographische Untersuchung bestätigt ist. Letztere macht in diesem Falle besondere Schwierigkeiten, denn bei der Untersuchung von α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure ergab sich schon so grosse Uebereinstimmung der Form, dass die Verbindungen als isomorph betrachtet werden können und das optische Verhalten als Hauptmittel zur Unterscheidung diente, welches nur an klaren durchsichtigen Krystallen zu beobachten ist.

3. Können die Modificationen derselben Verbindung durch einfache Mittel in einander verwandelt werden?

Die Umwandlung ist bei einzelnen nachgewiesen; γ-Tribenzhydroxylamin geht z. B. durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in β-Tribenzhydroxylamin über.

4. Haben die verschiedenen Modificationen derselben Verbindung gleiches Moleculargewicht?

Dass dieses der Fall ist, hat Dr. R. Jacobson mittelst der Raoult'schen Methode für verschiedene triacylirte Hydroxylamine, für α- und β-Dibenzhydroxamsäureäthylester und für α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure nachgewiesen und in seiner Dissertation[1]) veröffentlicht. Werner findet das Nämliche für α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure.

5. Sind die verschiedenen Modificationen einer Verbindung nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch von einander verschieden?

Schon früher wurde bei vielen Modificationen eine kleine, bei denjenigen des Dibenzhydroxamsäureesters und des Benzanishydroxamsäureesters ausgeprägte chemische Verschiedenheit beobachtet. Neuerdings ist letztere nicht nur bei verschiedenen anderen Dihydroxamsäureestern, sondern auch bei Alkylhydroxamsäuren nachgewiesen. So hat Dr. H. Klabund[2]) gezeigt, dass durch Benzoyliren von α- und β-Aethylparatolhydroxamsäure verschiedene Paratolbenzhydroxamsäureester entstehen, und Dr. A. Uecker[3]) erhielt durch anisyliren von α- und β-Aethylanishydroxamsäure verschiedene Dianishydroxamsäureester. Die von Werner beschriebenen Chlorhydrate der α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure sind bereits früher in den Annalen von mir beschrieben worden. In Uebereinstimmung mit Werner's Angaben habe ich beobachtet, dass die beiden Modificationen aus denselben wieder abgeschieden werden können, diese Beobachtung aber noch nicht veröffentlicht. Werner weist nun ausserdem die chemische Verschiedenheit der α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure durch Einführung von Acetyl und Nitrobenzyl nach.

Im Vorstehenden sind die von mir und meinen Schülern theils mehr oder minder abgeschlossenen, theils noch fortgesetzten Unter-

---

[1]) »Beiträge zur Kenntniss amidartiger Derivate des Hydroxylamins«. Königsberg 1890.

[2]) »Ueber die physikalische Isomerie einiger Hydroxylaminderivate mit dem Radical der Paratoluylsäure«. Dissertation, Königsberg 1891.

[3]) »Beiträge zur Kenntniss der physikalischen Isomerie einiger anisylirter Hydroxylaminderivate«. Dissertation, Königsberg 1891.

suchungen kurz skizzirt. Eine ausführlichere Veröffentlichung wird in den Annalen der Chemie folgen, freilich noch nicht in allerkürzester Frist, weil die krystallographische Untersuchung einiger 30, theilweise in mehreren mit einander zu vergleichenden Exemplaren vorliegender Verbindungen, welche mein verehrter Freund, Herr Geheimrath C. Klein, zu übernehmen die Güte hatte, einige Zeit beansprucht.

II. Mit besonderem Interesse, aber offen gestanden auch mit einer gewissen Verwunderung habe ich die Versuche, welche Werner zur Bestimmung der Configuration der Aethylhydroxamsäuren ausgeführt hat, gelesen.

Den mit der α-Modification ausgeführten Versuch beschreibt Werner folgendermaassen:

»Die auf 0° abgekühlte absolute ätherische Lösung der Säure wird allmählich mit überschüssigem Phosphorpentachlorid versetzt, etwa eine Stunde lang im Kältegemisch gelassen und dann langsam bis auf 20° erwärmt, wobei sich das zuerst ausgeschiedene salzsaure Salz löst.[1]) Man giesst hierauf in Wasser, wäscht rasch mit verdünnter Sodalösung und erhält beim Verdunsten der ätherischen Schicht ein esterartig riechendes und zugleich die Nasenschleimhäute stark angreifendes, chlorhaltiges Oel. Dasselbe verwandelt sich bei anhaltendem Schütteln mit Soda- oder Natronlösung langsam, durch alkoholisches Natron rasch, beim Stehen an feuchter Luft in einigen Tagen vollständig in eine feste chlorfreie Masse. Der weitaus grösste Theil derselben ist leicht in Aether löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 49 bis 50° und ist Phenylurethan: $C_6H_5NH.COOC_2H_5$.«

Daneben entsteht ein wenig Diphenylharnstoff.

»Nach alledem muss das ursprüngliche chlorhaltige Oel Anilidochlorkohlensäureäther sein, welcher als Umwandlungsproduct derjenigen Aethylbenzhydroximsäure zu erwarten war, in welcher Phenyl und Hydroxyl benachbart sind:

$$C_6H_5.\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}.OC_2H_5 \xrightarrow{PCl_5} \left[\underset{\underset{Cl.N}{\|}}{C_6H_5.C}.OC_2H_5\right] \rightarrow \underset{\underset{C_6H_5.N}{\|}}{Cl.C}.OC_2H_5 ;$$

$$\xrightarrow{H_2O} \left[\underset{\underset{C_6H_5.N}{\|}}{HO.C}.OC_2H_5\right] \rightarrow \underset{\underset{C_6H_5.HN}{|}}{OC}.OC_2H_5$$

[1]) Das soll wohl heissen, das zuerst ausgeschiedene Chlorhydrat der α-Aethylbenzhydroxamsäure wird bei 20° angegriffen und in lösliche Verbindungen verwandelt. Ob Phosphorpentachlorid das in Aether vertheilte Chlorhydrat der Aethylbenzhydroxamsäure bei 20° angreift, erscheint mir etwas zweifelhaft, wenn auch nicht unmöglich, jedenfalls aber sehr viel wahrscheinlicher, als dass das unveränderte Chlorhydrat sich im Aether gelöst habe. — Lossen.

Die sogenannte α-Aethylbenzhydroxamsäure ist also danach »Aethylsynbenzhydroximsäure«.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Aethylbenzhydroxamsäure erhielt Werner eine Verbindung

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 . C . OC_2H_5 \\ \| \\ N . O \end{matrix}\right)_3 PO + H_2O,$$

welche er als Phosphorsäureäther der Aethylantibenzhydroximsäure betrachtet.

Es ist schon öfter beobachtet, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf hydroxylhaltige Verbindungen Chlorid und Phosphorsäureester des mit dem Hydroxyl verbundenen Restes neben einander entstehen; Phenol z. B. giebt Clorphenyl und Phenylphosphat. Es wäre gewiss sehr interessant, wenn aus der α-Aethylbenzhydroxamsäure nur das Clorid, aus der β-Aethylbenzhydroxamsäure nur das Phosphat entstände. Vielleicht ist das so, nur fehlt bis jetzt so ziemlich alles, was nöthig ist zum Beweise, dass es so ist.

Aus der α-Aethylbenzhydroxamsäure erhielt Werner ein chlorhaltiges, stechend riechendes Oel. War denn gar kein Beweis dafür zu erbringen, dass dieses Oel auch nur annähernd die ihm von Werner zugeschriebene Zusammensetzung hat? Ist dasselbe selbst in ätherischer Lösung so empfindlich gegen rasches Waschen mit verdünnter Sodalösung, dass aus der Analyse des Oeles und aus der bekannten Zusammensetzung seines durch glatte Zersetzung entstehenden Umwandlungsproductes kein Schluss auf die Natur des Oeles aus dem Experiment abgeleitet werden kann?

So lange Werner uns darüber keine nähere Auskunft giebt, muss er mir erlauben, Vermuthungen über den Verlauf der Reaction zu haben, welche von den seinigen abweichen. Nach meinen Erfahrungen ist ein häufig auftretendes Zersetzungsproduct der Benzhydroxamsäurederivate Phenylcyanat. Ein die Nasenschleimhäute stark angreifendes Oel kann sehr wohl Phenylcyanat enthalten; ein daneben nachgewiesener Chlorgehalt kann gewiss nicht auffallen, wenn Phosphorpentachlorid in Reaction trat. Phenylcyanat giebt mit Alkohol Phenylurethan, mit Wasser Diphenylharnstoff, die beiden einzigen von Werner wirklich nachgewiesenen Umsetzungsproducte des Oeles. Demnach wissen wir wohl etwas über die Endproducte der Reaction, über ihren Verlauf aber so gut wie nichts.

Zu dem Versuch mit der β-Aethylbenzhydroxamsäure bemerke ich, dass ein aromatischer Phosphorsäureäther, welcher mit Krystallwasser krystallisirt, mir etwas verdächtig erscheint, Ich würde vielleicht gar keinen Anlass zu einem solchen Verdachte haben, wenn

Werner das Krystallwasser bestimmt oder wenigstens angegeben hätte, weshalb er es nicht bestimmt hat.

Den Ansprüchen, welche man an Versuche, die zur Stütze einer neuen Theorie dienen sollen, stellen kann, genügen Werner's Beobachtungen nicht. Ich hoffe, er wiederholt dieselben und gelangt zu besseren Beweisen für seine Ansicht oder zur Berichtigung derselben.

III. Zu meinem Bedauern muss ich auch noch einmal auf die Nomenclatur der Hydroxamsäuren und ihrer Derivate eingehen, weil es nach Werner dringend nöthig ist, dieselbe umzugestalten, und weil die »Inconsequenzen in der Benennung« . . . »das Studium dieser Gruppe zu einem der mühseligsten in der ganzen organischen Chemie« machen.

Glaubt Werner wirklich, dieses Studium werde erleichtert werden, wenn jeder, der anfängt, sich an der Bearbeitung dieser Verbindungen zu betheiligen, sich einer besonderen Nomenclatur bedient, wenn er selbst der von mir gegebenen und der von Tiemann vorgeschlagenen Bezeichnungsweise noch eine dritte hinzufügt? Ich meine, das kann doch nur zu Verwechslung und Verwirrung führen, und nur weil ich einer solchen vorzubeugen wünsche, gehe ich auf die Frage der Nomenclatur etwas ausführlicher ein, als ich es bisher gethan habe. An sich lege ich wenig Gewicht auf die Namen, und wenn ich erfahre, dass die Mehrzahl meiner Fachgenossen das, was über die Hydroxamsäuren gearbeitet ist, besser versteht, wenn man in Zukunft statt Hydroxamsäure Hydroximsäure sagt, so habe ich gegen die Aenderung nichts einzuwenden.

Werner's Nomenclatur ist streng systematisch; wie sie ist, konnte sie erst gemacht werden, nachdem die Structur der Hydroxamsäurederivate durch meine Arbeiten aufgehellt war. Ich bin aber nicht der Ansicht, dass das Verständniss des Verhaltens einer Klasse von Verbindungen durch eine solche ex post nach der Schablone gemachte Nomenclatur mehr erleichtert wird, als durch eine, welche sich historisch entwickelt hat und sich an die Auffindung und wachsende Erkenntniss der Verbindungen anlehnt. Wer über die Hydroxamsäuren arbeiten will, muss ihre Geschichte kennen; wer ihre Geschichte kennt, wird keine Schwierigkeit haben, ihre Namen zu verstehen.

Die durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Hydroxylamin entstehenden Verbindungen haben die Zusammensetzung eines einfach, zweifach und dreifach benzoylirten Hydroxylamins. Ich konnte sie demnach Benz-, Dibenz- und Tribenzhydroxylamin nennen. Wenn ich statt der beiden ersten Namen Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure wählte, geschah es, um sie gleichzeitig als den Amiden entsprechende Hydroxylaminderivate und als Säuren zu charakterisiren.

Durch anisyliren von Benzhydroxamsäure entsteht eine andere Verbindung als durch benzoyliren von Anishydroxamsäure. Die erste wurde als Benzanis-, die zweite als Anisbenzhydroxamsäure bezeichnet; die Namen bezeichnen die Reihenfolge, in welcher die Acyle eingeführt wurden. Das gleiche gilt für die dreifach acylirten Hydroxylamine.

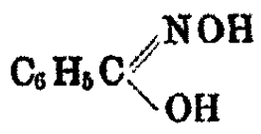
Niemand hat Anstoss an diesen Namen genommen, sie haben sich, ohne auf Widerspruch zu stossen, eingebürgert.

Durch Ersatz des Metallatomes in den dihydroxamsauren Salzen durch Alkyl entstehen die Ester der Dihydroxamsäuren. Durch Spaltung des Dibenzhydroxamsäureäthylesters mit Kalilauge entsteht unter Austritt von Benzoyl eine äthylirte Benzhydroxamsäure.

Aus guten Gründen nannte ich diese Verbindung Aethylbenzhydroxamsäure; einerseits weil sie schwach saure Eigenschaften hat, andererseits weil bei ihrer Auffindung ein aus benzhydroxamsaurem Salz durch Ersatz des Metalls durch Aethyl erhaltener Ester der Benzhydroxamsäure noch nicht bekannt und es deshalb zweifelhaft war, ob die Aethylbenzhydroxamsäure mit diesem Ester identisch sei oder nicht. Das bald darauf dargestellte benzhydroxamsaure Aethyl erwies sich in der That als verschieden von der Aethylbenzhydroxamsäure.

Ich habe noch vor Kurzem[1]) hervorgehoben, dass das Verhältniss von Aethylbenzhydroxsamsäure zu benzhydroxamsaurem Aethyl demjenigen von Aethylmilchsäure zu milchsaurem Aethyl entspricht.

Ein richtigerer Einblick in die Structur der Hydroxamsäurederivate ergab sich erst, als fortgesetzte Untersuchung derselben und auf verwandten Gebieten gemachte Erfahrungen lehrten, die Benzhydroxamsäure als eine der Formel



entsprechende Benzenylverbindung aufzufassen. Nach dieser Auffassung enthält die Benzhydroxamsäure nicht mehr das unveränderte Benzoylradical, die Dibenzhydroxamsäure enthält nicht zwei, das Tribenzhydroxylamin nicht drei Benzoyle. Ich legte mir damals die Fage vor, ob diese veränderte Auffassung nicht eine Aenderung der Nomenclatur rathsam erscheinen lasse, stand aber davon ab, eine solche vorzuschlagen, weil die einmal vorhandenen Namen mir am einfachsten nach wie vor die Bildung der betreffenden Verbindungen auszudrücken scheinen. Wenn sich Benzhydroxamsäure bildet, so tauscht das Hydroxylamin H gegen C_7H_5O aus; das ist sicherer fest-

[1]) Diese Berichte XXIV, 4062.

gestellt als die weitere, von mir allerdings als wahrscheinlichste betrachtete Hypothese, dass die Benzhydroxamsäure nicht mehr das unveränderte Radical $C_6H_5 . C:O$, sondern das metamere $C_6H_5 . C . O-$ enthält. Auch wer die letztere Ansicht mit mir theilt, nimmt mit mir an, dass das mit dem Chloratom des Chlorbenzoyls als Salzsäure austretende Wasserstofffatom aus dem Hydroxylamin stammt. Ebenso entstehen Dibenzhydroxamsäure und Tribenzhydroxylamin durch zwei- und dreimaliges Benzoyliren des Hydroxylamins; die bei ihrer Bildung ersetzten Wasserstoffatome stammen nicht aus dem Benzoyl, sondern aus dem Hydroxylamin, auch dann, wenn meine Ansicht richtig ist, dass das eine dieser Wasserstoffatome in der Benzhydroxamsäure nicht mehr direct an das Stickstoffatom, sondern an das in dem zuerst eingetretenen Benzoyl enthaltene Sauerstoffatom gebunden ist, wie die zuletzt von mir entwickelte Bildungsgleichung der Benzhydroxamsäure zeigt:

$$C_6H_5\begin{cases}C:O\\Cl\end{cases} + NH_2 . OH = C_6H_5 . C\begin{cases}OH\\NH\\Cl\end{cases} . OH$$

$$= C_6H_5 . C\begin{cases}OH\\NOH\end{cases} + HCl$$

Wegen dieser genetischen Beziehungen hielt ich an den vorhandenen Namen fest. Eine Abänderung hätte alle Nachtheile einer jeden Aenderung eingebürgerter Namen gehabt, dazu voraussichtlich die einfachen Namen durch viel complicirtere ersetzt, wie man an Werner's Nomenclatur sehen kann.

Ob man Hydroxamsäure oder Hydroximsäure sagen will, scheint mir gleichgültig zu sein. Ich halte die Abänderung für überflüssig, augenblicklich auch für störend, weil noch kein Einverständniss über die Structur der Verbindung besteht, der Name Benzhydroximsäure deshalb doch nicht allgemein angenommen wird.

Werner's Nomenclatur eingehend zu besprechen, sehe ich mich nicht veranlasst. Ich beschränke mich auf einige Bemerkungen.

Werner nennt die Dibenzhydroxamsäure — nach ihm

$C_6H_5 . CO . N\begin{cases}H\\OCOC_6H_5\end{cases}$ oder tautomer $C_6H_5 . C\begin{cases}OH\\N . OCOC_6H_5\end{cases}$

— Benzhydroxamsäure-Benzoylester.

Ein Ester entsteht durch Verbindung eines Alkohols mit einer Säure unter Wasseraustritt; der Körper ist also kein Ester, kann aber allenfalls als ein gemischtes Anhydrid aufgefasst und Benzhydroxamsäure-Benzoësäure-Anhydrid oder ähnlich benannt werden. Ein solcher

Name lässt seine Beziehung zur Benzhydroxamsäure erkennen; er sagt, dass das Benzoyl das nämliche Wasserstoffatom ersetzt, welches in den benzhydroxamsauren Salzen durch Metall ersetzt ist. Diese Beziehung ersieht man mit Leichtigkeit, sobald man die Formel der Verbindung mit der eines benzhydroxamsauren Salzes vergleicht. Dagegen sagt der von Werner gewählte Name nicht, dass der Körper eine Säure ist, und das lässt sich auch nicht direct aus der Formel ersehen. — Ich halte deshalb den Namen Dibenzhydroxamsäure für besser, welcher kürzer ist, ausdrückt, dass die Verbindung durch zweimaliges Benzoyliren von Hydroxylamin entsteht und vor allem die sauren Eigenschaften derselben, welche sich bei der Untersuchung derselben zu allererst wahrnehmen lassen, hervorhebt.

Den Dibenzhydroxamsäureäthylester, $C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.OCOC_6H_5\end{matrix}$, nennt Werner Aethylbenzhydroximsäurebenzoylester. Consequenter Weise muss er statt dibenzhydroxamsaures Kalium Kaliumbenzhydroximsäurebenzoylester sagen; hört man aus diesem Namen heraus, dass die Verbindung das Kaliumsalz einer Säure ist?

Die von mir Benzäthylbenzhydroxylamin genannte Verbindung, $C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup OCOC_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . OC_2H_5\end{matrix}$, nennt Werner Dibenzhydroximsäureäthyläther. Er fasst dieselbe als den Aether einer Säure $C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup OCOC_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{matrix}$ auf. Will man die Namen möglichst eng an die Structur anschliessen, so kommt der Name Dibenzhydroximsäure allerdings eher dieser Verbindung als der metameren $C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown NOCOC_6H_5\end{matrix}$ zu, denn letztere enthält kein Oximradical.

Was ich aber zunächst gegen Werner's Vorschlag einwende, ist, dass er der Verbindung einen Namen giebt, welchen ich bereits mit ganz unwesentlicher Abänderung einer anderen und zwar metameren beigelegt habe. Ich nenne $C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOCO.C_6H_5\end{matrix}$ Dibenzhydroxamsäureäthyläther, Werner $C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup OCOC_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOC_2H_5\end{matrix}$ Dibenzhydroximsäureäthyläther. Einen solchen Vorschlag kann doch nur Jemand machen, der fest davon überzeugt ist, dass alle Anderen schweigen, sobald er redet. Wenn Werner auch nur die Möglichkeit in Betracht zog,

dass seine Nomenclatur nicht von Jedermann sofort als allein berechtigte angenommen wurde, so musste er sich sagen, dass durch einen solchen Aenderungsversuch Verwirrung entstehen muss.

Aber Werner's Bezeichnungsweise ist nicht nur unpraktisch, sie giebt auch ein falsches Bild von der Natur der betreffenden Verbindung. Denn eine Säure $C_6H_5 . C\begin{cases} O . COC_6H_5 \\ \| \\ NOH \end{cases}$ existirt nicht, weder als solche noch in ihren Salzen. Wenn Werner meine Arbeiten aufmerksam liest, so wird er finden, dass die Existenz dieser Verbindung höchst unwahrscheinlich ist, weil ich nachgewiesen habe, dass unter Bedingungen, die ihrer Bildung am günstigsten sind, die isomere Dibenzhydroxamsäure entsteht.

Werner erreicht also mit seiner streng systematischen Nomenclatur schliesslich, dass er der Dibenzhydroxamsäure einen Namen giebt, welcher nichts von ihren sauren Eigenschaften verräth, und dass er den Namen, welchen die Säure bisher gehabt hat, auf eine nicht dargestellte, wahrscheinlich überhaupt nicht darstellbare Verbindung überträgt.

Schliesslich will ich noch hervorheben, dass die Structurformeln, welche Werner den structurverschiedenen Benzhydroxamsäurederivaten beilegt, mit den von mir aufgestellten übereinstimmen; der einzige Unterschied besteht darin, dass Werner für einige Verbindungen zwei tautomere Formeln annimmt, während ich eine von diesen beiden für ausreichend halte; das ist meiner Ansicht nach ohne Belang. In der Deutung der Verbindungen sind wir also einig, wir benutzen die nämlichen Formeln, also das gleiche Mittel, welches die Zusammensetzung der Verbindungen weit vollständiger und klarer ausdrückt, als der Name, der immer nur eine Seite ihres Verhaltens hervorheben kann. Ich meine, es habe sehr wenig Nutzen, diese Uebereinstimmung in der Sache zu verdunkeln durch die Wahl verschiedener Benennungen.

Königsberg, den 4. Februar 1892.

67. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

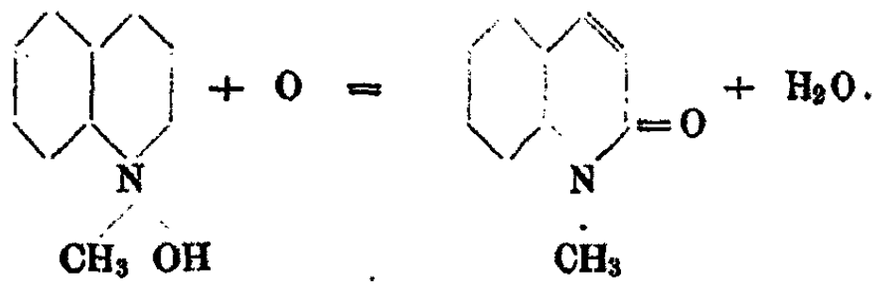
[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Die bei zahlreichen Chinolinderivaten[1]) nachgewiesene Oxydation der Chinoliniumalkylhydroxyde zu *n*-Alkyl-*α*-chinolonen machte es a priori wahrscheinlich, dass sich das Chinoliniummethylhydroxyd selbst in der gleichen Weise verhalten wird. Diese Vermuthung wird wesentlich durch den Umstand gestützt, dass der aus Chinolinmethyljodid durch Einwirkung von Alkalien entstehende Körper denselben Schmelzpunkt (72°) wie das von Friedländer und Müller[2]) aus Carbostyril dargestellte *n*-Methyl-*α*-chinolon (Carbostyrilmethyllactamäther) besitzt.

Dennoch glaubte ich in meiner ersten[3]) Mittheilung die Identität dieser beiden Verbindungen nicht annehmen zu dürfen und zwar aus dem Grunde, weil die von Ostermayer[4]) für die Verbindung aus Chinolin mitgetheilten Analysen mit der Formel eines Chinolons nicht in Uebereinstimmung zu bringen sind. Ausserdem ist in der Literatur eine Anzahl von Angaben über dieses Product zerstreut, doch keine von ihnen lässt sich zu Gunsten obiger Formel deuten.

Der Versuch zeigte, dass bei der Oxydation des Chinoliniummethylhydroxyds in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium glatt auf ein Molekül des Ammoniumhydroxyds ein Atom Sauerstoff verbraucht wird und die Verbindung vom Schmp. 72° entsteht, welche ihren Eigenschaften und chemischem Verhalten nach einerseits als Stammsubstanz der von mir dargestellten substituirten Chinolone erscheint, andererseits, wie zu erwarten war, mit dem aus Carbostyril gewonnenen *n*-Methyl-*α*-chinolon identisch ist. Demzufolge ist auch in diesem Falle die Oxydation durch folgendes Schema auszudrücken:

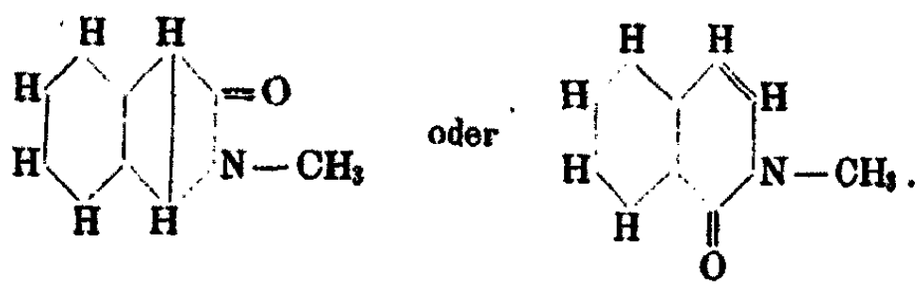


Chinolinjodäthylat verhält sich genau in derselben Weise und giebt das ebenfalls von Friedländer und Weinberg[5]) gewonnene, bei 52° schmelzende *n*-Aethyl-*α*-chinolon.

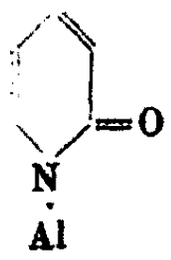
---

[1]) Journal für prakt. Chemie: Decker, Februarheft 1892.
[2]) Diese Berichte XX, 2009.
[3]) Diese Berichte XXIV, 690.
[4]) Ostermayer, diese Berichte XVIII, 594.
[5]) Friedländer & Weinberg, diese Berichte XVIII, 1529.

Nicht anders verhält sich das Isochinolinjodmethylat, das ebenfalls in dieser Richtung untersucht worden ist. Es liefert eine unter Zersetzung bei 325—330° siedende Base, welcher die Constitution eines *n*-Methylisochinolons zugeschrieben werden muss, und es bleibt die Wahl zwischen den beiden Structurformeln



Interessant war es, die Versuche auf das Pyridin auszudehnen. Pyridinjodmethylat und Pyridinjodäthylat geben, mit Natronlauge und Ferricyankalium behandelt, die von Pechmann[1]) unlängst aus dem *α*-Oxypyridin dargestellten *n*-Methyl- (oder Aethyl-) *α*-Pyridone



mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften, so dass damit die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction festgestellt ist.

Die Jodmethylate des Pyridins, Chinolins, Isochinolins und des Acridins verhalten sich in dieser Beziehung vollkommen analog, und daraus ist zu ersehen, dass die Ammoniumhydroxyde dieser Basen die gleiche Structur besitzen müssen. Nur durch die Verschiedenheit des Kohlenstoffringes, in dem der tertiäre Stickstoff steht, wird die verschiedene Basicität der Ammoniumhydroxyde bedingt. Das Pyridinjodmethylat besitzt noch vollkommen die Eigenschaften der Ammoniumjodide mit Fettresten: durch Alkalien wird es als Jodid aus der Lösung gefällt und das leicht lösliche Hydroxyd besitzt stark alkalische Reaction. Die Jodmethylate des Chinolins und des Isochinolins werden durch starke Lösungen von Alkalien zersetzt unter Bildung der in Alkalien unlöslichen Ammoniumhydroxyde, die jedoch in Wasser noch leicht löslich sind. Das Acridiniummethyljodid endlich wird schon durch Ammoniak unter Bildung des in Wasser schwer löslichen Hydroxyds zersetzt. Näheres über die hier angeführten Körper soll mitgetheilt werden.

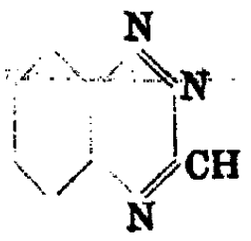
[1]) Diese Berichte XXIV, 3144.

68. Max Busch: Synthese von Phentriazinen.

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

(Eingegangen am 11. Februar.)

Einem Vorschlage von Widman[1]) gemäss bezeichnet man Abkömmlinge des Naphtalins, in welchen in ein und demselben Ringcomplex 3 Methingruppen durch je ein Stickstoffatom ersetzt sind, als Phentriazine. Der Theorie nach sind zwei Isomere derartiger Verbindungen denkbar: wie sich aus nachstehenden Formelbildern ergiebt, hat man, je nachdem die Stickstoffatome durch eine Methingruppe getrennt oder benachbart sind, zu unterscheiden zwischen



α-Phentriazin



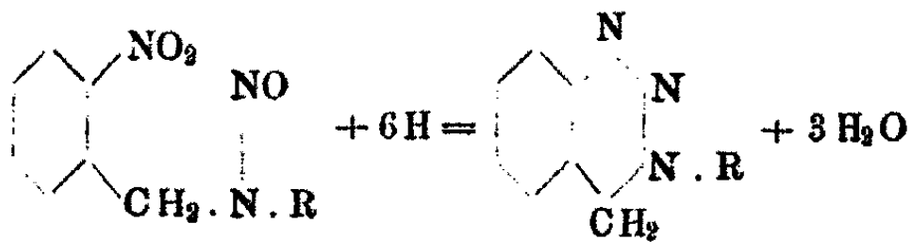
und β-Phentriazin

Bisher hat diese interessante Körperklasse nur einige wenige Vertreter aufzuweisen. Als Repräsentant des ersten Isomeren ist die Stammsubstanz, das α-Phentriazin selbst durch die Arbeiten von A. Hempel[2]) und Aug. Bischler[3]) zur Kenntnis gebracht worden, während von den β-Phentriazinen nur ein sauerstoffhaltiger Abkömmling bekannt ist, welcher vor mehreren Jahren von Weddige und Finger[4]) aus dem *o*-Amidobenzamid gewonnen und von dem letztgenannten Forscher[5]) unter dem Namen »Benzazimid« näher beschrieben wurde.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden nun in der Absicht unternommen, einen geeigneten Weg zur Darstellung von Derivaten des β-Phentriazins zu finden. Es schienen mir dazu die Derivate des *o*-Nitro- bezw. *o*-Amidobenzylamins ein geeignetes Ausgangsmaterial an die Hand zu geben. Wie die Untersuchungen von C. Paal und M. Busch[6]) sowie von C. Paal und Fr. Krecke[7]) ergeben haben, gehen die acylirten Nitrobenzylaminbasen unter bestimmten Bedingungen durch Reduction unter Ringschliessung in Anhydroverbindungen, Derivate des Dihydrochinazolins, über. Es erschien mir nicht unmög-

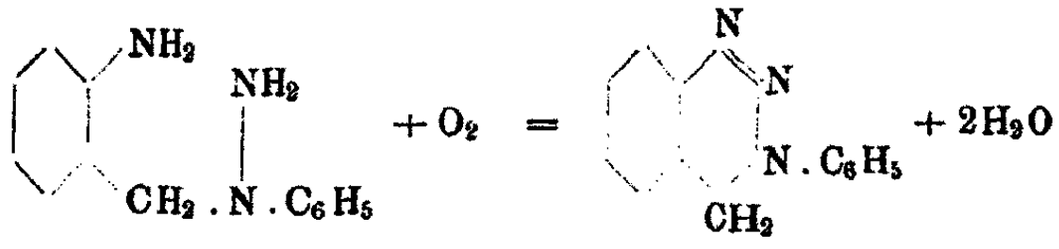
[1]) Journ. für prakt. Chem. 38, 192.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 41, 161.
[3]) Diese Berichte XXII, 2806.
[4]) Journ. für prakt. Chem. 35, 232.
[5]) Journ. für prakt. Chem. 37, 431.
[6]) Diese Berichte XXII, 2683.
[7]) Diese Berichte XXIII, 2634.

lich, dass in analoger Weise durch Reduction der durch Einwirkung von salpetriger Säure aus den *o*-Nitrobenzylaminderivaten entstehenden Nitrosamine sich nach folgender Gleichung:



direct Phendihydrotriazine bilden könnten.

Es wurde zu diesem Zweck zunächst das Nitrosamin des *o*-Nitrobenzylanilins in den Bereich der Untersuchung gezogen. Der Versuch, der mit den verschiedensten Reductionsmitteln ausgeführt wurde, führte jedoch in keinem Falle zum gewünschten Ziele. Die erhaltenen Producte waren je nach Wahl des reducirenden Agens *o*-Amidobenzylanilin, Phenylindazol oder endlich *o*-Amidobenzylphenylhydrazin[1]). Auf das letztgenannte Reactionsproduct lenkte ich nunmehr meine Aufmerksamkeit, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass dasselbe durch Oxydation in folgender Weise in das entsprechende Phenphenyldihydrotriazin übergeführt werden könnte:



Es schien dieser Weg um so mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten, als nach den Untersuchungen von E. Fischer[2]) die asymmetrischen Hydrazine bei der Oxydation unter bestimmten Bedingungen durch Zusammentreten zweier Moleküle in Tetrazone übergeführt werden und ein analoger Oxydationsprocess in ein und demselben Molekül wohl um so leichter vor sich gehen durfte.

Trotz vielfacher Versuche mit den hier in Betracht kommenden Oxydationsmitteln gelang es mir bis jetzt nicht, zu dem gewünschten Resultate zu kommen, was wohl auf das verschiedene Verhalten der an Kohlenstoff gebundenen Amidogruppe zurückzuführen sein dürfte.

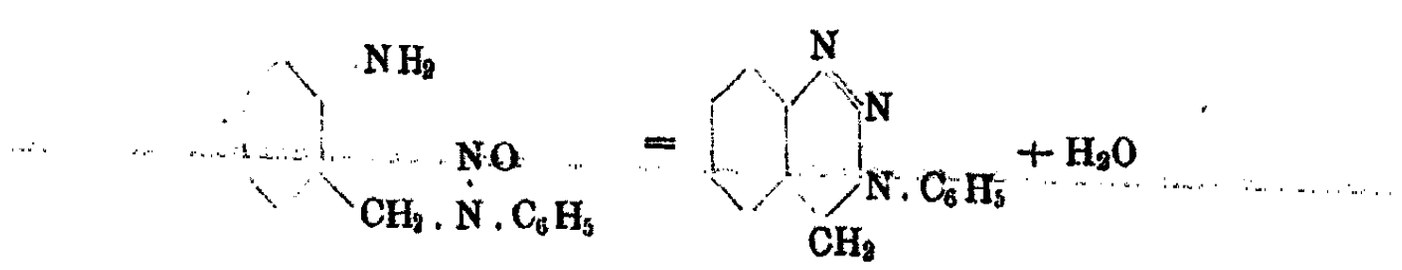
Ein geeignetes Mittel fand ich endlich in der salpetrigen Säure; dieselbe lieferte bei der Einwirkung auf das erwähnte *o*-Amidobenzyl-

---

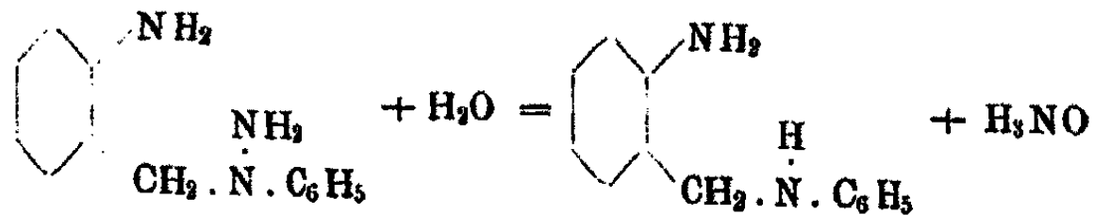
[1]) Ueber Darstellung und Eigenschaften dieser *o*-Amidobenzylhydrazine gedenke ich demnächst ausführlich zu berichten. Wie mir Hr. Dr. C. Paal privatim mittheilt, hat er denselben Körper vor einiger Zeit auf anderem Wege schon erhalten. —

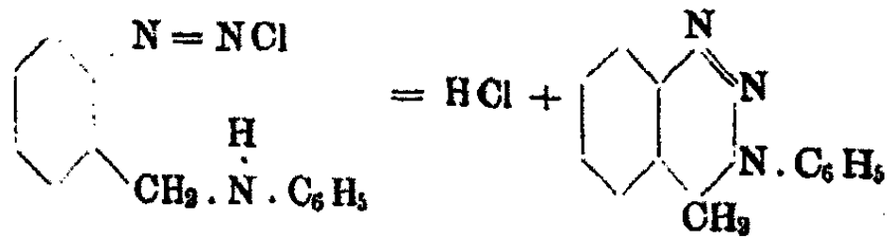
[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 167.

phenylhydrazin unter Einhaltung gewisser, aus dem experimentellen Theil näher zu ersehenden Bedingungen, ein schön krystallisirendes Product, welches sich bei der Untersuchung als die gewünschte Phentriazinbase kennzeichnete. Der Process verläuft jedoch nicht glatt, und es ist nicht anzunehmen, dass derselbe auf einem einfachen Oxydationsvorgang beruht, zumal nach den von E. Fischer [1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf asymmetrische Hydrazine gemachten Erfahrungen. Ich glaube hiernach vielmehr den Verlauf des Processes in der Weise erklären zu müssen, dass sich intermediär das Nitrosamin des *o*-Amidobenzylanilins bildet und dieses durch Wasserabspaltung in ein Anhydrid, das Triazin übergeht:



oder endlich, dass zunächst unter dem Einfluss der salpetrigen Säure das Amidobenzylanilin unter Wassereintritt zurückgebildet wird, aus diesem das Diazochlorid entsteht, welches dann seinerseits durch Salzsäureaustritt in das Triazin übergeführt wird, ein Vorgang, der folgenden Gleichungen entsprechen würde:



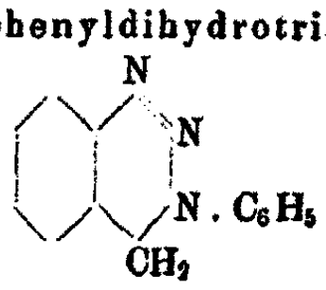


Mit dieser Erklärung des Verlaufes der Reaction wurde zugleich die Vermuthung nahegelegt, dass sich in diesem Falle die Synthese dieser Triazine direct aus den *o*-Amidobenzylaminbasen bewerkstelligen lassen müsse. Wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, erwies sich meine Annahme als richtig, und zwar verläuft der Process in diesem Falle entschieden glatter als bei den angeführten Hydrazinen. Die negativen Erfolge, über welche Söderbaum und Widman [2]) bei dem gleichen Versuche berichten, sind leicht aus dem Umstande

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 158.
[2]) Diese Berichte XXIII, 2188.

zu erklären, dass die gewünschten Producte nur bei Einhaltung der unten angegebenen Bedingungen zu fassen sind, während sonst fast ausschliesslich ein gelbes bis dunkles Oel entsteht, das speciell bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das *o*-Amidobenzylanilin stets in grösserer oder geringerer Menge als Nebenproduct auftritt. Die Art und Weise der Einwirkung der salpetrigen Säure kann auch hier ähnlich wie bei den genannten *o*-Amidobenzylhydrazinen in zweierlei Weise gedacht werden, indem in dem einen Falle aus dem intermediär gebildeten Diazochlorid unter Salzsäureabspaltung das Triazin entsteht, oder im anderen Falle, indem zunächst die Nitrosamine der *o*-Amidobenzylaminderivate gebildet und diese durch Wasseraustritt in die Triazine übergeführt werden. Welcher von beiden Auslegungen der Vorzug zu geben ist, wird sich voraussichtlich aus dem Verhalten des *o*-Amidobenzylamins gegen salpetrige Säure, die ich jetzt zunächst ins Auge gefasst habe, entscheiden lassen, da hier die Bildung eines Nitrosamins ausgeschlossen ist.

β-Phenphenyldihydrotriazin.



Darstellung aus *o*-Amidobenzylphenylhydrazin.

2 g Hydrazin werden in etwa 50 ccm Wasser unter Zusatz von einem kleinen Ueberschuss an Salzsäure gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und nun unter sorgfältiger Kühlung langsam die wässrige Lösung der für ein Molekül berechneten Menge Natriumnitrit eingetragen. War nur ein geringer Ueberschuss an Salzsäure vorhanden, so fällt hierbei das Reactionsproduct gleich in Form eines gelben Niederschlages aus, andernfalls ist es nöthig, die Flüssigkeit zu neutralisiren, was am besten mit Baryumcarbonat geschieht, da ein Ueberschuss an Alkali zu vermeiden ist. Jetzt wird das Product sofort mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit ganz verdünnter Salzsäure (etwa 3procentig) ausgeschüttelt. Alle öligen Nebenproducte bleiben auf diese Weise im Aether gelöst, und man erhält durch Neutralisation der salzsauren Lösung bei Anwendung von Baryumcarbonat den neuen Körper gleich in Form schwach gelb gefärbter, feiner Blättchen.

Darstellung aus *o*-Amidobenzylanilin.

Das nach dem von Söderbaum und Widman[1]) angegebenen Verfahren dargestellte Amidobenzylanilin, dessen Schmelzpunkt übrigens

[1]) Diese Berichte XXIII, 2187.

bei 86—87°, d. h. um 4—5° höher gefunden wurde, als von den genannten Forschern angegeben ist, wurde in das gut krystallisirende Chlorhydrat übergeführt. Dieses Salz löst man alsdann in etwa der 20fachen Gewichtsmenge Wasser, kühlt die Lösung auf 0° ab und trägt unter guter Kühlung die wässrige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in kleinen Portionen ein. Da in vorliegendem Falle kein Säureüberschuss vorhanden, so thut ein Ueberschuss an Nitrit der Ausbeute keinen Eintrag. Nachdem alles Nitrit eingetragen, ist die Flüssigkeit durch Ausscheidung des Reactionsproductes zu einem gelben Brei erstarrt; dieselbe wird jetzt in derselben Weise, wie bei der Darstellung aus dem *o*-Amidobenzylphenylhydrazin angegeben, weiter behandelt.

Das so gewonnene Product ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger leicht in Ligroïn und fast unlöslich in Wasser. Am besten lässt sich der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und erhält man denselben auf diese Weise in glänzenden, fast weissen Blättchen, die bei 128° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analyse [1]) ergab dem β-Phenphenyldihydrotriazin entsprechende Zahlen.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3$	Gefunden
H	5.26	5.50 pCt.
C	74.64	74.95 »
N	20.1	20.3 »

Das β-Phenphenyldihydrotriazin ist eine schwache Base, welche mit organischen Säuren keine Salze bildet. Die Salze der Mineralsäuren sind in saurer Lösung beständig, dissociiren jedoch in neutraler, wässriger Lösung. Fügt man zur ätherischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure, so scheidet sich das Chlorhydrat in Form eines gelbgrünen Niederschlages aus, der an der Luft sofort zerfliesst, jedoch nach längerem Stehen der ätherischen Lösung in Form feiner Nädelchen sich an den Wandungen des Gefässes absetzt. Das schwefelsaure Salz ist ebenfalls von gelbgrüner Farbe. Das

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{11}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$,

erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen alkoholischen Lösung der Base, der man einige Tropfen Salzsäure zugefügt, beim Erkalten in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers oder bei weniger concentrirter Lösung in dunkelgelben Nadeln. Das Salz, welches aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt werden kann, schmilzt

[1]) Die sämmtlichen Verbrennungen der hier angeführten Substanzen mussten mit Bleichromat ausgeführt werden, da die letzten Antheile sehr schwer verbrennen und demgemäss bei der Verbrennung im offenen Rohre mit Kupferoxyd stets zu niedrige Zahlen erhalten wurden.

unter gleichzeitigem Verpuffen bei 130°. Die Platinbestimmung ergab eine der erwarteten Zusammensetzung entsprechende Menge Platin.

Ber. für $C_{13}H_{11}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 23.73	23.48 pCt.

Pikrat: $C_{13}H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$.

Versetzt man die heisse, concentrirte Lösung der Base in Alkohol mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat beim Erkalten in Form von orangerothen, zu Warzen vereinigten Nädelchen ab, die bei 111° unter gleichzeitigem Verpuffen schmelzen. Die Stickstoffbestimmung ergab einen etwas zu niedrigen Gehalt an Stickstoff, was wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die Substanz, nachdem die erste Stickstoffentwicklung vorüber ist, nur sehr schwer verbrennt.

Ber. für $C_{13}H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N 19.6	19.05 pCt.

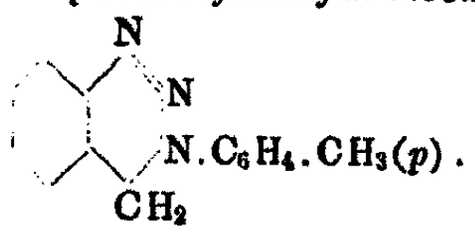
Behufs Darstellung des *β*-Phentolyltriazins verfährt man in derselben Weise, wie dies bei dem entsprechenden Phenylderivat angegeben. Das zu diesem Zweck hergestellte Chlorhydrat des ebenfalls bereits von Söderbaum und Widman (loc. cit.) gewonnenen *o*-Amidobenzylparatoluidins erwies sich als ein Körper von ausserordentlicher Krystallisationsfähigkeit. Löst man die Base, deren Schmelzpunkt in reinem Zustande bei 84 bis 85° liegt, in etwa der 10fachen Gewichtsmenge 10procentiger Salzsäure, so krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung das

o-Amidobenzylparatoluidinchlorhydrat, $C_{14}H_{17}N_2(HCl)_2$,

in centimeterlangen, dicken Säulen aus, die nach einer gütigen, vorläufigen Mittheilung von Hrn. Prof. Dr. Oebbeke höchst wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Das Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser und enthält der Analyse gemäss zwei Moleküle Salzsäure.

Ber. für $C_{14}H_{17}N_2.(HCl)_2$	Gefunden
Cl 24.80	24.46 pCt.

β-Phenparatolyldihydrotriazin,



Lässt man auf obiges Salz salpetrige Säure in der vorher beschriebenen Weise einwirken, so fällt das Reactionsproduct gleich in Form eines gelb gefärbten, krystallinischen Pulvers aus, das sofort

abfiltrirt werden kann, und zwar verläuft der Process weit glatter als bei dem entsprechenden Phenylderivat. Man erhält das Rohproduct in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. des angewandten Amidobenzyltoluidins. Die Substanz ist schwer löslich in Aether und absolutem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Benzol; sie löst sich sehr schwer in Ligroïn und fast gar nicht in Wasser. Aus Alkohol erhält man den neuen Körper in Form glänzender, rautenförmiger Blätter von gelber Farbe; aus Aether krystallisirt er in derben, diamantglänzenden Krystallen, Schmelzpunkt 151°, bei welcher Temperatur gleichzeitig Stickstoffentwicklung eintritt. In geringer Menge entsteht neben dem genannten ein zweites Product, das aus Aether sich in zu Büscheln vereinigten, schwach gelb gefärbten Blättchen ausscheidet und einen um 10° niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Da mir bisher nur eine geringe Quantität dieses Körpers zur Verfügung stand, musste ich vorläufig von einer näheren Untersuchung abstehen.

Was nun das zunächst genannte, bei 151° schmelzende Product anbetrifft, so erwies sich dieses durch die Analyse und sein vollständig dem Phenylderivat analoges Verhalten als das erwartete β-Phenparatolyldihydrotriazin.

Analyse:

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$		Gefunden
H	5.83	5.57 pCt.
C	75.34	75.48 »
N	18.83	18.87 »

Auch das vorliegende Tolylderivat kennzeichnet sich als eine schwache Base, welche mit organischen Säuren keine, mit Mineralsäuren nur in saurer Lösung beständige Salze liefert; die letzteren besitzen eine citronengelbe Färbung. Das Chlorhydrat fällt bei vorsichtigem Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur ätherischen Lösung in feinen Nadeln aus, welche sich leicht in absolutem Alkohol lösen, aber auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung dissociiren. Ich möchte schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass sich bei der Krystallisation der Base aus Alkohol eine interessante Erscheinung zeigt; die heisse, concentrirte alkoholische Lösung erstarrt schon in der Wärme zu einem Brei von langen, feinen, fast weissen Nadeln, die bei längerem Stehen in der Kälte in die oben beschriebene Krystallform, glänzende, rautenförmige Täfelchen, übergehen. Filtrirt man die Nadeln gleich ab, so tritt die beschriebene Umwandlung momentan ein.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Dasselbe fällt aus concentrirter, salzsaurer, alkoholischer Lösung der Base in glänzenden, orangegelben Nadeln aus. Es beginnt bei

148° braun zu werden, sintert dann zusammen und schmilzt unter Aufschäumen gegen 190°.

Analyse:

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3 . HCl_3PtCl_4$	Gefunden
Pt 22.96	22.60 pCt.

Pikrat, $C_{14}H_{13}N_3 . C_6H_3N_3O_7$.

Fügt man zur heissen alkoholischen Lösung der Tolylbase alkoholische Pikrinsäurelösung, so scheidet sich bereits in der Wärme das in Alkohol schwer lösliche Pikrat in schönen, dunkelgelben, glänzenden Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 132° und verpuffen fast im selben Moment unter Zurücklassung eines dunkelbraunen Oeles. Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die der erwarteten Zusammensetzung der Verbindung entsprechen:

Ber. für $(C_{14}H_{13}N_3 . C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N 18.57	18.42 pCt.

Ich möchte mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes vorbehalten.

69. F. Krafft und H. Karstens: Ueber Diparatoluylamid und Diorthotoluylamid.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Da die aromatischen Nitrile neuerdings ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial geworden sind, haben wir im Anschluss an die bereits mitgetheilten Versuche über Dibenzamid und Diacetamid[1]) noch die vorgenannten beiden Diamide aus den entsprechenden Tolunitrilen dargestellt.

Das von Landolt und Baumert[2]) entdeckte Dibenzamid wurde aus Benzonitril zuerst vermittelst Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd von Barth und Senhofer[3]) gewonnen, eine Bereitungsart des Diamids, die namentlich durch einen Versuch von Gumpert[4]), der rauchende Schwefelsäure in passender Menge auf Benzonitril einwirken

[1]) Diese Berichte XXIII, 2389 und 2394.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 5.

[3]) Diese Berichte IX, 975.

[4]) Journ. für prakt. Chem. [2] 30, 37. — Vergl. auch Pinner und Klein, diese Berichte XI, 764.

liess, praktisch brauchbar gemacht wurde. Auf das schon von letztgenanntem nur flüchtig wahrgenommene feste, harzartige Additionsproduct des Nitrils und der Schwefelsäure haben wir als auf eine sehr beachtenswerthe Substanz bereits in der oben erwähnten Mittheilung über Dibenzamid (S. 2390) hingewiesen. Auch *p*- und *o*-Tolunitril liefern, wie wir beobachteten, mit stark rauchender Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen zunächst völlig entsprechende Anlagerungsproducte, als Gemische von colophonartiger mit krystallinischer Substanz. Für die genauere Kenntniss dieser interessanten primären Einwirkungskörper von Schwefelsäure auf Nitrile, die unter passenden Bedingungen in schön krystallisirter Form gewonnen werden und durch deren Zersetzung man erst zu den Diamiden und zahlreichen anderen Verbindungen gelangt, verweisen wir auf die nachstehende Mittheilung von P. Eitner.

Soviel muss in Betreff der Bildung von Diamiden aus rauchender Schwefelsäure und Nitrilen indessen schon hier hervorgehoben werden: bei geeigneter Behandlung des vorerwähnten Additionsproducts — nämlich durch Auflösen desselben in kaltem Wasser und Hinzufügen von Ammoniak — erhält man zunächst Imidodiamide, die in ihrer Zusammensetzung den Nitrilen wiederum sehr nahe stehen. Man hat beispielsweise, unter vorläufiger Nichtbeachtung des complicirten Bildungsmechanismus, für das Imidodibenzamid, Smp. 105°, wenn man demselben die ihm von Gumpert (unter der Benennung Benzimidobenzamid, l. c.) gegebene Formel beilegt:

$$2\,C_6H_5.CN + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5-C=NH \\ \diagup \\ NH \\ \diagdown \\ C_6H_5-C=O. \end{matrix}$$

Lässt man die Lösung des basischen Imidodiamids in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen oder erwärmt dieselbe auf 60—80°, dann scheidet sich das schwer lösliche Dibenzamid in feinen glänzenden Nadeln aus, die ganze Flüssigkeit erfüllend. Man hat dabei einfach:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C=NH \\ \diagup \\ NH \\ \diagdown \\ C_6H_5-C=O \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5-C=O \\ \diagup \\ NH \\ \diagdown \\ C_6H_5-C=O \end{matrix} + NH_3.$$

Man erhält also aus den Nitrilen mit Schwefelsäure zuvörderst stets Imidodiamide (resp. diesen nahe stehende Imidosulfonsäuren, s. u.) und erst durch deren Zersetzung die Diamide. — Dieser Sachverhalt lässt sich zwar einer richtigen Combination der obengenannten Ver-

öffentlichungen in unzweideutiger Weise entnehmen; mit ausreichender Bestimmtheit wurde er jedoch bisher noch nicht ausgesprochen. Für uns hat er deshalb ein besonderes Interesse, weil man aus ihm sofort versteht, warum bei den Condensationen der Nitrile mit Schwefelsäure, Chloraluminium etc. in manchen Fällen Tricyanide [1]) erhalten werden, in anderen dagegen nur Diamide oder deren Spaltungsstücke: zunächst bilden sich aus den Nitrilen eben Imidodiamide oder diesen nahestehende Substanzen, welche bereits zwei Dritttheile des Tricyanidringes enthalten. Setzt sich die Condensation mit den Imidodiamiden (oder deren Derivaten) weiter fort, so gelangt man zu den Tricyaniden, im umgekehrten Sinne des Abbaus bekommt man dagegen durch Ammoniakabspaltung Diamide.

Imidodiparatoluylamid,
$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . C(NH) . NH . CO . C_6H_4 . p\text{-}CH_3$.

Paratolunitril und stark rauchende Schwefelsäure verbinden sich unter energischer Reaction, die gute Kühlung nothwendig macht, wie das auch beim Verarbeiten von Benzonitril der Fall ist. Das aus etwa 10 Th. Nitril mit 7 Th. Säure gebildete harzartige Product wurde mit viel Wasser in der Kälte verrieben und die filtrirte Lösung mit Ammoniak versetzt, worauf sofort eine in Wasser nur sehr wenig lösliche Ausscheidung weisser Krystallnadeln erfolgte. Dieselben lassen sich aus nur mässig erwärmtem Weingeist ohne merkliche Zersetzung umkrystallisiren, wobei sich ihr Schmelzpunkt auf 145° einstellt. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_{16}H_{16}N_2O$.

0.1706 g gaben 0.47825 g Kohlendioxyd und 0.1009 g Wasser.
0.1316 g gaben 11.9 cc Stickstoff bei 10° und 752 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$
C	76.45	76.19 pCt.
H	6.56	6.35 »
N	10.7	11.11 »

Diparatoluylamid, $p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . NH . CO . C_6H_4 . p\text{-}CH_3$.

Versetzt man die filtrirte wässrige Lösung der Reactionsmasse aus Paratolunitril und rauchender Schwefelsäure nicht mit Ammoniak, sondern erwärmt sie statt dessen einige Zeit im Wasserbade auf ca. 70°, dann scheidet sich das Diamid in prächtig glänzenden Nadeln aus, die nach einer Krystallisation aus Benzol bei 155° schmolzen. Die Elementaranalyse zeigte, dass der Körper aus dem Imidodiamid entsteht, indem ein Sauerstoffatom an die Stelle von NH tritt.

0.1679 g gaben 0.4636 g Kohlendioxyd und 0.0945 g Wasser.
0.2112 g gaben 10.3 cc Stickstoff bei 760 mm und 16°.

[1]) Diese Berichte XXII, 803; XXIII, 2382; u. a. a. O.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$
C	75.30	75.88 pCt.
H	6.25	5.92 »
N	5.68	5.53 »

Das Verhalten des Diparatoluylamids gegen spaltende Agentien wurde in den gleichen Richtungen geprüft, wie bereits früher dasjenige des Dibenzamids und erwies sich als ein vollkommen übereinstimmendes. Beim Destilliren zerfällt das Diparatoluylamid selbst unter sehr stark vermindertem Druck in Paratolunitril (gef. Schmp. 28.5°; Sdp. 215°) und Paratoluylsäure (gef. Schmp. 178°, uncorr.; Sdp. 275):

$$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . NH . CO . C_6H_4 . p\text{-}CH_3 = p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO_2H + p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CN.$$

Kochen mit Wasser (oder stark verdünnten Säuren) zersetzt das Diamid nur langsam; erhitzt man es dagegen mit Wasser auf ca. 140°, dann ist die Spaltung unter Wasseraufnahme schon nach kurzer Zeit vollendet und es sind Paratoluylsäure und Paratoluylamid (gef. Schmp. 158°, uncorr.) als einzige, leicht nachweisbare Zersetzungsproducte vorhanden:

$$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . NH . CO . C_6H_4 . p\text{-}CH_3 + H_2O = p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO_2H + p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . NH_2.$$

Imidodiorthotoluylamid,
$o\text{-}CH_3 . C_6H_4 . C(NH) . NH . CO . C_6H_4 . o\text{-}CH_3$.

Die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure (ca. 7 Th.) auf Orthotolunitril (10 Th.) verläuft ganz bedeutend langsamer wie beim isomeren Parakörper; erst nach anhaltendem Erwärmen der Mischung auf 60—70° ging dieselbe in eine gelbbraune, colophonartige Masse über. In kaltem Wasser, von dem man wegen grösserer Löslichkeit der Orthoderivate nur wenig anwendet, löst sich dieses Product sehr leicht auf und aus dieser Lösung scheidet Ammoniak die Imidobase als ein meistens erst nach einiger Zeit erstarrendes Oel ab. Aus wenig schwach erwärmtem Weingeist umkrystallisirt, schmolzen die kleinen glänzenden Prismen des Imidodiorthotoluylamids bei 103°. Eine Analyse wurde hier gleichfalls zur Controlle der erwarteten Formel ausgeführt.

0.3519 g gaben 0.9900 g Kohlendioxyd und 0.2068 g Wasser.
0.1428 g gaben 13.3 cc Stickstoff bei 10° und 762 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$
C	76.72	76.19 pCt.
H	6.53	6.35 »
N	11.21	11.11 »

Diorthotoluylamid, $o\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . NH . CO . C_6H_4 . o\text{-}CH_3$.

Erwärmen des Imidodiamids in saurer Lösung, oder des in Wasser gelösten Products aus Orthotolunitril und Schwefelsäure auf 60—70° führt auch hier zu einer bald erfolgenden Ausscheidung des Diamids, das man nach dem Umkrystallisiren aus wenig schwach erwärmtem Weingeist in feinen Krystallen vom Schmp. 147—148° erhält.

0.1641 g gaben 0.4580 g Kohlendioxyd und 0.0915 g Wasser.

0.1963 g gaben 9.6 cc Stickstoff bei 15° und 754 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$
C	76.11	75.88 pCt.
H	6.10	5.92 »
N	5.68	5.53 »

Sowohl der Schmelzpunkt des Imidodiorthotoluylamids (103°) als auch derjenige des Diorthotoluylamids (147—148°) fallen nahezu mit denen des Imidodibenzamids (105°) und des Dibenzamids (148.5°) zusammen; die Verschiedenheit beider Körper tritt dagegen deutlich zu Tage in derjenigen ihrer Zersetzungsproducte, da bei völliger Analogie der Spaltungsprocesse in dem hier vorliegenden Falle natürlich nur Derivate der Orthotoluylsäure entstehen. Demgemäss zerfällt das Diorthotoluylamid beim Destilliren in Orthotolunitril und Orthotoluylsäure; beim Erhitzen mit Wasser in Orthotoluylamid und Orthotoluylsäure; endlich mit Alkohol in Orthotoluylamid und Orthotoluylsäureäthylester — alles Producte, die leicht zu trennen und durch den Vergleich ihrer Eigenschaften mit den bekannten Angaben zu identificiren waren.

Das bereits früher (l. c.) über Dibenzamid und Diacetamid Mitgetheilte wird durch die vorstehenden Angaben über die beiden Ditoluylamide nur bestätigt und hiermit das Verhalten der Diamide im Allgemeinen gegenüber einigen der wichtigsten Agentien fixirt, nachdem von den früheren zahlreichen Beobachtern dieser nicht unwichtigen Körper kaum Einer denselben näher getreten war.

An die Fragen nach der Darstellung und dem Verhalten der Diamide (und Imidodiamide) knüpft sich zunächst diejenige nach ihrer Constitution im Sinne der heutigen Theorien. So einfach diese weitere Frage erscheint und obwohl alle Chemiker, welche z. B. das Dibenzamid in Händen hatten, dasselbe, sobald sie es als solches erkannt hatten, $(C_6H_5 . CO)_2NH$ formulirten, erscheint es auf Grund der bisher bekannt gewordenen Thatsachen doch nicht ganz überflüssig, dieselbe wenigstens vorübergehend nochmals zu stellen. Es liegt nahe, die eigentlichen »Diamide«, wie dieselben den Gegenstand dieser und unserer früheren Mittheilungen bilden, neben Sub-

stanzen zu stellen, mit denen man sich schon seit geraumer Zeit beschäftigt, und die trotzdem in dieser Richtung noch begründete Zweifel bieten. In erster Linie wäre dann wohl zu nennen das dem Dibenzamid in mehrfacher Hinsicht vergleichbare Phtalimid, für welches neben der älteren symmetrischen Schreibung:



auch die weitere Formel:

von Graebe [1]) und von Liebermann [2]), namentlich auf Grund der Bildung aus Phtalylchlorid und aus *o*-Cyanbenzoësäure in Vorschlag gebracht worden ist.

Dementsprechend käme a priori auch für die Diamide eine zweifache Formulirung in Betracht: das Benzamid z. B. lässt sich entweder wie bisher schreiben $C_6H_5 . CO . NH . CO . C_6H_5$, oder unsymmetrisch $C_6H_5 . C(NH) . O . CO . C_6H_5$. Zu dieser Frage führte uns, ohne dass wir übrigens hierbei gleich anfänglich an die soeben vorangestellte Analogie gedacht hätten, der leichte Zerfall aller Diamide beim Erwärmen in ein Molekül Nitril neben einem Molekül Carbonsäure, und die im umgekehrten Sinne realisirbare Darstellung einzelner Diamide aus diesen beiden Componenten.

Allerdings lassen sich diese letzteren Verhältnisse auch mit der älteren symmetrischen Formel erklären, besonders wenn man in dieser Hinsicht die Diamide mit den Monamiden vergleicht:

$$C_6H_5 . CO . NH_2 = C_6H_5 . CN + HOH;$$
$$C_6H_5 . CO . NH(CO . C_6H_5) = C_6H_5 . CN + HO(CO . C_6H_5);$$

aber fast erscheint die zweite, unsymmetrische Formel als ein noch ungezwungenerer Ausdruck dieser Thatsachen und erklärt auch die übrigen Spaltungen und Beziehungen des Dibenzamids in sehr befriedigender Weise.

Sieht man sich nun in der Literatur nach einer Stütze für eine derartige doppelte Formulirung des Dibenzamids um — welche etwa im Vorhandensein zweier isomerer Esterreihen einen Ausdruck finden könnte, wie das bekanntermaassen ja bei der Cyansäure CO : NH (dem »Carbimid«, in diesem Sinne dem Phtalimid und den Diamiden vergleichbar) der Fall ist — dann begegnet man sofort höchst auffallenden Angaben in dieser Richtung.

Kann man nämlich den vorliegenden Angaben Glauben schenken, dann existiren für das Dibenzamid zwei isomere Phenylester oder

[1]) Diese Berichte XVII, 1173.
[2]) Diese Berichte XIX, 2283.

»Dibenzoylanilide« [1]). Eines derselben erhielten Gerhardt und Chiozza [2]) durch Erhitzen von Benzanilid, $C_6H_5 . CO . NH(C_6H_5)$, mit Benzoylchlorid, $C_6H_5 . COCl$, auf 160—180°; es bietet diese Bildung eines Körpers $(C_6H_5 . CO)_2N(C_6H_5)$, vom Schmelzpunkt 136°, durchaus nichts Ungewöhnliches. — Einen zweiten Körper von derselben Zusammensetzung, aber abweichenden Eigenschaften giebt Losanitsch [3]) an, durch dreistündiges Erhitzen von 1 Mol. Phenylsenföl und 2 Mol. Benzoësäure auf 130—150° erhalten zu haben; es entwich nach ihm beim Oeffnen der Röhren CO_2 und H_2S, und die zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Masse lieferte bei 155° schmelzende Krystalle, deren übrigens nicht mitgetheilte Analyse nach ihm der Formel eines Dibenzoylanilids entsprach.

Controlversuche in Betreff beider Arbeiten hat dann A. Higgin [4]) ausgeführt und glaubt derselbe in der That, die Angaben der vorgenannten Forscher bestätigen zu können; nach ihm schmilzt das Product aus Benzanilid und Benzoylchlorid bei 136°, dasjenige aus Phenylsenföl und Benzoësäure bei 160°; Analysen des letzteren veröffentlichte indessen Higgin ebenso wenig, wie Losanitsch, begnügte sich vielmehr damit, seine Producte durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° in Anilin und Benzoësäure zu spalten.

Da, wie schon bemerkt, das Vorhandensein zweier isomerer Dibenzoylanilide (= Phenyldibenzamide) für die Constitutionsfrage der Diamide von Interesse wäre, haben auch wir die obigen Versuche mit einiger Sorgfalt wiederholt. Dabei nahmen wir indessen sehr bald wahr, dass das mit dem Gerhardt'schen vermeintlich isomere »Phenyldibenzamid«, Schmp. 155° resp. 160°, aus Phenylsenföl und Benzoësäure nichts anderes ist, als Benzanilid, dessen Schmelzpunkt bekanntlich als bei 160—161° (auch 163°) angegeben wird. Dasselbe entsteht durch eine keineswegs unbekannte Reaction von allgemeiner Anwendbarkeit, weshalb wir unsere Versuche kurz mittheilen.

Es wurden je 4 g Phenylsenföl (1 Mol.) mit 7.2 g Benzoësäure (2 Mol.) vier Stunden im Einschmelzrohr auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein, unter Entwickelung von Schwefeldioxyd brennendes Gas; wie nochmaliges zweistündiges Erhitzen zeigte, war der Process beendet. Der Röhreninhalt, aus erwärmtem Alkohol umkrystallisirt, gab sofort Krystalle vom Aussehen und Schmp. (161°) des Benzanilids. Dass letzteres durch Alkoholspaltung (s.o.) aus einem zuerst gebildeten Dibenzoylanilid entstanden wäre, erschien ausgeschlossen, da der dann nebenher zu erwartende Benzoësäureäthylester

---

[1]) Vergl. Beilstein, Org. Chem. II, 748.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 87, 302; J. 1856, 501.
[3]) Diese Berichte VI, 176.
[4]) Diese Berichte XII, 678; XV, 1451; Journ. chem. soc. 41, 133.

auch nicht in Spuren zu beobachten war. — Trotzdem wurde der Versuch wiederholt und das Reactionsproduct mit kaltem Aether behandelt, in welchem Benzoësäure und etwaiges Phenylsenföl weit löslicher sind, als Benzanilid. Phenylsenföl war kaum mehr vorhanden, dagegen nahm der Aether Benzoësäure in reichlichster Menge auf; gereinigt mochte dieselbe wohl der Hälfte des hiervon angewendeten Quantums entsprechen. Der Schmelzpunkt des rückständigen Products lag auch hier wiederum ohne Weiteres bei 160—161°; eine Krystallisation aus schwach erwärmtem Benzol steigerte ihn nur sehr wenig. Die Elementaranalyse endlich zeigte, dass nichts anderes als Benzanilid vorlag.

0.1617 g gaben 0.4687 g Kohlendioxyd und 0.0864 g Wasser.
0.3145 g gaben 20.5 cc Stickstoff bei 20° und 757 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO$
C	79.05	79.2 pCt.
H	5.92	5.58 »
N	7.46	7.10 »

Der Stickstoffgehalt eines Dibenzoylanilids berechnet sich auf 4.65 pCt. — Wie sich alsbald zeigte, verläuft der Prozess nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . OH + SCN . C_6H_5 = C_6H_5 . CO . NH . C_6H_5 + COS.$$

Wie sich Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Kali zu Kaliumxanthogenat $CS(SK)(O . C_2H_5)$ vereinigt, bildet bekanntlich das Kohlenoxysulfid COS mit alkoholischem Kali äthylthiokohlensaures Kali $CO(SK)(O . C_2H_5)$. Wir leiteten daher das den nach Losanitsch verarbeiteten Röhren entströmende Gas — welches vollständig die Eigenschaften aufwies, die auch das aus Rhodankalium und mässig verdünnter Schwefelsäure bereitete Kohlenoxysulfid besitzt — in stark abgekühltes alkoholisches Kali, worauf sofort die Ausscheidung von äthylthiokohlensaurem Kali, ähnlich derjenigen von Xanthogenat, erfolgte. Das scharf ausgepresste Salz wurde aus mässig (auf 60°) erwärmtem Alkohol umkrystallisirt, indem seine Lösung stark abgekühlt wurde.

0.0660 g gaben nach der Oxydation durch Salpetersäure 0.1056 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $CO_2S(C_2H_5)K$
S	22.01	22.2 pCt.

Da es sehr wohl möglich schien, dass das Benzanilid mit dem zweiten Benzoësäuremolekül unter Mitwirkung des dann eventuell unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zerfallenden Kohlenoxysulfids, sich weiter condensiren und so zuletzt doch Dibenzoylanilid entstehen könne, wurde der Versuch nochmals

wiederholt und das Einschmelzrohr hierbei anhaltend auf 180° erwärmt; das Resultat war jedoch in allen Theilen mit dem eben beschriebenen identisch, obwohl die von Losanitsch angegebenen Versuchsgrenzen schon wesentlich überschritten waren.

Da Losanitsch seinen Versuch an eine kurze Andeutung von Herrn A. W. von Hofmann [1]) anlehnt, haben wir auch die Einwirkung von Eisessig auf Phenylsenföl geprüft: beim Erwärmen gleicher Moleküle wurden auch hier wiederum das leicht nachweisbare Kohlenoxysulfid und Acetanilid erhalten:

$$CH_3 . CO . OH + SCN . C_6H_5 = CH_3 . CO . NH . C_6H_5 + COS.$$

Auch bei Anwendung von 2 Molekülen Eisessig auf 1 Molekül Senföl konnte Acetanilid noch in reichlicher Menge isolirt werden. Wir identificirten dasselbe durch Schmelz- und Siedepunkt, sowie durch eine Stickstoffbestimmung (gefunden 10.52 pCt. Stickstoff; berechnet 10.37 pCt. Stickstoff für Acetanilid, 7.9 pCt. Stickstoff für Diacetanilid).

Betonen wollen wir nur, dass die vorstehende Reaction ja nicht neu ist, sondern dass man deren Kenntniss Herrn A. W. von Hofmann [2]) verdankt, der beispielsweise aus Allylsenföl mit Schwefelsäure Allylamin und Kohlenoxysulfid erhielt:

$$HOH + SCN . C_3H_5 = H . NH . C_3H_5 + COS.$$

Wir haben diese interessante Frage vorläufig nicht weiter verfolgt, nachdem wir die Gewissheit erlangt, dass zwei isomere Ester des Dibenzamids, entgegen den vorliegenden Angaben, bis jetzt nicht bekannt sind.

Bis auf Weiteres dürfte damit die Frage nach der Constitution des Dibenzamids wieder zu Gunsten der gebräuchlichen symmetrischen Formel $(C_6H_5 . CO)_2NH$ entschieden sein; wir ziehen jedoch aus dieser Sachlage keine weitergehenden Schlüsse.

Bemerken möchten wir nur noch, dass das nach Gerhardt und Chiozza (siehe oben) dargestellte Dibenzoylanilid nicht aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden darf, indem es dann unter Abspaltung von Benzoësäureäthylester, wie zu erwarten war, in gewöhnliches Benzanilid übergeht.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

[1]) Diese Berichte III, 771.

[2]) Diese Berichte I, 183.

70. P. Eitner: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Obwohl die Wechselwirkung zwischen Nitrilen und rauchender Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen war, fehlt es doch bis jetzt noch an klarer Einsicht in den Mechanismus der Reaction und wohl in Folge dessen auch an Zusammenhang zwischen den verschiedenen Resultaten. Mit Benzonitril und rauchender Schwefelsäure erhielten bereits 1856 A. W. v. Hofmann und Buckton [1]) Sulfobenzoësäure und Benzodisulfosäure. Zwei Jahre darauf liess Engelhardt [2]) Schwefeltrioxyd in der Kälte auf Benzonitril einwirken und gelangte so zu einem stickstoffhaltigen Product, das er als eine Sulfobenzaminsäure glaubte ansprechen zu sollen, und das daher auch jetzt noch in der Literatur als eine »Benzamidsulfonsäure« figurirt. Schwefelfreie Producte, besonders Dibenzamid, wurden mit Hülfe der genannten Ausgangsmaterialien später von Barth und Senhofer [3]), von Pinner und Klein [4]) und namentlich von Gumpert [5]) dargestellt. Das häufig beschriebene Dibenzamid wurde jedoch erst von F. Krafft [6]) genauer untersucht, der nachdrücklicher wie Gumpert auf das Auftreten eines eigenthümlichen colophonartigen Anlagerungsproductes von Schwefelsäure an das Nitril aufmerksam machte (vergl. auch die voranstehende Mittheilung). Diese Beobachtung gab Veranlassung zu nachstehenden Versuchen.

Es schien vor Allem nothwendig, das primäre Reactionsproduct vor seiner Behandlung mit Wasser oder sonstigen Mitteln, die auf dasselbe einwirken konnten, zu analysiren. Da aber rauchende Schwefelsäure mit dem Nitril glasige Massen ergiebt, die stets einen Ueberschuss der Säure oder des Nitrils einschliessen, ohne dass es möglich ist, das Product durch Krystallisation zu reinigen, so liess ich in einem besonders zu diesem Zwecke construirten Apparat Dämpfe von Schwefeltrioxyd auf mehrfach rectificirtes Benzonitril einwirken. Das Schwefeltrioxyd wurde durch Erhitzen von starker rauchender Schwefelsäure erhalten und zunächst in einer kleinen tubulirten Retorte condensirt, aus welcher es dann je nach Bedarf durch einen mit Glaswolle locker gefüllten Vorstoss in das sorgfältig gekühlte Nitril überdestillirt werden konnte. Während der ganzen Dauer des Ver-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 100, 129.
[2]) Journ. für prakt. Chemie 75, 363.
[3]) Diese Berichte IX, 975.
[4]) Diese Berichte XI, 764.
[5]) Journ. für prakt. Chemie [II] 30, 87.
[6]) Diese Berichte XXIII, 2390.

suchs wurde ein gleichmässiger Strom von trockenem Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet, wodurch es möglich wurde, bei einiger Vorsicht selbst grössere Mengen von Schwefeltrioxyd dampfförmig in das Nitril einzutragen. Durch fortwährendes Schwenken der Vorlage wurde für eine möglichst gleichförmige Mischung und Kühlung gesorgt. Nach kurzer Zeit entstand in der Anfangs klaren Flüssigkeit eine Ausscheidung citronengelber Krystalle, die schliesslich mit dem überschüssigen Nitril einen dicken Brei bildeten. Die Operation wurde unterbrochen, sobald der Inhalt der Vorlage so zähe geworden war, dass er sich nicht mehr umschütteln liess.

Das in der beschriebenen Weise dargestellte Product verblieb noch einige Stunden im Eis, um einer etwaigen spontanen Erhitzung vorzubeugen, wurde dann mit wasserfreiem Aether mehrmals durchgearbeitet, schliesslich auf ein Filter gebracht, mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus der ätherischen Lösung konnte durch Destillation das überschüssige Nitril fast vollständig wiedergewonnen werden. Das Reactionsproduct, ein hellgelbes luftbeständiges Krystallpulver, wurde nun mit warmem Benzol (bei 50—60°) geschüttelt. Dabei löste es sich bis auf eine geringe Menge einer klebrigen schmutziggelben Masse, von der die Lösung durch Filtriren getrennt wurde. Letztere ergab beim Erkalten prachtvoll glänzende farblose Prismen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Benzol constant bei 157—158° schmolzen.

Eine Analyse dieses Körpers ergab folgende Daten:

0.3211 g gaben 0.1090 g Wasser und 0.6891 g Kohlendioxyd.
0.3842 g gaben 32.0 cc Stickstoff bei 20.1° unter 750 mm Druck.
0.2783 g gaben 0.2298 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5.CN)_2.SO_3$
C	58.54	58.70 pCt.
H	3.78	3.50 »
N	9.67	9.82 »
S	11.35	11.20 „
O	16.66	16.78 »
	100.00	100.00 pCt.

Es wurde nun zunächst durch Versuche festgestellt, dass dieses Additionsproduct sich direct bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Benzonitril in der Kälte bildet, und dass die nachfolgende Behandlung mit warmem Benzol in keinerlei Weise zu seiner Entstehung beiträgt. Zu dem Ende wurde das gelbe krystallinische Rohproduct in kaltem Benzol gelöst. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung entstanden, wie bei dem vorher beschriebenen Versuch, farblose glänzende Prismen, die durch ihren Schmelzpunkt (158—159°) und eine Schwefelbestimmung identificirt wurden.

0.2708 g gaben 0.2226 g Baryumsulfat, entsprechend 11.30 pCt. Schwefel, während die Formel $(C_6H_5.CN)_2.SO_3$ 11.20 pCt Schwefel verlangt.

Das Additionsproduct ist, wie schon erwähnt, ein in farblosen, anscheinend monoklinen Prismen krystallisirender Körper, der sich weder in Wasser noch in Alkalien löst, und, wenn er rein ist, keine Spur von saurer Reaction zeigt. Er schmilzt bei 157—158° unter Zersetzung — eine Probe schmolz nach dem Wiedererstarren bei 135—136° — doch ist der Schmelzpunkt, da der Körper sich schon bei 120° spurenweise zu zersetzen beginnt, nicht völlig scharf bestimmbar. Wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, spaltet sich bei der Zersetzung durch die Wärme Benzonitril ab, das durch seinen Geruch und seinen Siedepunkt (190—191°) identifizirt wurde. Im Rückstand verbleibt eine spröde braune glasige Masse, die in Benzol und Alkohol fast ganz unlöslich ist.

Trotz dieser Unbeständigkeit in der Hitze ist der Körper im Vacuum doch grösstentheils unzersetzt flüchtig. Das Sublimat schmolz bei einem in dieser Richtung angestellten Versuch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 156—157°.

Der Körper löst sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol etc. Aus den heiss gesättigten Lösungen scheidet er sich beim Erkalten in grossen Krystallen wieder aus. Ferner ist er leicht löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. In Wasser sowie in Aether ist er unlöslich. Zu erwähnen ist noch, dass warmes Benzonitril ihn ebenfalls reichlich, kaltes dagegen nur in geringer Menge löst, so dass er aus Benzonitril umkrystallisirt werden kann. Aus der Benzonitrillösung fällt Aether den Körper fast vollständig wieder aus, ein Verhalten, das für die Darstellung des Productes und die Grösse der Ausbeute nicht unwichtig ist. Dieselbe beträgt, wie hier beiläufig bemerkt sein mag, unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Benzonitrils etwa 80 pCt. der theoretisch berechneten. Das geeignetste Krystallisationsmittel ist Benzol. Ich habe daher die Löslichkeit des Körpers in kaltem, sowie in warmem Benzol nach der von V. Meyer angegebenen Methode bestimmt und folgende Resultate erhalten:

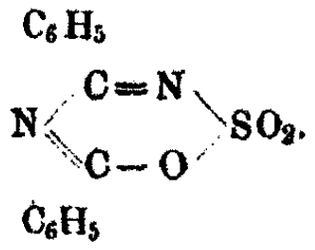
26.635 g bei 60° gesättigter Lösung enthielten 4.186 g gelöster Substanz.
18.828 g bei 18.5° gesättigter Lösung enthielten 0.639 g gelöster Substanz.

Daraus ergiebt sich:

100 Theile Benzol lösen bei 60° 18.6 Theile des Additionsproductes
100 » » » » 18.5° 3.5 » » »

Was die Constitution des Körpers anbelangt, so zeigt das Reactionsproduct einen vollständig anhydridartigen Charakter und muss das Schwefeltrioxyd daher auf den Stickstoff der Cyangruppe im Nitril eingewirkt haben, und zwar in der Weise, dass es wenigstens

eine der drei Bindungen löste und so für den Aufbau des zusammengesetzten Moleküls disponibel machte. Als wahrscheinliche Formel ergiebt sich nach dieser Ueberlegung die folgende, die im Nachstehenden durch den Abbau des Moleküls bewiesen werden soll:



Betrachtet man den Körper als das Anhydrid eines einerseits benzoylirten, andrerseits sulfonirten Benzenylamidins, so ergiebt sich daraus die Benennung: Benzoylsulfobenzamidinsäureanhydrid.

Wie schon erwähnt ist der Körper gegen Wasser ziemlich beständig; er kann selbst lange Zeit mit demselben gekocht werden, ohne vollständig zu zerfallen. Erst über 100° wirkt Wasser energisch ein. Zur Prüfung dieser Reaction wurden 2 g des Anhydrids mit Wasser im geschlossenen Rohr ca. 6 Stunden auf etwa 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen fand sich in dem Rohr eine grossblätterige Krystallmasse umgeben von einer wasserhellen Flüssigkeit. Die Krystalle wurden abfiltrirt, gewaschen und nach dem Trocknen durch ihren Schmelzpunkt 120—121° und ihren Siedepunkt 247—248° als Benzoësäure erkannt. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockene eingedampft und ergab einen festen weissen Rückstand, der sich nach dem Abwaschen mit Aether als Ammoniumsulfat erwies. Die Reaction zwischen dem Anhydrid und dem Wasser war demnach entsprechend folgender Gleichung verlaufen:

$$(C_6H_5 . CN)_2 . SO_3 + 5H_2O = 2C_6H_5 . CO_2H + (NH_4)_2 . SO_4.$$

Aus dieser Spaltung ergiebt sich, dass die SO_3 = Gruppe nicht in den Kern des Nitrils eingetreten ist, da in diesem Falle eine Sulfobenzoësäure sich hätte bilden müssen.

Weniger weit als in der Hitze verläuft die Spaltung, wenn man das Wasser in der Kälte auf das Anhydrid wirken lässt. Man ist dann aber genöthigt, die Wasseraufnahme in irgend einer Weise zu vermitteln. Sehr einfach und vollständig gelingt dies durch concentrirte Schwefelsäure. Man löst 1 Theil des Anhydrids in 3 Theilen Schwefelsäure, wobei man eine spontane Wärmeentwickelung beobachten kann, die auf eine Reaction bei der Lösung hindeutet. Die hellgelbe klare Flüssigkeit wird nun in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen, in dem sie sich ungemein leicht löst. Die nöthigenfalls filtrirte wässrige Lösung wird mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wobei eine voluminöse weisse Fällung entsteht, die manchmal zuerst ölig ist, bald aber zu einer festen Masse

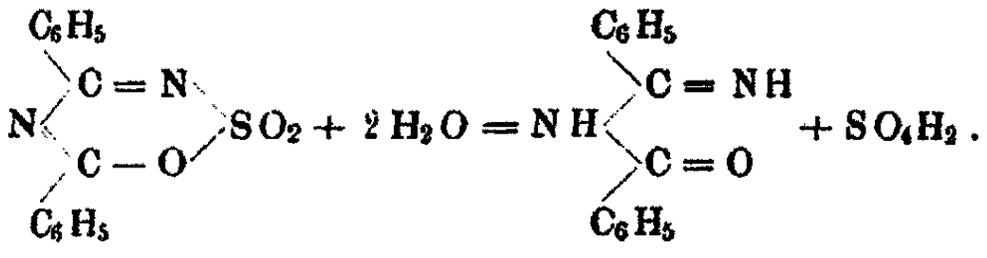
erstarrt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, worauf er aus Weingeist umkrystallisirt werden kann. Der Körper bildet dann feine farblose Blättchen, die sich durch ihre Eigenschaften als Benzimidobenzamid oder Imidodibenzamid: $C_6H_5 . C(NH) . NH . CO . C_6H_5$ erweisen. Eine Probe, die in der angegebenen Weise dargestellt war, schmolz bei 105—106° und gab bei der Analyse folgende Daten:

0.2959 g gaben 0.1498 g Wasser und 0.8095 g Kohlendioxyd.
0.2537 g gaben 27.1 ccm Stickstoff bei 17.3° unter 752.6 mm Druck.

	Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
C	74.62	74.51 pCt.
H	5.64	5.37 »
N	12.25	12.53 »
O	7.49	7.59 »
	100.00	100.00 pCt.

Um jeden Zweifel an der Identität der untersuchten Base und des Imidodibenzamids auszuschliessen, wurde dieselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und einige Zeit auf 60—70° erwärmt. Es schieden sich dabei feine seidenglänzende Nadeln von Dibenzamid aus, die nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen den Schmelzpunkt 148—149° zeigten.

Es entsteht demnach bei der Einwirkung des Wassers auf das Anhydrid in der Kälte und durch Vermittlung von Schwefelsäure das Imidodibenzamid und zwar nach der Gleichung:



Fällt man also, wie oben angegeben, gleich nach dem Eingiessen der Schwefelsäurelösung in das Wasser die Base durch Ammoniak oder Natronlauge aus, so erhält man kein Dibenzamid, da dasselbe ja ein in saurer Lösung entstehendes Zersetzungsproduct des Imidodibenzamids ist. Dagegen erhielt ich, als ich die saure Flüssigkeit, ohne die Base zu fällen, einige Zeit auf ca. 60° erwärmte, eine reichliche Ausscheidung feiner Nadeln von Dibenzamid, das durch seine Eigenschaften, Löslichkeit in verdünnter Kalilauge, Fällbarkeit durch Säuren, sowie durch seinen Schmelzpunkt 148° identificirt wurde.

Ueber die Constitution des Dibenzamids kann nach der Synthese desselben von Baumert und Landolt[1]) aus Benzoylchlorid und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 111, 5.

Kaliumamid kaum ein Zweifel sein (vergl. hierüber auch die vorstehende Mittheilung). Sie wird dargestellt durch die Formel: $(C_6H_5.CO)_2NH$). Nun entsteht das Dibenzamid aus dem Imidodibenzamid durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak. Demnach muss dem Imidodibenzamid die folgende Constitutionsformel zukommen: $C_6H_5.C(NH).NH.CO.C_6H_5$, was Gumpert bereits richtig erkannt hat. Trotzdem hielt ich es nicht für überflüssig, auch noch durch eine Synthese die Constitution des Imidodibenzamids sicher zu stellen. Zu dem Zweck wurde salzsaures Benzenylamidin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid im Oelbade etwa ½ Stunde bis auf ca. 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids 12—24 Stunden mit Ammoniak behandelt, worauf nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser die Masse mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wurde. Dieser Auszug wurde filtrirt und mit Ammoniak gefällt. Die Fällung wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte neben den sonstigen Eigenschaften des Imidodibenzamids auch scharf den Schmelzpunkt desselben: 105—105.5°.

Bei einer zweiten Operation wurde zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids, statt des Ammoniaks, Natriumcarbonat angewandt und so der Nachweis geführt, dass das zugesetzte Ammoniak zur Bildung des untersuchten Körpers in keiner Weise beiträgt. Endlich wurde durch einen dritten Versuch constatirt, dass die Ausbeute eine bedeutend bessere ist, wenn man die Temperatur des Reactionsgemisches nur bis etwa 110° steigert. Eine Analyse des Productes ergab folgende Daten:

0.1296 g gaben 0.0700 g Wasser und 0.3555 g Kohlendioxyd.
0.1725 g gaben 18.9 ccm Stickstoff bei 17.8° unter 763 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
C	74.80	74.51 pCt.
H	6.01	5.37 »
N	12.68	12.53 »
O	6.51	7.59 »
	100.00	100.00 pCt.

Schliesslich wurde noch eine Probe der untersuchten Base in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Erwärmen der Lösung die charakteristische Spaltung in Ammoniak und Dibenzamid hervorgerufen. Letzteres wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch seinen Schmelzpunkt 148° und sein Verhalten gegen verdünnte Kalilauge u. s. w. identificirt.

Aus der oben angegebenen Synthese geht die Constitution des Benzimidobenzamids oder Imidodibenzamids klar hervor. Die Eigenschaften der Base sind zum Theil schon von Pinner und Klein (l. c.) angegeben worden. Dieselbe ist einsäurig und giebt Salze, die

in Wasser sehr leicht löslich sind. Das Chlorhydrat erhält man, indem man in eine ätherische Lösung der Base trockenes Salzsäuregas einleitet, als weisses in Aether unlösliches Krystallpulver. Mit Aether gewaschen und im Vacuum über Kalihydrat getrocknet ist der Körper luftbeständig und schmilzt bei 187—188°. Eine Chlorbestimmung zeigte, dass dem Salz die Formel: $C_{14}H_{12}N_2O$. HCl zukommt.

Gefunden	Berechnet
14.39 pCt. Salzsäure	13.99 pCt. Salzsäure

Die Base lässt sich, wie vorauszusehen war, nicht unzersetzt destilliren. Sie zerfällt dabei, selbst im Vacuum unter 11 mm Druck grösstentheils in Benzonitril und Benzamid. Nur ein kleiner Theil, etwa $^1/_{10}$, geht unzersetzt über. Gleichzeitig bildet sich etwas Kyaphenin. (Schmelzpunkt 232.7—233°.) Die Spaltung verläuft entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C{=}NH \\ \qquad\quad\rangle NH \\ C_6H_5 . C{=}O \end{matrix} = C_6H_5 . CN + C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown O\end{matrix} .$$

Auch bei längerem Kochen mit Alkohol zerfällt die Base vollständig. Eine kleine Probe wurde während 8 Stunden mit überschüssigem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, wobei sich Ammoniak entwickelte. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte Kyaphenin aus (Schmelzpunkt 231—231.5°), während die Mutterlauge Benzoësäureäthylester und Benzamid enthielt. Ersterer wurde an seinem Schmelzpunkt (129°) sowie seinen sonstigen Eigenschaften erkannt.

Die beiden letzten Versuche zeigen, dass das Imidodibenzamid in naher Beziehung zum Kyaphenin steht, so dass unter besonderen Bedingungen, wie Pinner und Klein beobachteten, auch schon bei der Darstellung von Benzimidobenzamid leicht etwas Kyaphenin gebildet werden kann.

Jedenfalls aber beweist die Bildung von Imidodibenzamid aus dem Anhydrid, besonders, da die Reaction fast genau die theoretisch berechnete Ausbeute liefert, dass in dem Anhydrid die beiden Benzenylgruppen durch ein Stickstoffatom zusammengehalten werden.

Wiederum ganz anders verläuft die Wasseraufnahme und damit die Spaltung des Anhydrids, wenn dieselbe durch Alkohol vermittelt wird. Die Reaction entspricht dann nachstehender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad C = N \\ N \quad\quad \diagdown \\ \quad C - O \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} SO_2 + H_2O + C_2H_5 . OH = C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup N - SO_3H \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

$$+ C_6H_5 . CO_2 . C_2H_5 .$$

Die Spaltung ergiebt neben Benzoësäureäthylester eine Sulfosäure, die als sulfonirtes Amidin gedacht und daher »Sulfobenzamidinsäure« genannt werden kann. Zu ihrer Darstellung verfährt man, wie durch eine Anzahl von Versuchen festgestellt wurde, am besten folgendermaassen:

Zu einer heiss (bei 60°) gesättigten benzolischen Lösung des Anhydrids fügt man etwa ½ bis 1 Vol. Alkohol und einige Tropfen Wasser hinzu und digerirt dann noch 5—10 Minuten auf dem Wasserbade. Dabei erfüllt sich meistens schon die Flüssigkeit mit feinen glänzenden Krystallblättchen. Nach dem Abkühlen setzt man etwa das gleiche Volumen wasserfreien Aether zu und lässt 12—24 Stunden stehen. Die Reaction ist dann beendet. Sie liefert etwa 70 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute. Die Krystalle der Sulfobenzamidinsäure werden durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. In der Mutterlauge findet sich der gleichzeitig entstehende Benzoësäureäthylester, der leicht an seinem charakteristischen Geruch erkannt werden kann. Es gelang ohne Mühe, ihn zu isoliren und durch seinen Siedepunkt (209—210° uncorr.) zu identificiren.

Um die Säure zu reinigen, krystallisirt man sie aus Wasser um. Dabei schiesst sie, wenn ihre Lösung heiss gesättigt war, meist in verwachsenen Prismen an; dagegen erhält man beim langsamen Verdunsten der Lösung stark glänzende, rhomboëderähnliche [1]) Krystalle, die vollkommen luftbeständig sind.

Die Säure schmilzt, wenn sie ganz rein ist, scharf bei 247° (uncorr.), reagirt stark sauer und bildet Salze, die in Wasser leicht löslich sind.

0.3142 g Substanz gaben 0.1251 g Wasser und 0.4830 g Kohlendioxyd.

0.2137 g Substanz gaben 26.7 ccm Stickstoff bei 21.9° unter 749.8 mm Druck.

0.2237 g Substanz gaben 0.2639 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_2SO_3$
C	41.93	41.96 pCt.
H	4.43	4.01 »
N	14.03	13.96 »
S	16.22	16.02 »
O	23.39	24.05 »
	100.00	100.00 pCt.

Die Analyse lässt über die Zusammensetzung der Säure keinen Zweifel. Trotzdem hielt ich es für gerathen, noch einige Salze der-

[1]) Schon aus dem optischen Verhalten der Krystalle geht hervor, dass dieselben nicht hexagonal sind, vielmehr sind sie nach genauen Messungen monoklin.

selben herzustellen und zu analysiren. Zu dem Zweck löste ich die Säure in heissem Wasser und neutralisirte sie mit reinem Baryumcarbonat. Aus der heissfiltrirten Lösung schied sich das Baryumsalz in grossen, durchsichtigen, farblosen Krystallen [1]) aus. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, auf Filtrirpapier getrocknet und zur Analyse nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei wurde die Krystallisation durch Umrühren gestört und so ein feines weisses Krystallpulver erhalten, welches durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und nach mehrmaligem schnellen Abwaschen mit Wasser an der Luft getrocknet wurde. Die Krystallwasserbestimmung ergab hierauf folgende Werthe:

1.0167 g Substanz gaben bei 140—150° getrocknet 0.1204 g Wasser.
1.5809 g Substanz verloren bei 140° getrocknet 0.1875 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $(C_7H_7N_2SO_3)_2Ba + 4H_2O$
H_2O	11.84	11.86	11.85 pCt.

Zur weiteren Analyse wurde das bei 140° getrocknete Salz verwendet:

0.5194 g Substanz gaben 0.1347 g Wasser und 0.6005 g Kohlendioxyd.
0.3498 g Substanz gaben 31.4 ccm Stickstoff bei 15.4° unter 749 mm Druck.
0.3826 g Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung 0.3365 g Baryumsulfat.
0.8963 g Substanz gaben bei der Baryumbestimmung 0.3910 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_7N_2SO_3)_2 . Ba$
C	31.53	31.37 pCt.
H	2.89	2.62 »
N	10.34	10.49 »
S	12.09	11.97 »
Ba	25.66	25.62 »
O	17.49	17.93 »
	100.00	100.00 pCt.

Das analysirte Baryumsalz ist an der Luft beständig, verwittert aber im Vacuum über Schwefelsäure etwas, wie vor der Analyse durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde.

In derselben Weise wie das Baryumsalz wurde mit reinem Calciumcarbonat das sulfobenzamidinsaure Calcium erhalten. Dasselbe ist in Wasser viel leichter löslich, als das Baryumsalz, und wird beim

[1]) Die Krystalle sind nach gütiger Mittheilung des Hrn. Professor Osann monoklin, gewöhnlich etwas tafelförmig nach einer Fläche aus der Orthodomenzone ausgebildet; reich entwickelte Orthodomenzone, an den Enden der b=Axe Pyramide und Klinodomen.

Verdunsten der Lösung im Vacuum in weissen krystallinischen Krusten erhalten. Das Salz krystallisirt, wie drei verschiedene Versuche ergeben haben, wasserfrei. Aus einer Calciumbestimmung berechneten sich 8.87 pCt. Ca, während die Formel $(C_7H_7N_2SO_3)_2Ca$ 9.13 pCt. Ca verlangt.

Die Säure, die sich übrigens schon durch ihre Krystallform leicht von anderen Producten unterscheiden lässt, dürfte durch das hier Angegebene genügend charakterisirt sein. Es bleibt nur noch nachzuweisen, dass die SO_3-Gruppe, wie oben angenommen wurde, wirklich an den Stickstoff gebunden ist. Schon die Resultate der früher angegebenen Spaltungen des Anhydrids könnten als Beweis dafür angeführt werden, da aber hier ein ganz anderer Körper vorliegt, der zum Benzimidobenzamid in gar keiner näheren Beziehung steht, so hielt ich es für angemessen, durch einen directen Versuch die obige Annahme zu begründen, was in folgender Weise gelang.

Das Baryumsalz der Sulfobenzamidinsäure ist beim Kochen seiner neutralen Lösung ganz beständig. Fügt man aber zu der heissen Flüssigkeit einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu, dann findet unter Wasseraufnahme eine Zersetzung statt. Die Flüssigkeit trübt sich nach wenigen Augenblicken von ausgeschiedenem Baryumsulfat und nach kurzer Zeit befindet sich in der Lösung nur noch schwefelsaures Benzenylamidin, das beim Verdunsten derselben im Vacuum leicht in schönen durchsichtigen Prismen erhalten werden kann. Die Reaction wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C\overset{NH_2}{=}N-SO_3- \\ C_6H_5 . C\underset{NH_2}{-}N-SO_3- \end{matrix} Ba + 2H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 . C\overset{NH_2}{=}NH \\ C_6H_5 . C\underset{NH_2}{=}NH \end{matrix} SO_4H_2 + BaSO_4$$

Da das Chlorhydrat des Benzenylamidins bekannter ist, so stellte ich dieses aus dem schwefelsauren Salz dar, indem ich die Lösung mit Chlorbaryum versetzte, filtrirte und im Vacuum über Schwefelsäure einengte. Dabei krystallisirte aus der stark salzsauren Lösung das Chlorhydrat in glänzenden weissen Krusten aus, die von der Mutterlauge getrennt, mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen mehrmals aus Alkohol durch Zusatz von Aether umkrystallisirt wurden. Endlich mit Aether gewaschen und im Vacuum längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet schmolz das Product bei 167 bis 168°, während der Schmelzpunkt eines nach den Pinner'schen Angaben hergestellten Präparates von salzsaurem Benzenylamidin bei 166 bis 167° lag.

Die Analyse des Spaltungsproductes lieferte folgende Werthe:

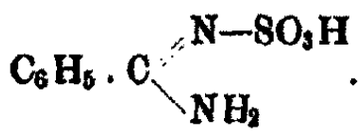
0.2320 g gaben 0.1263 g Wasser und 0.4566 g Kohlendioxyd.

0.2047 g gaben 30.45 cc Stickstoff bei 15°, 1 unter 760 mm Druck.

0.2295 g gaben 0.2118 g Chlorsilber.

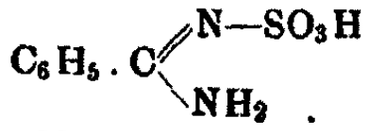
	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_2 . HCl$
C	53.68	53.65 pCt.
H	6.06	5.76 »
N	17.41	17.94 »
Cl	22.82	22.65 »
	99.97	100.00 pCt.

Diese Analyse sowie auch das sonstige Verhalten lässt über die Identität des untersuchten Körpers mit dem Benzenylamidinchlorhydrat keinen Zweifel. Damit ist aber auch die Stellung der SO_3-Gruppe nachgewiesen; denn bei der angegebenen Behandlung konnte nur dann Schwefelsäure abgespalten werden, wenn die SO_3H-Gruppe nicht im Kern des Benzenylamidins stand. Die Constitution der Sulfobenzamidinsäure ist also unter gleichzeitiger Berücksichtigung ihrer Entstehungsweise die folgende:



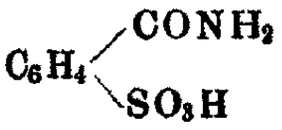
Wie eingangs erwähnt wurde, hat schon Engelhardt Schwefeltrioxyd auf Benzonitril einwirken lassen und so nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist seine »*Sulfobenzaminsäure*« erhalten, deren Baryumsalz er analysirte. Merkwürdigerweise findet sich unter den 10 verschiedenen, sehr genauen Bestimmungen der Bestandtheile dieses Salzes keine Stickstoffbestimmung. Nun aber sind die Eigenschaften seiner Sulfobenzaminsäure, sowie auch die der Salze und endlich die Art der Darstellung so genau diejenigen der vorstehend beschriebenen Sulfobenzamidinsäure, dass an der Identität dieser beiden Körper wohl nicht gezweifelt werden kann. Engelhardt hat demnach Sulfobenzamidinsäure und nicht, wie er annahm, Sulfobenzaminsäure in den Händen gehabt. Die Moleculargewichte beider Säuren sind nur um eine Einheit verschieden:

Sulfobenzamidinsäure



Mol.-Gew.: 199.67

Sulfobenzaminsäure



Mol.-Gew.: 200.62.

Daher rührt es, dass alle übrigen Bestimmungen keine wesentlichen Abweichungen von den theoretisch berechneten Mengen zeigen, wodurch Engelhardt in der einmal gefassten Meinung, Sulfobenzaminsäure vor sich zu haben, bestärkt werden musste.

Soviel über die Reactionen, welche zwischen Schwefeltrioxyd, Benzonitril und Wasser in der Kälte stattfinden.

Viel weitergehender Art, als die vorherbeschriebenen Umwandlungen des Additionsproducts $(C_6H_5.CN)_3.SO_3$ sind diejenigen, welche es durch rauchende Schwefelsäure in hoher Temperatur erleidet. Es resultiren dabei, was ich durch besondere Versuche festgestellt habe, unter Abspaltung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak, besonders Sulfonsäuren, wie sie von A. W. v. Hofmann und Buckton in ihrer bekannten Untersuchung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrile und Amide beschrieben werden. Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese Forscher den Additionskörper, der freilich für sie ohne besonderen Belang war, als intermediäres Product in den Händen gehabt haben.

Schliesslich brauche ich wohl nur noch kurz zu betonen, dass der Reactionsverlauf bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzonitril in der Kälte dem für das Schwefeltrioxyd beobachteten ganz analog ist. Von der Existenz des bei 158° schmelzenden Additionsproductes in dem grösstentheils colophonartigen Reactionsgemisch konnte ich mich, einmal mit den Eigenthümlichkeiten des Körpers vertraut, leicht überzeugen.

Die Untersuchung wurde bereits auf andere Nitrile ausgedehnt und ergaben sich dabei ähnliche Resultate, aus denen hervorgeht, dass die unter Ringschliessung erfolgende Anlagerung des Schwefeltrioxyds an Nitrile eine ganz allgemeine Reaction ist.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

71. F. Krafft und E. Bourgeois: Ueber Imidosulfonsäuren.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Nachdem das Studium der Einwirkung von rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure auf Nitrile (vergl. die beiden vorstehenden Mittheilungen) die Bildung complicirt zusammengesetzter Sulfonsäuren mit dem Atomcomplex $=C=N-SO_3H$, also von »Imidosulfonsäuren«, oder doch von diesen nahestehenden Substanzen (Amidinsulfonsäuren) kennen gelehrt hatte, schien es uns von Interesse, Imidosulfonsäuren von möglichst einfacher Zusammensetzung darzustellen und zu untersuchen.

Es giebt mehrere naheliegende Wege, die zu derartigen Verbindungen führen können. Wir haben unser Augenmerk zunächst auf

die Condensation der Amidosulfonsäure, $H_2N.SO_3H$, mit organischen Substanzen gerichtet und derart eine Benzenylimidosulfonsäure, $C_6H_5.CH:N.SO_3H$, erhalten.

Das Verfahren von Raschig gestattet die Beschaffung kleiner Mengen von Amidosulfonsäure ohne jede Schwierigkeit. Indem wir eine concentrirte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Schwefeldioxyd in der Kälte sättigten und mit demselben Gase, durch etwa zweitägiges Durchleiten eines langsamen Stromes, andauernd gesättigt hielten, bekamen wir aus je 100 g Hydroxylaminsalz, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei ca. 40° arbeitend, jedesmal reichlich 60 g Amidosulfonsäure. Dieselbe scheidet sich in glänzenden Krystallkrusten aus und lässt sich, abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, durch einmaliges Umkrystallisiren aus nur schwach erwärmtem Wasser (das man nach der Auflösung mit Alkohol versetzt und schliesslich stark abkühlt) völlig frei von Chlor und Schwefelsäure erhalten.

Bei der Verwendung der Amidosulfonsäure ist vor Allem darauf Bedacht zu nehmen, dass dieselbe in der Wärme unter Wasseraufnahme leicht in Ammoniumbisulfat übergeht; es geschieht dies beispielsweise schon, wenn man sie in feuchter Luft andauernd auf 130—140° erhitzt. Zum Nachweis selbst kleiner Mengen Amidosulfonsäure erscheint das Baryumsalz recht geeignet: nach der vorsichtigen Digestion der sauren Lösung mit reinem Baryumcarbonat engt man das Filtrat unter nur geringer Erwärmung im Vacuum bis zur Krystallisation ein, oder man fällt den amidosulfonsauren Baryt aus seiner wässerigen Lösung (nöthigenfalls erst nach deren Concentration) durch Alkoholzusatz in Form glänzender feiner, die ganze Flüssigkeit erfüllender Nadeln aus. Der aus der wässerigen Lösung beim Verdunsten abgeschiedene, lufttrockene amidosulfonsaure Baryt erlitt weder im Vacuumexsiccator noch bei 110° einen Gewichtsverlust; ebenso verhielt sich auch das aus Wasser durch Alkohol ausgefällte Salz.

I. 0.3115 g des aus Wasser auskrystallisirten Baryumsalzes gaben 0.2207 Baryumsulfat = 41.63 pCt. Ba. Berechnet für $(NH_2.SO_3)_2Ba$ = 41.64 pCt. Baryum.

II. 0.4267 g des aus Wasser durch Alkoholzusatz langsam ausgefällten und lufttrockenen Salzes gaben 0.3013 g Baryumsulfat = 41.54 pCt. Baryum. — 0.2043 g eines rasch ausgefällten Präparats gaben 0.1445 g Baryumsulfat = 41.55 pCt. Baryum.

Wie wir schon bei unseren ersten Versuchen mit Amidosulfonsäure (die in fein pulverisirtem Zustande erst mit trockenem Benzaldehyd, dann mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung ohne die gewünschte Condensation — vergl. unten — erhitzt wurde) beobachten konnten, vereinigt sich dieselbe in der Wärme nicht nur mit Wasser,

sondern auch mit Alkoholen; man erhält dann auf Zusatz von Aether zu den eingeengten alkoholischen Lösungen alkylsulfonsaure Ammoniaksalze in grosser Reinheit.

Fein gepulverte Amidosulfonsäure löst sich in absolutem Aethylalkohol auf, wenn man letzteren drei bis vier Stunden in gelindem Sieden erhält; ein Wassergehalt des Alkohols hat die Abscheidung von Ammoniumbisulfat zur Folge. Die absolut-alkoholische Lösung setzt beim Eindampfen im Vacuum farblose durchsichtige Krystalle von äthylschwefelsaurem Ammoniak ab, deren Ausscheidung durch Zusatz von trockenem Aether befördert wird. Das Salz ist sehr zerfliesslich und wird von Wasser äusserst leicht aufgenommen; in Alkohol löst es sich weniger und in trockenem Aether gar nicht; wasserhaltigem Aether dagegen entzieht es das Wasser und zergeht zu öligen Tropfen. Ueber Schwefelsäure gibt es das angezogene Wasser wieder ab. Vollkommen trockenes äthylschwefelsaures Ammoniak schmilzt bei 99°.

I. 0.2475 g gaben 0.1555 g Kohlendioxyd und 0.1500 g Wasser.
II. 0.182 g gaben 0.1133 g Kohlendioxyd und 0.1083 g Wasser.

	Gefunden:		Ber. für $C_2H_9NSO_4$:
C	17.13	16.97	16.78 pCt.
H	6.70	6.59	6.29 »

Das Salz wurde zum Vergleich aus äthylschwefelsaurem Baryt dargestellt; es hatte dieselben Eigenschaften und schmolz dann, etwas weniger rein, bei 97—98°; wonach also der von Marchand angegebene Schmelzpunkt 66° zu berichtigen ist. Das trockene Salz zersetzt sich schon wenig oberhalb seines Schmelzpunktes in Ammoniumbisulfat und Aethylen: gegen 210—220° entweicht dieses letztere in regelmässigem Strome. Wir sind noch mit Versuchen zur Nutzbarmachung dieser Beobachtung beschäftigt, da sich vielleicht so oder doch auf ähnlichem Wege ein reineres Aethylen gewinnen lässt, als beim Erhitzen der freien Aethylschwefelsäure.

Wie der Aethylalkohol wirken auch dessen Homologe auf die Amidosulfonsäure ein und wir haben zum Zwecke weiterer Versuche noch das methylschwefelsaure und isobutylschwefelsaure Ammoniaksalz dargestellt. — Das methylschwefelsaure Ammoniak bildet gleichfalls hygroskopische Blättchen, die aus ihrer methylalkoholischen Lösung durch Aether ausgefällt werden; es schmilzt bei 135°.

0.3967 g gaben 0.1335 g Kohlendioxyd und 0.2015 g Wasser.

	Gefunden:	Ber. für CH_7NSO_4:
C	9.17	9.30 pCt.
H	5.62	5.42 »

Das isobutylschwefelsaure Ammoniak, erhalten durch Auflösen der Amidosulfonsäure in einem nicht zu geringen Ueberschuss

von auf ca. 100° erwärmtem Isobutylalkohol und aus der im Vacuum eingeengten Lösung durch Aether ausgefällt, bildet farblose, aber nur wenig zerfliessliche Blättchen, die erst bei 215° schmelzen, wobei die Entwickelung eines freilich nicht sehr reinen Isobutylens erfolgte.

0.2327 g Substanz gaben 0.2395 g Kohlendioxyd und 0.1635 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{13}NSO_4$
C	28.06	28.07 pCt.
H	7.77	7.60 »

Nachdem das Verhalten der Amidosulfonsäure gegen Wasser sowie gegen Alkohole hinreichende Schwierigkeiten bei einer etwaigen directen Condensation dieser Säure mit Aldehyden oder Ketonen zu Tage gefördert, nahmen wir zunächst von solchen Versuchen Abstand und stellten durch Erhitzen von Amidosulfonsäure mit Benzalchlorid, $C_6H_5 . CHCl_2$, die gesuchte Benzenylimidosulfonsäure dar. Hierzu wurden 5 Theile fein gepulverte Säure mit 8.5 Theilen reinem Benzalchlorid im Oelbade unter Ausschluss feuchter Luft erhitzt. Bei etwa 110° beginnt eine reichliche Chlorwasserstoffentwickelung, die einige Stunden andauert, ohne dass die Temperatur 120° übersteigen darf. Dabei verflüssigt sich die Mischung langsam und wird schliesslich ganz zähe. Lässt man erkalten, so erhält man (offenbar nach Gleichung 1) ein zähflüssiges, gelbliches Product, dem nur sehr wenig Ammoniumbisulfat beigemengt ist. An der feuchten Luft entwickelt diese Substanz mit der grössten Energie Chlorwasserstoff, indem sie fest wird (Gleichung 2). Die Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit auf das festgewordene Product geht indessen noch weiter, und zerlegt dasselbe zuletzt (Gleichung 3) in Benzaldehyd und Amidosulfonsäure:

1) $C_6H_5 . CHCl_2 + H_2N . SO_3H = C_6H_5 . CHCl . HN . SO_3H + HCl$;
2) $C_6H_5 . CHCl . HN . SO_3H + H_2O = C_6H_5 . CH(OH) . HN . SO_3H + HCl$;
3) $C_6H_5 . CH(OH) . HN . SO_3H + H_2O = C_6H_5 . CHO + H_2O + H_2N . SO_3H$.

Um dem in einer ersten Phase, höchst wahrscheinlich nach Gleichung 1, aus Benzalchlorid und Amidosulfonsäure gebildeten Condensationsproduct den Chlorwasserstoff gänzlich zu entziehen, wird dasselbe im Kolben direct weiter auf 125—130° erhitzt, indem man den Druck mit Hülfe der Wasserluftpumpe zunächst auf etwa 100 mm und dann auf 15 mm verringert; zuletzt steigert man die Temperatur des Oelbades auf 140—150°, um Spuren Benzalchlorid zu verjagen.

Die gelbliche Reactionsmasse wird dabei schon in der Wärme fest und ist nach dem Erkalten pulverisirbar; sie zieht gleichfalls, obwohl nur langsam, Feuchtigkeit aus der Luft an, indem sie sich zersetzt. Sie wird daher rasch zerrieben und in einer Flasche im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk aufbewahrt. Bei der Unmöglichkeit einer Reinigung dieses Rohproducts wurde festge-

stellt, dass es noch bis zu 2.5 pCt. Chlor und einige Procente Ammoniumbisulfat enthalten konnte; ferner waren ihm Spuren einer harzigen Substanz beigemischt. Analysirt wurden zwei aus verschiedenen Darstellungen herrührende Proben:

0.2963 g gaben 0.4682 g Kohlendioxyd und 0.119 g Wasser.
0.3478 g gaben 0.5528 g Kohlendioxyd und 0.1355 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_7NSO_3$
C	43.06	43.32	45.40 pCt.
H	4.45	4.31	3.78 »

Die Benzenylimidosulfonsäure wird schon durch Wasser von 0° rasch zersetzt: man erhält Benzaldehyd (neben wenig harzigen Flocken — höchstens 3 pCt.) und Amidosulfonsäure (von der, neben höchstens 8 pCt. Ammoniumbisulfat, reichlich 70 pCt. der erwarteten Menge in Form des Barytsalzes nachgewiesen werden konnten). Die Spaltung erfolgt also nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH:N.SO_3H + OH_2 = C_6H_5.CHO + H_2N.SO_3H.$$

Vergleicht man dieses Resultat mit demjenigen, was über die in verschiedenartiger Weise dargestellten Amidosulfonsäuren $R_1R_2N.SO_3H$ bekannt ist, so fällt sofort die ungleich grössere Beständigkeit dieser letzteren ins Auge.

Als interessantes Beispiel für den Zerfall der Imidosulfonsäuren in Carbonylverbindung (Aldehyd, Keton etc.) einerseits und Amidosulfonsäure andererseits führen wir hier noch eine von P. Eitner auf Veranlassung des Einen von uns gemachte Beobachtung an. Acetonitril giebt mit rauchender Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen ein krystallinisches Product von der empirischen Formel $(CH_3.CN)_3.SO_3.H_2O$: dieses nun zerfällt schon an feuchter Luft allmählich unter Wasseraufnahme, indem Diacetamid und Amidosulfonsäure entstehen:

$$\begin{array}{l} CH_3-C=N-SO_3H \\ \qquad\quad \rangle NH \\ CH_3-C=O \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3-C=O \\ \qquad\quad \rangle NH \\ CH_3-C=O \end{array} + H_2N.SO_3H.$$

Die Amidosulfonsäure zeigt sich so als Spaltungsproduct einer voraussichtlich grossen Zahl von ähnlich zusammengesetzten Körpern, und tritt damit an die Seite anderer, freilich ungleich wichtigerer Substanzen, wie Hydroxylamin, Phenylhydrazin etc.

Den Gedanken, dass auch organische Verbindungen des Hydroxylamins sich mit schwefliger Säure verbinden werden, hat bereits Raschig [1]) durch seine Untersuchungen nahegelegt. Für uns kam diese Möglichkeit nur soweit in Betracht, als es sich hierbei um

[1]) Ann. Chem. Pharm. 241, 209.

Bildung von Substanzen mit dem Atomcomplex $=C=N-SO_3H$ (oder $=C=N-SO_3R$) handelt. Nachdem wir durch die vorstehenden Untersuchungen mit der leichten Spaltbarkeit der Imidosulfonsäuren — die bei der grösseren Beständigkeit der bisher bekannten substituirten Amidosulfonsäuren von vornherein nicht zu erwarten war — vertraut geworden sind, schien der Weg auch zur Darstellung von Imidosulfonsäuren durch directe Anlagerung von Schwefeldioxyd an Oxime, insbesondere die Aldoxime und Ketoxime von V. Meyer, ein verhältnissmässig bequemer. In der That erhielt Herr J. Dambmann, als er einen Strom von Schwefeldioxyd durch die alkoholische Lösung von Acetoxim hindurchleitete, eine reichliche krystallinische Ausscheidung. Die Analyse des Rohproducts zeigte sofort, dass der gewünschte Körper, nämlich eine Dimethylmethylenimidosulfonsäure, $(CH_3)_2C:N.SO_3H$, entstanden war, welcher freilich bei dem ohne grosse Vorsicht ausgeführten Versuch noch einige Beimengungen anhafteten. Beim Erwärmen mit Wasser schien dieselbe gleichfalls sehr leicht in Aceton und Amidosulfonsäure zu zerfallen.

0.3338 g Substanz gaben 0.2826 g Kohlendioxyd und 0.2028 g Wasser.
0.296 g Substanz gaben 0.5164 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7NSO_3$
C	23.06	25.06 pCt.
H	6.74	5.10 »
S	23.95	23.35 »

Wir theilen den Versuch so mit, wie er ausgeführt wurde, noch bevor uns die vor wenigen Wochen erschienene Arbeit des Hrn. M. Schmidt[1]) zu Gesichte kam: dieser letztere erhielt bei der Einwirkung schwefliger Säure auf Acetoxim, und bei der Art seines Versuchs war das wohl kaum anders möglich, nur Amidosulfonsäure, und nimmt an, letztere habe sich »aus dem durch wässerige schweflige Säure in Aceton und Hydroxylamin zerlegten Acetoxim gebildet«. Er verliess daher das Acetoxim und ähnliche Substanzen, um seine Versuche »auf andere, vorzüglich auf beständigere Isonitrosoverbindungen« zu richten. — Angesichts unseres gegentheiligen positiven Ergebnisses werden wir jedoch unsere Versuche an den Aldoximen und Ketoximen weiter fortsetzen, um die derart anscheinend sehr leicht zugänglichen Imidosulfonsäuren dann weiter zu verwerthen.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [II], 44, 518.

72. L. Grosjean: Ueber Decylen $C_{10}H_{20}$ und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Durch trockene Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume erhält man bekanntlich neben Oenanthol die Undecylensäure $CH_2 : CH . (CH_2)_8 . CO_2H$; diese letztere erweist sich als ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Decylen $C_{10}H_{20}$. Um zu dem Olefin zu gelangen, bringt man reinen, zuletzt bei 120° getrockneten undecylensauren Baryt (2 Th.), innig gemengt mit pulverförmigem Natriumäthylat (1 Th.), in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase. Man erhitzt dieselbe vorsichtig unter einem Druck von ca. 50 mm, da mit Rücksicht auf etwaiges Entweichen des im Vacuum sehr flüchtigen Productes die Anwendung eines noch schwächeren Druckes nicht zweckmässig erscheint. In der sehr gut gekühlten Vorlage sammelt sich dann ein nahezu farbloses Oel, das schon nach zweimaliger Rectification unter 50 mm einen constanten Siedepunkt zeigt.

Die Analyse weist diesen Kohlenwasserstoff in die Reihe der Olefine.

0,2063 g gaben 0.6495 g Kohlensäure und 0.2617 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}$
C	85.86	85.71 pCt.
H	14.09	14.29 »

Das reine Decylen wurde so mit einer Ausbeute von über 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge aus Undecylensäure erhalten. Es bildet eine vollkommen farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von schwach süsslichem Geruch. Unter einem Druck von 15 mm siedet es bei 61.5°; unter 50 mm bei 87—88°; unter 100 bei 106—107° und unter 760 mm bei 172°, völlig unzersetzt. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° = 0.7630; bei 15° = 0.7512; bei 30° = 0.7398.

Decylenbibromid.

Das Bromadditionsproduct des Decylens wird in üblicher Weise gewonnen, indem man die berechnete Brommenge, verdünnt durch etwa ihr dreifaches Volum Schwefelkohlenstoff, tropfenweise zu dem durch eine Kältemischung abgekühlten Kohlenwasserstoff zufliessen lässt. Nach Beendigung der Reaction destillirt man das Verdünnungsmittel ab und reinigt das Bibromid vollständig durch Rectificiren in luftverdünntem Raume.

0.2053 g gaben 0.2355 g Silberbrom neben 0.0104 g Silber.

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}Br_2$
Br 52.56	53.24 pCt.

Unter einem Druck von 9 mm siedet Decylenbibromid bei 135°; unter 15 mm bei 145°. Das specifische Gewicht war bei 0° = 1.3841; bei 15° = 1.3677; bei 30° = 1.3512.

Decylenglycol.

Um einen Decylenglycol zu erhalten, wurde die Darstellung von Decylendiacetat unternommen. Hierzu wurde Decylenbibromid (1 Th.) mit 2 Mol. Silberacetat (1.35 Th.) und Eisessig (2.5 Th.) während etwa sechs Stunden im Oelbad (von 120—130°) zum gelinden Sieden der Mischung erhitzt. Nachdem schliesslich an der Pumpe vom Bromsilber abfiltrirt und der Rückstand mit wenig heissem Eisessig gewaschen war, wurde dieses Lösungsmittel durch Erwärmen des Kolbens im Wasserbade unter stark vermindertem Druck verjagt, worauf der ölige Rückstand mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen und wiederum unter verringertem Druck, rectificirt wurde. Das so erhaltene Acetat bildet ein vollkommen farbloses Oel, das unter 9 mm bei 142°, unter 14 mm bei 152° siedet; unter gewöhnlichem Druck destillirt es gegen 264—272° nicht ohne theilweise Zersetzung, die sich durch schwache Färbung des Oels zu erkennen giebt.

0.2386 g gaben 0.5535 g Kohlendioxyd und 0.2179 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}(C_2H_3O_2)_2$
C	63.26	65.11 pCt.
H	10.14	10.07 »

Wie schon diese Analyse zeigt, ist es sehr schwierig, das Diacetat in reinem Zustande zu gewinnen; es enthielt stets noch eine geringe Brommenge, in einem Falle sogar 2.7 pCt. Brom. Durch Verdoppelung der oben angegebenen Silberacetatmenge, oder durch nochmaliges sechsstündiges Erhitzen des Products mit frischem Silberacetat wurde kein reineres Präparat erzielt. Diese eigenthümliche Schwierigkeit, das Diacetat rein zu erhalten, dürfte jedoch in einer weiter unten mitzutheilenden Beobachtung eine ausreichende Erklärung finden. Mit grosser Leichtigkeit erhält man indessen aus einem derartigen Acetat durch Verseifung mit alkoholischem Kali den gesuchten Glycol. Zu dem Zwecke erhitzt man eine Mischung von 1 Th. Acetat mit 1.4 Th. Kalihydrat, das in seinem zehnfachen Gewichte Alkohol gelöst ist, während zwei Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt und der Glycol durch Wasserzusatz ausgefällt. Die abgeschiedene Oelschicht, zur schärferen Trennung in Aether aufgenommen, siedet schon bei der ersten Destillation im stark luftverdünnten Raume völlig constant. Die Ausbeute an reinem Glycol beträgt 98—99 pCt. der aus dem Acetat zu erwartenden Menge.

0.2099 g gaben 0.5310 g Kohlendioxyd und 0.241 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}(OH)_2$
C	68.98	68.96 pCt.
H	12.72	12.64 »

Der Decylenglycol erscheint als farblose und nahezu geruchlose, dicke Flüssigkeit. Unter 15 mm siedet er bei 145°; unter gewöhnlichem Druck geht er in kleineren Mengen constant und fast ohne Zersetzung bei 255° (Quecksilberfaden i. D. bis 170°) über. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 0.9226; bei 15° = 0.9115; bei 30° = 0.9011.

Zu 1 Theil des Glycols wurden 0.807 Theile Benzoylchlorid zugegeben und diese Mischung während etwa 5 Stunden auf 120° und zuletzt 1 Stunde auf 160° erhitzt. Dabei entweicht Chlorwasserstoff in reichlicher Menge. Das Reactionsproduct wurde ohne Weiteres der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen und hierbei Alles, was unter 14—15 mm Druck tiefer als 190° überging (unangegriffener Glycol und Benzoësäure) beseitigt. Es destillirte hierauf bei constanter Temperatur — unter einem Druck von 12 mm bei 201° — ein farbloses, nur schwach riechendes Oel über, der Analyse zufolge der nahezu reine Körper $C_{10}H_{20}Cl(O.CO.C_6H_5)$ — ein Chlordecylbenzoëester.

0.1957 g Substanz gaben 0.4963 g Kohlendioxyd und 0.1575 g Wasser,

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{25}ClO_2$
C	69.13	68.83 pCt.
H	8.94	8.94 »

Eine Chlorbestimmung ergab 10.89 pCt. Chlor statt der berechneten 11.90 pCt., vermuthlich infolge schwerer Zersetzlichkeit der Substanz durch Salpetersäure.

Das Auftreten dieses gemischten Esters unter Bedingungen, die sehr wohl zu einem Dibenzoat hätten führen können, legte die Frage nahe, ob bei Einwirkung von nur 1 Mol. Silberacetat auf das Decylenbibromid nicht in ähnlicher Weise ein gemischter Ester $C_{10}H_{20}Br(O.CO.CH_3)$ zu erhalten wäre. Es wurde demgemäss 1 Theil Decylenbibromid mit 0.55 Theilen Silberacetat und 2 Theilen Eisessig während circa 6 Stunden im Oelbade (auf 120—130°) erhitzt; die vom Bromsilber abgesaugte Eisessiglösung schied nach dem Verjagen des Lösungsmittels auf Wasserzusatz ein Oel ab, das vermittelst Aether getrennt und durch Rectification unter 15 mm Druck, wo es grösstentheils bei 146—147° überging, thunlichst gereinigt wurde. Die Analyse dieses nahezu farblosen, specifisch schweren Oels spricht dafür, dass in der That der gesuchte Bromdecylessigester $C_{10}H_{20}Br(O.CO.CH_3)$ vorlag, verunreinigt durch eine geringe Menge Decylenbibromid (Sdp. 145° unter 15 mm Druck).

0.2384 g Substanz gaben 0.4442 g Kohlendioxyd und 0.1869 g Wasser.

0.2131 g Substanz gaben 0.1565 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{33}BrO_2$
C	50.81	51.61 pCt.
H	8.71	8.24 »
Br	31.20	28.62 »

Analyse und Eigenschaften des Productes vermögen jedoch in einem Falle wie dem vorliegenden kaum darüber zu entscheiden, ob ein »gemischter Ester« oder bloss ein Gemenge von annähernd gleichen Molekülen Diacetat und unangegriffenem Bibromid vorlag. Zu Gunsten des gemischten Esters, $C_{10}H_{20}Br(O.CO.CH_3)$, spricht indessen sehr bestimmt das Verhalten der Flüssigkeit bei ihrer Verseifung. Verfährt man dabei ganz wie bei der obigen Zerlegung des Diacetats mit verdünntem alkoholischem Kali, dann erhält man ein Gemenge von Decylenglycol mit Decylenoxyd, $C_{10}H_{20}O$. Dieses letztere siedet unter 10—11 mm bei 85—86°, bildet eine im Verhältniss zum zähflüssigen Glycol leicht bewegliche Flüssigkeit und besitzt einen penetranten Geruch.

0.1541 g gaben 0.4322 g Kohlendioxyd und 0.1801 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}O$
C	76.49	76.92 pCt.
H	12.98	12.82 »

Die Leichtigkeit der Bildung von Chlor- oder Bromhydrinestern und die Beständigkeit derselben können vielleicht zur Erklärung der oben erwähnten Schwierigkeiten dienen, die sich der für die Gewinnung des reinen Glycols freilich überflüssigen Reindarstellung eines Diacetats entgegenstellten.

Heidelberg. Laborat. des Prof. F. Krafft.

73. F. Krafft und A. Beddies: Ueber die Einwirkung des freien Broms auf höhere Fettsäuren.

(Eingegangen am 9. Februar).

Unter den Hülfsmitteln, deren man sich bedient, um durch Synthese zu den zahlreichen Substanzen zu gelangen, die vom Organismus auf einfacheren aber meistens noch unbekannten Wegen erreicht werden, ist die Chlorirung oder Bromirung der Kohlenstoffverbindungen von ganz besonderem Werthe. Man muss daher die neuerdings aufgefundene und nach allen Angaben glatt verlaufende Methode der Bromirung von Fettsäuren in Gegenwart von Phosphor als eine schätzbare Bereicherung unseres Könnens in dieser Richtung be-

trachten. Schon vor dem Bekanntwerden dieses Verfahrens nahm der Eine von uns gelegentlich wahr, dass die Einwirkung des freien Broms auf höhere Fettsäuren sich in einer von der vorgenannten einfachen Bromirung durchaus abweichenden, sowie angesichts des gewöhnlichen Verlaufs von Substitutionsvorgängen vollständig eigenthümlichen und unerwarteten Weise vollzieht. Im Nachfolgenden gestatten wir uns die Mittheilung einiger Versuche, welche jene bisher noch nicht veröffentlichte Beobachtung bestätigen und den Weg andeuten, auf dem dieselbe weiter nutzbar gemacht werden kann.

Bromirung der Stearinsäure.

Als der Eine von uns zur Wiederholung einer Arbeit von Oudemans — dessen Resultate nach seiner eigenen Angabe der Bestätigung bedürftig sind — 20 g Stearinsäure mit Brom (1 Mol.) bis zum Verschwinden dieses letzteren im Einschmelzrohr auf 130 bis 140° erhitzte und nach dem Erkalten und Entweichen des Bromwasserstoffs den Röhreninhalt näher prüfte, gewahrte er sofort, wie übrigens schon der Genannte, eine beträchtliche Menge unveränderter Stearinsäure. Die Unlöslichkeit des stearinsauren Bleis in Aether, welcher das Bleisalz des bromirten Antheils sehr leicht aufnimmt, bot ein Mittel zur scharfen Trennung der Producte und es wurde so bei wiederholten Versuchen der Art stets überraschend genau die Hälfte der angewandten Stearinsäure wiedergewonnen: von 20.0 g Stearinsäure waren 10.0 g unverändert geblieben.

Die Einwirkung des freien Broms auf Stearinsäure erfolgt mithin nicht, wie man hätte erwarten können, nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{35}.CO_2H + Br_2 = C_{17}H_{34}Br.CO_2H + BrH,$$

sondern es wird bei der Wechselwirkung gleicher Moleküle dieser Fettsäure und Brom nur die Hälfte derselben angegriffen und in weitergehende Substitutionsproducte übergeführt, während die andere Hälfte völlig intact bleibt. Ein der Stearinsäure ähnliches Verhalten zeigten auch deren benachbarte Homologen.

Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen und die Barytsalze als sehr geeignet zur scharfen Trennung des nach der Reaction vorhandenen Säuregemisches befunden.

Es wurden in drei Röhren je 15 g Stearinsäure mit 8.4 g Brom etwa drei Stunden auf 130—140° erhitzt. Durch Wägung der starkwandigen, in äusserst feine Spitzen ausgezogenen Röhren vor dem Versuch, sowie nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs (zuletzt unter Absaugen an der Luftpumpe und Erwärmen auf 90—100°) ergab sich, dass von den zusammen $3 \times 8.4 = 25.2$ g Brom mindestens 17.5 g Bromwasserstoff gebildet und hierzu mithin annähernd Dreiviertheile des Broms verbraucht waren. Der Röhreninhalt wurde

hierauf in Alkohol gelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht, schwach erwärmt und alsbald unter kräftigem Schütteln mit heisser wässeriger Chlorbaryumlösung versetzt; nach dem Erkalten wurde noch eine zur vollständigen Abscheidung der ausfallenden Barytsalze genügende Wassermenge zugefügt. Die abfiltrirten, ausgewaschenen und vorsichtig getrockneten Barytsalze wurden schliesslich in einem Extractionsapparat durch etwa zwanzigstündige Behandlung mit Aether in ein unlösliches und ein gelöstes Salz zerlegt. Aus dem in Aether unlöslichen Barytsalz setzte kurzes Kochen mit mässig verdünnter Salzsäure die Fettsäure in Freiheit: die Wägung der unverändert wiedergewonnenen, trockenen und nahezu völlig reinen Stearinsäure ergab 22.35 g, also fast genau die Hälfte der zur Bromirung verwendeten 45 g.

Das bei der Extraction in Aether gelöste Barytsalz liess sich durch Alkohol aus dieser Lösung als leicht filtrirbarer flockiger Niederschlag abscheiden, der nach einigem Verweilen an der Luft oder im Exsiccator eine harte, zerreibliche Masse bildete. Die Analyse des Salzes spricht zu Gunsten der Formel $(C_{18}H_{32}BrO_2)_2Ba$, also eines bromstearylensauren Baryts; für die Zugehörigkeit zu den Salzen der Oelsäurereihe lässt sich auch seine Aetherlöslichkeit geltend machen (s. unten).

0.379 g gaben 0.101 SO_4Ba; 0.3905 g gaben 0.1755 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{33}BrO_2)_2Ba$
Br	19.12	18.67 pCt.
Ba	15.66	15.99 »

Suspendirt man dieses Barytsalz in Alkohol und leitet Chlorwasserstoff ein, so wird die anscheinend gebildete Monobromstearylensäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ zunächst in Freiheit gesetzt und hierauf esterificirt. Der entstandene flüssige Ester siedet indessen selbst unter stark vermindertem Druck nicht unzersetzt; das erste Mal unter ca. 13 mm unscharf von 242—250° und höher, unter deutlichen Anzeichen der Zersetzung übergehend, destillirt er bei einer dritten Rectification grösstentheils bei 225—227° (13 mm) und scheint seinen Bromgehalt in Form von Bromwasserstoff ganz abgegeben zu haben. Mit der Untersuchung dieses Esters beschäftigten wir uns indessen vorläufig nicht weiter, sondern verseiften ihn alsbald durch vorsichtiges Erwärmen mit alkoholischem Kali. Die aus der Seifenlösung abgeschiedene bromfreie Säure ging unter 10 mm bei 223—225° über (Oelsäure siedet unter 10 mm bei 223°, Elaïdinsäure bei 225° und die gesättigte Stearinsäure ebenso; ein Mehr oder Weniger von zwei und selbst von vier Wasserstoffatomen ist nach den Beobachtungen des Einen von uns von äusserst geringem Einfluss auf die Siedetemperatur der hochmolecularen Fettkörper); die Säure erstarrte in der Vorlage

blättrig krystallinisch, schmolz ohne weiteres gegen 47—48° und lieferte bei der Verbrennung Zahlen, die mit den von der Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ sowie deren Isomeren geforderten zusammenfallen.

0.231 g gaben 0.6515 Kohlendioxyd und 0.2403 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{32}O_2$
C	76.91	77.14 pCt.
H	11.55	11.42 »

Im Hinblick auf die wenigen Gramme Material, die zunächst verfügbar waren, die Nothwendigkeit an diesen erst nach Reinigungsmethoden zu suchen, und die Unmöglichkeit, letztere jetzt schon völlig anzuwenden, machen wir diese Angaben über die Producte der directen Bromirung der Stearinsäure, die von Oudemans' Resultaten[1]) wesentlich abweichen, nur als vorläufige und unter aller Reserve. Obwohl wir keinen Grund haben, irgendwie an der Bestätigung derselben zu zweifeln, wollen wir diese Bemerkung auch auf die nachstehend mitgetheilten, übrigens ganz analogen Beobachtungen ausdehnen.

Bromirung der Palmitinsäure.

Die Palmitinsäure bildete, wegen gerade reichlich vorhandenen Materials aus japanischem Wachs, das erste Object unserer Bromirungsversuche, die an ihr mehrere Male mit gleichbleibendem Ergebniss ausgeführt wurden.

Je 15 g Palmitinsäure wurden mit 9.38 g reinem Brom, also wiederum im Verhältniss gleicher Moleküle, einige Stunden in starkwandigen Röhren auf 130—140° erhitzt. Der Röhreninhalt bildete nach halbtägiger Abkühlung eine schwach grau gefärbte, perlmutterglänzende Krystallmasse, die nur geringe Spuren von Verkohlung aufwies. Der Druck in den Röhren ist ausserordentlich stark, weshalb man auf den Austritt des Bromwasserstoffgases Sorgfalt zu verwenden hat; bei fein ausgezogener Spitze erfordert derselbe oft einige Stunden. Nicht ganz Dreiviertel (69—70 pCt.) des angewandten Broms traten, indem schliesslich die Röhren unter Schmelzung ihres Inhalts evacuirt wurden und so fast alles gelöste Gas abgeben mussten, in Form von Bromwasserstoff aus, sodass also auch hier nur etwa ein Viertel des Broms in der bromirten Hälfte der Palmitinsäure verbleiben konnte. Aus der Lösung des festen Röhreninhalts in Alkohol wurde wiederum die gesammte Fettsäure durch Zusatz von Ammoniak und Chlorbaryumlösung in der Wärme als Barytsalz ausgefällt, und letzteres nach dem Abfiltriren und Trockenen im Extractionsapparat in einen in Aether unlöslichen, sowie einen löslichen Antheil zerlegt. Nachdem

[1]) Journ. für prakt. Chemie, 89, 193. — Vgl. dagegen Hell, diese Berichte XXIV, 2390.

das in Aether unlösliche Barytsalz durch heisse Salzsäure zersetzt war, wurde bei einem der mit Palmitinsäure angestellten Versuche aus (2 × 15 =) 30 g innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen genau die Hälfte, nämlich 15.1 g unveränderte Säure wiedergewonnen; in einem zweiten Falle erhielten wir ebenso aus 30 g Palmitinsäure 15.25 g intacte Substanz zurück.

Ein Theil des ätherlöslichen Barytsalzes wurde aus seiner ätherischen Lösung, nach dem Zusatz von einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, der ölige Beimengungen in der Lösung hält, durch Alkohol in festen, blendendweissen Flocken niedergeschlagen und bildete dann nach dem Trockenen im gewöhnlichen Exsiccator eine körnige Masse. Die Analyse dieses Salzes lässt sich kaum anders als auf die Formel $(C_{16}H_{28}BrO_2)_2Ba$ deuten.

0.0805 g gaben 0.1415 g Kohlendioxyd und 0.0535 g Wasser.

0.270 g gaben 0.078 g Baryumsulfat; 0.640 g gaben 0.290 Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $(C_{16}H_{28}BrO_2)_2Ba$
C	47.89	47.94 pCt.
H	7.35	6.99 »
Br	19.28	19.92 »
Ba	16.96	17.10 »

Die aus dem Barytsalz frei gemachte bromhaltige Säure wurde vorläufig nicht näher untersucht, sondern wiederum durch Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung esterificirt und der bromhaltige Ester wiederholt unter stark vermindertem Druck destillirt. Dabei ging er zuerst unter reichlicher Bromwasserstoffabspaltung bis etwa 235° (12 mm) über, indem ein geringer Rückstand verblieb; sodann siedete die erhaltene Flüssigkeit unter demselben Druck bei 210—212°. Verseifung dieses Esters mit alkoholischem Kali bei 60°, Lösen der Seife in Wasser und Zusatz von Salzsäure lieferte eine feste Säure. Der Siedepunkt derselben lag unter ca. 12.5 mm bei 212—213° (die wasserstoffreichere Palmitinsäure siedet nach den Angaben des Einen von uns unter 15 mm bei 215°). Das grossblättrig-krystallinische, jedoch schwach ölige Destillat schmolz unscharf gegen 42°; durch fortgesetztes systematisches Auspressen etc. liessen sich demselben geringe Mengen einer bei 70—71° schmelzenden Säure entziehen. Die Verbrennungsresultate des Destillats, das sich durch seine Fähigkeit Brom aufzunehmen sofort als eine ungesättigte Säure kennzeichnete, lassen sich sehr wohl mit der Annahme, dass in diesem Falle Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ oder ein Isomeres derselben vorliegt, in Einklang bringen.

0.1701 g gaben 0.4735 g Kohlendioxyd und 0.1692 g Wasser.

0.2330 g gaben 0.6495 g Kohlendioxyd und 0.241 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{28}O_2$
C	75.91	76.00	76.19 pCt.
H	11.05	11.49	11.11 »

Bromirung der Myristinsäure.

Diese Säure wurde gleichfalls mit einem Molekül Brom — auf je 15 g Säure 10.5 g Brom — in Einschmelzröhren einige Stunden auf 130—140° erhitzt. Die Erscheinungen waren die nämlichen wie in den vorbeschriebenen Fällen und die Zerlegung des Productes führte in gleicher Weise zu einem in Aether unlöslichen und einem ätherlöslichen Barytsalz. Aus 35 g Myristinsäure wurden, durch das in Aether nicht lösliche Barytsalz hindurch, 17.8 g nahezu reine Myristinsäure, also wiederum fast genau die Hälfte, zurückerhalten.

Das ätherlösliche Barytsalz enthielt 17.87 pCt. Baryum (0.339 g gaben 0.103 g Baryumsulfat), während die Formel $(C_{14}H_{24}BrO_2)_2Ba$ = 18.38 pCt. Baryum verlangt. Der aus diesem Barytsalz gewonnene flüssige Aethylester siedete unter 15 mm ganz unscharf bei etwa 202°; er wurde mit alkoholischem Kali verseift und so eine feste Säure erhalten, die unter 13 mm zwischen 200—205° vollständig destillirte, ohne weitere Reinigung bei ca. 36° schmolz, jedoch kleine Mengen (einer isomeren oder polymeren?) Säure vom vorläufig beobachteten Schmelzpunkt 56—57° enthielt. Die weitere Untersuchung dieses Products soll, wie auch diejenige seiner Homologen, später ausgeführt werden.

0.1125 g der festen Säure gaben 0.3100 g Kohlendioxyd und 0.1120 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{24}O_2$
C	75.15	75.00 pCt.
H	11.05	10.71 »

Bromirung der Laurinsäure.

Wie die Myristinsäure wurde die Laurinsäure noch in das Bereich der Untersuchung hereingezogen, um die allgemeine Uebereinstimmung des eigenthümlichen Reactionsverlaufs mit den obenstehenden Wahrnehmungen auch in diesem Falle darzuthun. Das Bromirungsproduct, aus 30 g Laurinsäure und 24 g Brom (gleichen Molekülen) nach mehrstündigem Erhitzen auf 130—140° erhalten, erstarrte erst nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs und der Abkühlung durch Eis zu einer blättrig-krystallinischen Masse. Aus dieser wurden 14.95 g Laurinsäure unversehrt zurückgewonnen. Das ätherlösliche Barytsalz, aus Aether mit Alkohol gefällt, gab auf die Formel $(C_{12}H_{20}BrO_2)_2Ba$ stimmende Zahlen.

0.354 g gaben 0.119 g Baryumsulfat; 0.364 g gaben 0.202 g Bromsilber

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{20}BrO_2)_2Ba$
Br	23.59	23.22 pCt.
Ba	19.77	19.88 »

Der aus diesem Salze hergestellte Aethylester, nach wiederholter Destillation unter 14 mm von 168—173° siedend und dann fast völlig bromfrei, wurde verseift und lieferte eine unter 13 mm grossentheils von 182—185° siedende ungesättigte Säure, von der vorläufig nur angegeben werden kann, dass sie, in der Vorlage grosskrystallinisch erstarrt, gegen 30° schmolz und kleine Mengen einer zwischen ca. 49—50° schmelzenden Säure enthielt. Die Verbrennung dieses Präparats lässt indessen kaum einen Zweifel, dass auch hier als bromfreies Endproduct ein Glied der Stearolsäurereihe, von der Formel $C_{12}H_{20}O_2$, auftrat.

0.1020 g gaben 0.274 g Kohlendioxyd und 0.098 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{30}O_2$
C	73.26	73.46 pCt.
H	10.66	10.20 »

Stellt man sich Monobrompalmitinsäure nach den Angaben von Hell[1]) dar und führt dieselbe zum Vergleich in ihr Barytsalz über, so kann man sich leicht davon überzeugen, dass der monobrompalmitinsaure Baryt $(C_{16}H_{30}BrO_2)_2Ba$ in Aether nicht löslich ist. Es scheint sonach, dass Aetherunlöslichkeit resp. -löslichkeit nicht nur die einfachen, sondern auch die substituirten Fettsäuren von den einfachen wie von den substituirten Oelsäuren trennt. Zugleich bestätigt diese Beobachtung die Zusammensetzung der bei der Bromirung mit freiem Brom erhaltenen ätherlösliche Barytsalze liefernden Säuren als monosubstituirter Oelsäuren.

Um die Entstehung derartiger Substitutionsproducte, namentlich aber das Unangegriffenbleiben der einen Hälfte der angewandten Fettsäuren ganz befriedigend zu deuten, bedarf es natürlich weiterer Versuche; wenn auch dieselben vermuthlich die Vorstellung des Mechanismus der Reaction in einer Weise gestalten werden, die eben so wenig vorauszusagen ist, wie es der ganz eigenartige Substitutionsprocess selbst war, soll doch in Kürze das Bild der Reaction, wie es sich einstweilen bietet, hier angedeutet werden.

Die Hälfte (α) des angewandten Broms wirkt vermuthlich auf die Hälfte der Fettsäure, beispielsweise der Palmitinsäure, so ein, dass eine Monobrompalmitinsäure von unbekannter Constitution (auch die Bildung von Substanzen wie $C_{15}H_{31}\cdot CO_2Br$ ist nicht ausgeschlossen, obwohl a priori wenig wahrscheinlich) neben Bromwasserstoff gebildet wird (Gleichung 1). Nachdem nun aus der bei der Reactionstemperatur und in statu nascendi unbeständigen Monobrompalmitinsäure sich BrH abgespalten hat (Gl. 2), würde die so erzeugte Palmitylensäure sofort die andere Hälfte (β) des Broms unter

[1]) Diese Berichte XXIV, 938.

Bildung einer Bibrompalmitinsäure aufnehmen (Gl. 3), letztere jedoch in Folge ihrer Zersetzlichkeit gleichfalls im Augenblick des Entstehen ein (drittes) Molekül Bromwasserstoff abspalten (Gl. 4):

1) $C_{16}H_{32}O_2 + Br_2(\alpha) = C_{16}H_{31}BrO_2 + BrH.$
2) $C_{16}H_{31}BrO_2 = C_{16}H_{30}O_2 + BrH.$
3) $C_{16}H_{30}O_2 + Br_2(\beta) = C_{16}H_{30}Br_2O_2,$
4) $C_{16}H_{30}Br_2O_2 = C_{16}H_{29}BrO_2 + BrH.$

Derart würde man verstehen, warum bei den angewandten molecularen Mengen die Hälfte der Fettsäure unversehrt bleibt, ferner etwa drei Viertheile des angewandten Broms als Bromwasserstoff entweichen und die gebromten Producte als Monobromölsäuren erscheinen, die beim Austritt des letzten Bromwasserstoffs in Stearolsäuren übergehen. — Dass genau die Hälfte der Fettsäuren intact bleibt, könnte übrigens auch deshalb geschehen, weil die Fettsäuren, deren anomale Moleculargrösse ja bekannt ist, aus polymerisirten oder Doppelmolekülen bestehen, die bei der Bromirung nur an dem einen Ende der Kette angegriffen worden, so dass die Hälfte des Broms zunächst disponibel bleibt.

Wie dem auch sei, erscheint jedenfalls die weitere Verfolgung vorstehender Beobachtungen von Interesse; desgleichen die Einwirkung des freien Broms in molecularen Mengen auf andere Säuren, vornehmlich die niederen Fettsäuren und einzelne höhere Glieder der Oxalsäurereihe.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

74. Edv. Hjelt: Allyläthyl- und Allylmethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Vor zwei Jahren habe ich in diesen Berichten [1]) eine kurze Notiz über Allyläthylbernsteinsäuren veröffentlicht. Obgleich die beabsichtigte Untersuchung der aus diesen dargestellten stereoisomeren Lactonsäuren nicht günstige Resultate gegeben hat, erlaube ich mir doch die Mittheilung zu vervollständigen, sowie über die später dargestellten Allylmethylbernsteinsäuren zu berichten.

Allyläthylbernsteinsäuren.

Theils aus Butenyltricarbonsäureester, Allyljodid und Natrium, theils aus Allylmalonsäureester, Brombuttersäureester und Natrium wurde zuerst Allylbutenyltricarbonsäureester dargestellt. Der zwischen

[1]) Diese Berichte XXII, 2906.

282°—291° übergehende Antheil des Destillats wurde mit Kalilauge verseift und aus der Lösung die Säure mit Salzsäure freigemacht.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{14}O_6$
C	52.7	52.8	52.2 pCt.
H	6.8	6.6	6.1 »

Die Allyläthyltricarbonsäure schmilzt bei 128°. Zur Darstellung der zweibasischen Säure wurde sie bei 150° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Die rückständige Masse wurde in kochendem Wasser gelöst. Aus der Lösung wurden zwei Allyläthylbernsteinsäuren, eine schwerer lösliche und höher schmelzende und eine leichter lösliche und niedriger schmelzende erhalten. Die erste ist als die Para-, die zweite als die Meso-Säure anzusehen.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{14}O_4$
	Parasäure	Mesosäure	
C	57.85	57.9	58.1 pCt.
H	8.0	8.0	7.5 »

Die Paraallyläthylbernsteinsäure krystallisirt in rhombischen Blättern und schmilzt bei 163—166°. Sie löst sich in 110 Th. Wasser bei 20°.

Die Mesoäthylallylbernsteinsäure bildet kleine asymmetrische Tafeln, schmilzt bei 108—111° und löst sich in 37 Th. Wasser.

Das Leitvermögen der Säuren ist von Hrn. U. Collan hier bestimmt worden. Die Zahlen sind schon von P. Walden[1]) veröffentlicht. Als Affinitätsgrössen haben sich ergeben für die Parasäure: $K = 0.0269$ ($\mu\infty = 350$), für die Mesosäure: $K = 0.0359$ ($\mu\infty = 350$).

Wenn die Parasäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, anhydrisirt sie sich. Aus dem Product erhält man Mesosäure neben wenig Parasäure. Die Mesosäure geht leichter in Anhydrid über und daraus wird dieselbe wieder regenerirt. Von Acetylchlorid wird die Parasäure in der Wärme gelöst. Aus der Lösung wird nach Zusatz von Wasser die ursprüngliche Säure wieder unverändert gewonnen. Die Ueberführung der Mesosäure in Parasäure durch Erhitzen mit Salzsäure gelingt nicht. Es entsteht hierbei ein gummiartiges, nicht krystallisirendes Product.

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. VIII, S. 433.

Allylmethylbernsteinsäuren.

Diese Säuren wurden von Dr. C. L. Wikland hier untersucht. Aus Propenyltricarbonsäureester, Allyljodid und Natrium wurde der Allylpropenyltricarbonsäureester dargestellt. Die Hauptportion siedet zwischen 283—285°. Das zwischen 278—288° übergegangene wurde mit Alkali verseift und aus der Seife die Säure freigemacht und wiederholt umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O_6$
C	50.4	50.0 pCt.
H	5.9	5.6 »

Die Allylmethyltricarbonsäure schmilzt bei circa 140°. Wenn die Säure auf 150° erhitzt und das Product in Wasser gelöst wurde, enthielt die Lösung ein Säuregemisch. Es wurden folgende Krystallisationen erhalten: I. Schmp. 142—145°; II. Schmp. circa 135°; III. Schmp. 128—135°; IV. Schmp. 90—115°; V. Schmp. 90 bis 100°; VI. Schmp. 88—89°. Durch wiederholte Krystallisation wurde zwei Fractionen erhalten, von denen die eine bei 147—148°, die andere bei 86—87° schmolz, und welche sich als die Para- resp. Mesoallylmethylbernsteinsäuren erwiesen.

	Gefunden			Ber für $C_9H_{12}O_4$
	Parasäure	Mesosäure		
C	55.7	56.1	55.6	55.8 pCt.
H	7.1	7.2	7.1	7.0 »

Die Paraallylmethylbernsteinsäure (Schmp. 147—148°) krystallisirt in Prismen und ist schwerlöslich in Wasser (1:66 bei 20°). Bei längerem Erhitzen auf 170° geht sie in Anhydrid über, aus welchem mit Wasser die Mesosäure gebildet wird.

Das Silbersalz die Säure ist pulverförmig und zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4Ag_2$.

Das Kupfersalz ist flockig und hat die Formel $C_8H_{10}O_4Cu$.

Das Baryumsalz, durch Neutralisation der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, bildet leicht lösliche Krystalle, $C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$.

Das in ähnlicher Weise dargestellte Calciumsalz ist gleichfalls krystallisirt und leichtlöslich. Die Zammensetzung der Krystalle ist $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$.

Die Mesoallylmethylbernsteinsäure (Schmp. 86—87°) bildet kleine Nadeln, die sich in 27 Th. Wasser lösen.

Silbersalz und Kupfersalz sind wie die entsprechenden Salze der Parasäure zusammengesetzt. Das Baryumsalz ist leicht löslich und zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4Ba + 2H_2O$.

Das Calciumsalz, $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$, fällt bei Erwärmen der Lösung desselben aus, wodurch die Mesosäure sich von der Parasäure unterscheidet.

Das Leitvermögen der Säuren ist von Herrn U. Collan bestimmt worden:

Parasäure $\mu_\infty = 351.$				Mesosäure $\mu_\infty = 351.$			
v	μ	100 m	100 k	v	μ	100 m	100 k
16	21.25	6.05	0.0243	16	20.50	5.84	0.0226
32	29.98	8.54	0.0249	32	29.08	8.28	0.0234
64	41.42	11.80	0.0241	64	40.28	11.48	0.0232
128	56.86	16.20	0.0239	128	55.22	15.73	0.0229
256	76.86	21.90	0.0240	256	74.42	21.20	0.0223
512	101.68	28.97	0.0230	512	98.15	27.96	0.0212
1024	131.02	37.33	0.0217	1024	125.49	35.75	0.0194
2048	161.16	45.91	0.0190	2048	157.11	44.76	0.0177
	K = 0.0243				K = 0.0233		

Die Parasäure ist somit, wenn auch nicht viel stärker als die Mesosäure, und sie zeigen also dasselbe Verhalten wie die Dimethyl- und Aethylmethylbernsteinsäuren, während dagegen bei den Allylmethyl- und Diäthylbernsteinsäuren die Mesosäure stärker ist als die Parasäure. Auf das gegenseitige Verhalten der stereochemisch isomeren Säuren scheint somit in dieser Hinsicht die Methylgruppe einen bestimmten Einfluss auszuüben. Zu bemerken ist auch, dass die beiden Allylmethylbernsteinsäuren kleinere Affinitätsconstanten als die Allyläthylbernsteinsäuren haben, was mit der früheren Erfahrung auf diesem Gebiet völlig übereinstimmt[1]).

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

[1]) Siehe Walden, loc. cit. S. 469.

75. W. Autenrieth und O. Hinsberg: Ueber Oxy- und Aethoxychinoxaline.

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

Wir berichteten vor einiger Zeit in dem Archiv der Pharmacie **229**, 456 über das Aethoxyphenylendiamin, welches durch Nitriren von Phenacetin und Reduciren des gebildeten Nitrophenacetins leicht entsteht[1]) und bewiesen damals durch Darstellung einiger Derivate desselben, dass die Stellung der Substituenten im Benzolkern $OC_2H_5 : NH_2 : NH_2$ gleich 1 : 3 : 4 ist, d. h. dass die Verbindung als ein Orthodiamin aufzufassen ist.

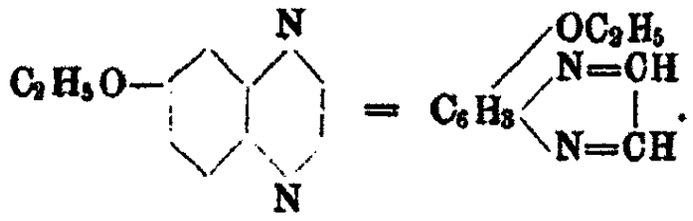
Da die im Benzolkern Hydroxyl resp. Aethoxyl enthaltenden Chinoxaline und Azine bisher wenig bekannt sind, so haben wir dieses leicht zugängliche Orthodiamin zur Herstellung einiger solcher Verbindungen benutzt.

Die Bz-Aethoxychinoxaline und Azine entstehen leicht nach der von dem Einen von uns entdeckten Reaction[2]) durch Condensation des Aethoxyphenylendiamins mit einer *o*-Dicarbonylverbindung. — Die Bz-Oxychinoxaline erhielten wir durch Erhitzen der entsprechenden Aethoxyderivate mit starker Salzsäure auf 150—180°. Nur beim Aethoxychinoxalin selbst versagte die Methode; wir mussten das Bz-Oxychinoxalin auf directem Wege durch Condensation des von Häble kürzlich dargestellten *m*-Oxyphenylendiamins mit Glyoxal herstellen.

Schliesslich haben wir Aethoxy- und Oxypiazthiol dargestellt, welche sich den Chinoxalinen völlig analog verhalten.

Hinsichtlich der Nomenclatur verweisen wir auf Ann. Chem. Pharm. 248, 76.

p-Aethoxychinoxalin,



Das Aethoxychinoxalin entsteht beim Eintragen von Glyoxalbisulfit, im geringen Ueberschusse der theoretischen Menge, in die

---

[1]) Wir bemerken hierbei, dass Herr Dr. Groll in seiner Dissertation »Ueber Para-Phenetidin und Derivate desselben«, Basel 1888, welche wir zur Zeit der Abfassung unserer Arbeit nicht kannten, einige der von uns dargestellten Verbindungen des Phenacetins, nämlich das Nitrophenacetin, Nitrophenetidin und das Aethoxyphenylendiamin bereits beschrieben hat. Beim Nitrophenitidin findet Hr. Dr. Groll einen um 9° niedrigeren Schmelzpunkt wie wir; wir glauben jedoch unsere Angabe aufrecht erhalten zu müssen.

[2]) O. Hinsberg, Annal. d. Chem. 237, 327.

heisse Lösung des Aethoxyphenylendiamins und tüchtigem Umschütteln, bis Alles in Lösung gegangen ist. Die Chinoxalinbildung ist in wenigen Minuten beendigt. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich während des Erkaltens das Chinoxalin nahezu vollständig aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder zweckmässiger durch Destillation mit Wasserdämpfen wird es leicht rein erhalten; im letzteren Falle krystallisirt es im Destillate in glänzend weissen, feinen Nadeln aus.

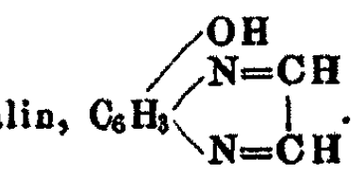
Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$		Gefunden
C	68.96	68.61 pCt.
H	5.74	5.96 »

Das Aethoxychinoxalin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem Wasser, wie auch in Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig; doch ist längeres Destilliren nothwendig, um es vollständig überzutreiben. Es schmilzt bei 81° und sublimirt bei höherer Temperatur nahezu unzersetzt. Der Geruch ist ein angenehm aromatischer, anisähnlich. Die Base löst sich in Säuren auf zu in Wasser leicht löslichen Salzen.

Die Lösung des Chinoxalins in concentrirter Schwefelsäure ist blutroth gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von Wasser verschwindet und in Gelb übergeht.

Wird die Base mit Zinn und concentrirter Salzsäure längere Zeit gekocht, so wird ein Theil derselben in harzige Producte übergeführt, während ein anderer Theil unter Zerstörung des stickstoffhaltigen Ringes in Aethoxyphenylendiamin übergeht[1]); letzteres wurde durch seine Reaction mit Phenanthrenchinon leicht nachgewiesen. Dieses Verhalten ist von einigem Interesse, indem es beweist, dass der nicht mit anderen Atomgruppen belastete Chinoxalinring ein relativ wenig beständiges Gebilde ist, viel unbeständiger z. B., als der nicht substituirte fünfgliedrige Ring der Anhydrobasen. Anscheinend sind die Spannungen im Chinoxalinringe grösser, wie diejenigen im Ringe der Anhydrobasen.

p-Oxychinoxalin,  .

Die Ueberführung des Aethoxychinoxalins in das Oxychinoxalin scheiterte an der relativ geringen Beständigkeit des Aethoxyderivates. Erhitzt man das Letztere mit concentrirter Salzsäure auf 140—150°, so erhält man das grün gefärbte, schwer lösliche Chlorhydrat eines

[1]) Vergl. auch das Verhalten des Toluchinoxalins gegen Zinn und concentrirte Salzsäure. Ann. d. Chem. 237, 327.

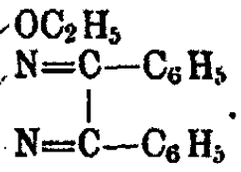
Farbstoffes, ausserdem konnten Chloräthyl und in der Lösung reichliche Mengen von Ammoniak nachgewiesen werden; Oxychinoxalin dagegen gelang es nicht aus dem Reactionsproducte zu isoliren. Das eben erwähnte gefärbte Product wurde nicht näher untersucht; es ist offenbar sehr complicirt zusammengesetzt und nur schwer krystallisirt zu erhalten. Allem Anscheine nach wird der Chinoxalinring unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen völlig zerstört, ähnlich wie bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

Die Darstellung des Oxychinoxalins ist dagegen leicht zu erreichen, wenn man das von Hähle[1]) beschriebene Oxyphenylendiamin[2]) mit Glyoxalbisulfit in essigsaurer Lösung zusammenbringt.

Das Paraoxychinoxalin bietet in seinen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit dem Paraoxychinolin; es krystallisirt aus heissem Wasser in schwach gelb gefärbten Nädelchen, welche auch nach der Sublimation einen Stich in's Gelbliche behalten. Die wässerige Lösung ist gelb gefärbt, auch die Salze mit Säuren und Alkalien lösen sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe auf. Die Löslichkeit in kaltem Wasser und Benzol ist gering, die in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether bedeutend grösser; es schmilzt bei 245°. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung; das Platinsalz krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, die in Wasser mässig leicht löslich sind. Mit Zinn und Salzsäure entsteht ein Reactionsproduct, das in gelben Krystallen erhalten wird. Mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat entstehen voluminöse Fällungen von Doppelsalzen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_5N_2O$	Gefunden
C	65.75	65.70 pCt.
H	4.11	4.37 »
N	19.17	18.90 »

p-Aethoxy-diphenylchinoxalin, C_6H_3().

Erhitzt man die Mischung der alkoholischen Lösungen von Aethoxyphenylendiamin und Benzil kurze Zeit zum Kochen, so erfolgt leicht Bildung des Chinoxalins, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol im reinen Zustande gewonnen wird. Die Ausbeute ist quantitativ.

---

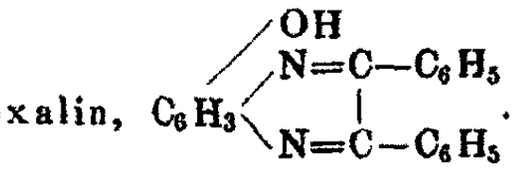
[1]) Hähle: Ueber *m*-Nitro-*p*-amidophenol. Journ. f. pr. Ch. 43, 62.

[2]) Das Nitroamidophenol wurde mit Zinkstaub und Natronlauge in wässeriger Lösung reduzirt, freilich mit geringer Ausbeute.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{22}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	80.98	80.82 pCt.
H	5.52	6.02 »

Das Aethoxy-diphenylchinoxalin krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 150° schmelzen und in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Wasser nahezu unlöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinoxalin mit tiefrother Färbung auf; es wird aus dieser Lösung durch Wasser als gelblichweisser Niederschlag gefällt. Die Gegenwart der beiden Phenylgruppen im Stickstoffringe macht den letzteren bei Weitem beständiger, wie den Ring des einfachen Aethoxychinoxalins, wenigstens bezüglich des Verhaltens gegen concentrirte Salzsäure. Es kommt hierbei offenbar die Anziehung der beiden Phenylgruppen zu den übrigen Atomen oder Atomgruppen des Systems in Betracht.

p-Oxydiphenylchinoxalin, 

Wird die vorherige Verbindung mit nicht zu wenig concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 6 bis 8 Stunden lang auf 160—180° erhitzt, so bildet sich leicht unter Abspaltung der Aethylgruppe, als Chloräthyl, das *p*-Oxydiphenylchinoxalin. Durch Auflösen des Reactionsproductes in heisser verdünnter Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das Phenol rein erhalten.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	80.54	81.02 pCt.
H	4.70	5.30 »

Das *p*-Oxydiphenylchinoxalin krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Prismen, die bei 251° schmelzen; durch Sublimation erhält man das Phenol in gelblichweissen, feinen Nädelchen. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich. Die Lösung in Natronlauge ist gesättigt gelb gefärbt. Die Substanz besitzt gleichzeitig die Eigenschaften eines Phenols und einer schwachen Base und bildet dementsprechend mit Kali- oder Natronlauge, wie auch mit Mineralsäuren wenig beständige Salze. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Phenol wie das Aethoxyderivat.

bz-Aethoxy-Naphtazin, $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\N_2C_{10}H_6\end{cases}$.

Das bz-Aethoxy-naphtazin entsteht, wenn man die auf 0° abgekühlten Auflösungen von β-Naphtochinon und Aethoxydiamin in Eisessig zusammengiesst und einige Zeit stehen lässt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt das Reactionsproduct in Form eines braunen Niederschlages aus, aus welchem sich das reine Azin nicht durch Umkrystallisiren gewinnen lässt; dagegen gelingt die Reindarstellung leicht durch vorsichtige Sublimation des Rohproductes. Wird das Sublimat aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das Naphtazin in feinen, gelblichen Nädelchen.

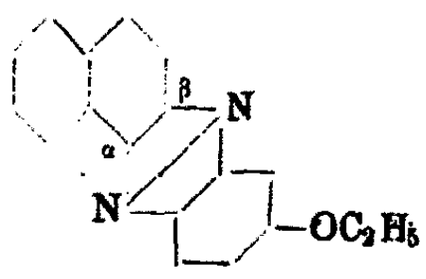
Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 186—187°. Mit concentrirter Salzsäure entsteht ein schwer lösliches gelbrothes Salz. Fügt man zu der salzsauren Lösung Zinnchlorür, so werden schwarzviolette Nädelchen eines Reductionsproductes gefällt. Die Lösung des Naphtazins in concentrirter Schwefelsäure ist im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden violettroth.

Die Analyse ergab:

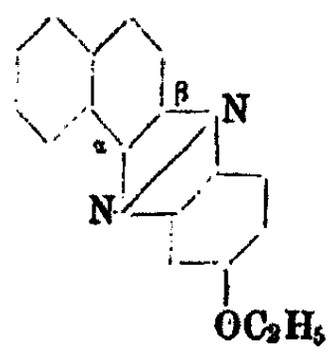
	Berechnet	Gefunden
N	10.22	10.00 pCt.

Das Aethoxynaphtazin kann in zwei structurisomeren Verbindungen vorkommen, je nachdem das zur Aethoxylgruppe in Meta- oder das in Parastellung stehende Stickstoffatom mit dem α-Kohlenstoffatom des Naphtochinons zusammentritt:

I.

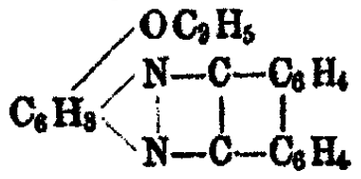


II.



Das eben beschriebene, bei 186° schmelzende Naphtazin ist wahrscheinlich das höher schmelzende Isomere, da sich in der Mutterlauge ein niedriger schmelzender Körper vorfindet, der jedoch nicht völlig rein erhalten wurde.

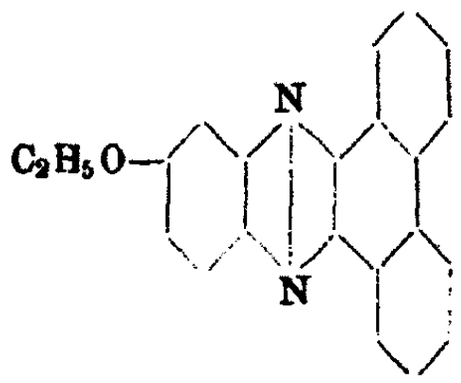
p-Aethoxy-Phenanthrazin.



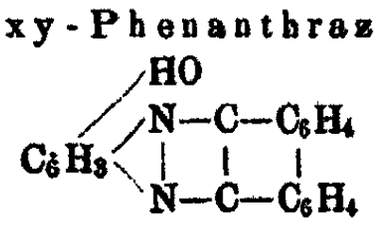
Diese Verbindung bildet sich leicht und in quantitativen Ausbeute beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung des Diamins mit einer heissen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig. Es scheidet sich alsbald das Phenanthrazin als voluminöser, bräunlich-weisser Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt wird oder in siedendem Chloroform gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol ausgefällt wird.

Ber. für $C_{22}H_{16}N_2O$		Gefunden
C	84.01	83.38 pCt.
H	5.08	5.48 »

Das reine Aethoxyphenanthrazin bildet gelblichweisse, feine Kryställchen, die bei 210° schmelzen und in Aether, Alkohol, Eisessig sehr schwer, leichter in Chloroform löslich sind; in Wasser ist es ganz unlöslich. Die schön blauviolett gefärbte Lösung des Azins in concentrirter Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Wasser in gelb über unter Abscheidung des Phenanthrazins. Mit concentrirter Salzsäure bildet es ein schwer lösliches, ziegelrothes Chlorhydrat. Nach seiner Bildungsweise hat das *p*-Aethoxyphenanthrazin folgende Constitution:



p-Oxy-Phenanthrazin.



Man erhält dieses Phenol aus Aethoxyphenanthrazin und starker Salzsäure nach dem bei dem Oxydiphenylchinoxalin angegebenen Verfahren. — Aus der alkalischen Lösung des Reactionsproductes wird das Phenol am besten mit Essigsäure gefällt. Zur Reinigung wird das gefällte Product in viel Alkohol gelöst und diese mit Lösung: Wasser versetzt, wodurch das Phenol als voluminöser, flockiger gelber

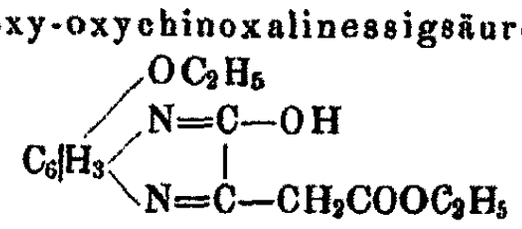
Niederschlag erhalten wird. Man kann auch das Rohproduct aus Eisessig umkrystallisiren.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

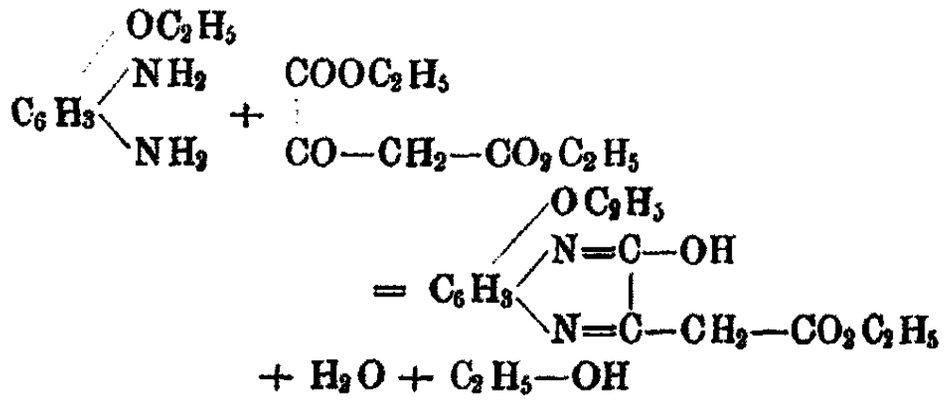
	Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	81.08	80.97 pCt.
H	4.06	4.55 »

Das reine Oxyphenanthrazin bildet schwefelgelbe, feine Nädelchen — aus Eisessig krystallisirt — die in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer löslich sind; die Löslichkeit in siedendem Eisessig ist etwas grösser. Es schmilzt über 300° und sublimirt, beinahe unzersetzt, in hellgelben feinen Kryställchen. Es ist in kochender Natronlauge mit dunkelrother Farbe löslich; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das schön orangerothe, in Wasser und kalter Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz aus. Versucht man dasselbe durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Natron zu befreien, so zerfällt es theilweise in die Componenten. Suspendirt man das Salz in viel Wasser und lässt einige Zeit stehen, so scheidet sich das reine Phenol als schwefelgelber, voluminöser Niederschlag aus; es ist dies eine Methode, die man vortheilhaft benutzen kann, um das reine *p*-Oxyphenanthrazin zu erhalten; wahrscheinlich wirkt bei dieser Zerlegung die Kohlensäure der Luft und des Wassers ein. Ebenso bildet es mit Salzsäure ein braunrothes Salz, das mit viel Wasser zerfällt. Das Oxyphenanthrazin hat Farbstoffcharakter. Wolle und Baumwolle werden beim Kochen mit einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes bei Gegenwart von Soda gelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe auf, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

bz-Aethoxy-oxychinoxalinessigsäureäthylester



Der Oxalessigester, dessen Untersuchung in seinem Verhalten gegen *o*-Diamine uns Hr. W. Wislicenus gütigst überlassen hat, reagirt in normaler Weise, wie eine *α*-Ketonsäure, mit Aethoxyphenylendiamin, im Sinne folgender Gleichung:

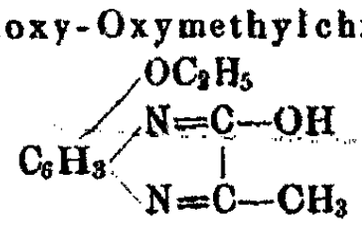


Die Condensation erfolgt am besten in verdünnter essigsaurer Lösung beim gelinden Erwärmen; durch Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Productes aus mässig verdünntem Alkohol wird das Chinoxalin rein gewonnen.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
N	10.14	10.02 pCt.

Das Chinoxalin bildet aus Alkohol krystallisirt, feine, schön gelbe Nadeln, die bei 186° schmelzen; es ist in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung des Chinoxalins in Natronlauge ist farblos; diejenige in concentrirter Schwefelsäure schwach gelbroth.

bz-Aethoxy-Oxymethylchinoxalin

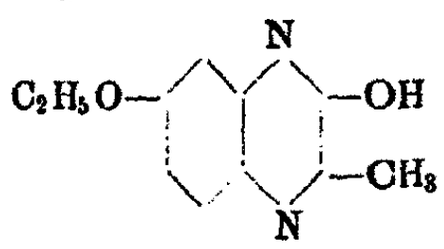


Wird die vorhergehende Verbindung mit etwas mehr als 2 Aequivalenten wässeriger Natronlauge einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet das Reactionsproduct auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine weisse Krystallmasse aus, die durch Krysallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen erhalten wird. Wie aus der Analyse zu ersehen ist, liegt in dieser Substanz nicht die freie Carbonsäure, sondern das *bz*-Aethoxy-Oxymethylchinoxalin vor.

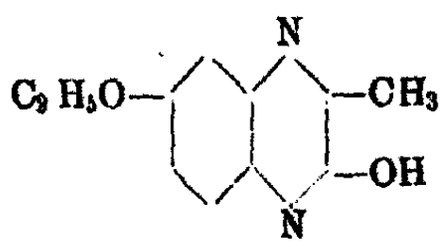
Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
N	13.72	13.52 pCt.

Es findet somit bei der Einwirkung von Natronlauge auf den Ester gleichzeitig Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure statt; die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein.

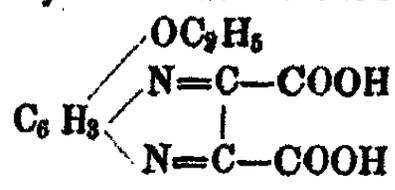
Dieses Chinoxalin ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in kochendem Wasser wenig in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich; Schmp. 224°. Es hat die Eigenschaften einer schwachen Base und einer schwachen Säure. In Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonat, löst es sich farblos auf, in starker Salzsäure und Schwefelsäure ist es mit gelbrother Färbung löslich. Diese Verbindung, sowie die vorhergehende kann in zwei structurisomeren Formen entstehen; wahrscheinlich sind die von uns dargestellten Präparate zusammenkrystallisirende Gemenge der beiden Isomeren.



und



p-Aethoxychinoxalindicarbonsäure

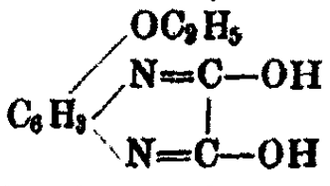


Dioxyweinsaures Natrium condensirt sich mit Aethoxyphenylendiamin leicht unter den in früheren Arbeiten angegebenen Bedingungen; beim Ansäuern des Reactionsproductes mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die Dicarbonsäure nach längerem Stehen in spiessigen Krystallen aus, die aus Wasser umkrystallisirt werden.

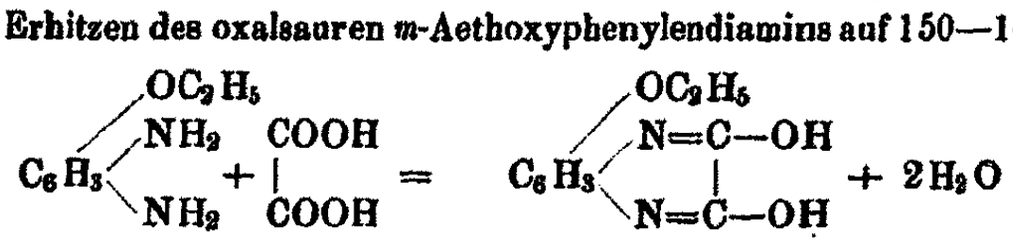
Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_5$		Gefunden
C	54.98	55.54 pCt.
H	3.81	4.25 »

Die Säure ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leichtlöslich, in Aether weniger leicht löslich; sie schmilzt bei 186° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und wird von concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe gelöst, welche durch Wasserzusatz verschwindet und in Gelb übergeht.

p-Aethoxydioxychinoxalin



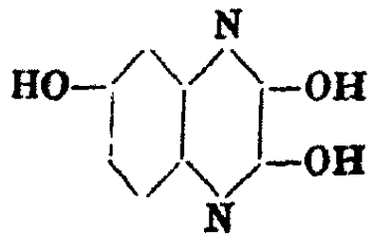
Diese Verbindung, die schon in der zu Anfang dieser Abhandlung angeführten Arbeit kurz von uns beschrieben worden ist, bildet sich beim Erhitzen des oxalsauren *m*-Aethoxyphenylendiamins auf 150—160°:



oder auch beim Zusammenschmelzen des Diamins mit überschüssiger Oxalsäure bei 160°.

Sie bildet feine, farblose Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind und über 300° schmelzen.

p-Oxydioxychinoxalin, Trioxychinoxalin.



Das Trioxychinoxalin entsteht beim Erhitzen der eben beschriebenen Verbindung mit concentrirter Salzsäure auf 180°. Das

Product wird in Natronlauge gelöst, die alkalische Lösung mit Thierkohle behandelt und das Trioxychinoxalin mit Essigsäure ausgefällt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	53.93	53.9 pCt.
H	3.38	3.60 »
N	15.73	15.50 »

Die Verbindung bildet kaum gefärbte mikroskopische Nädelchen welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind; die alkalische Lösung ist schwach gelb gefärbt; in concentrirter Schwefelsäure ist der Körper mit gelbgrüner Farbe löslich; beim Erhitzen sublimirt er unter theilweiser Zersetzung.

p-Aethoxypiazthiol, $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\ N_2S\end{cases}$

Diese Verbindung entsteht leicht aus dem Aethoxyphenylendiamin und Natriumbisulfit bei 180°. Das Rohproduct wird am besten der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei längeres Destilliren erforderlich ist, da das Piazthiol ziemlich schwer übergeht. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln von intensiv anisartigem Gesuche und schmilzt bei 76—77°; es ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit concentrirten Mineralsäuren entstehen gelb gefärbte Salze, die durch Wasser zerlegt werden. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Schwefelwasserstoff abgespalten und Aethoxyphenylendiamin gebildet. Das *p*-Aethoxypiazthiol verhält sich in seinen physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit, Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, Geruch, und auch gegen Zinn und Salzsäure, dem *p*-Aethoxychinoxalin ausserordentlich ähnlich.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
N.	15.55	15.15 pCt.

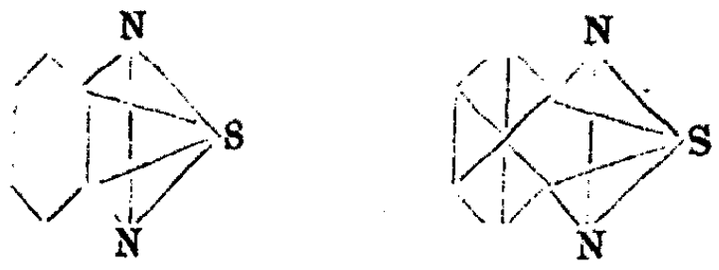
p-Oxypiazthiol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\ N_2S\end{cases}$.

Entsteht beim Erhitzen der eben beschriebenen Verbindung mit starker Salzsäure auf 170°; die Ausbeute ist keine quantitative, vielmehr werden in Wasser sehr schwer lösliche, nicht näher untersuchte Nebenproducte gebildet, von denen sich das Oxypiazthiol durch Auskochen mit Wasser trennen lässt. Es bildet farblose bis schwach gelb gefärbte Blättchen, die sich in heissem Wasser mit gelblicher Farbe auflösen; in Alkohol und Aether ist die Verbindung leicht löslich.

Concentrirte Mineralsäuren lösen das Oxypiazthiol unter Bildung gelb gefärbter Salze, die durch Zusatz von Wasser zerlegt werden. Mit Zinn und Salzsäure wird Schwefelwasserstoff abgespalten, wie aus allen Piazthiolen, und es hinterbleibt vermuthlich Oxyphenylendiamin. Das Oxypiazthiol schmilzt bei 157—158°.

	Berechnet	Gefunden
N	18.42	18.19 pCt.

Nachschrift (von O. Hinsberg). Die zuletzt beschriebenen Versuche zeigen, dass das Aethyl-Oxypiazthiol gegen concentrirte Salzsäure bei 150° beständiger ist, wie das Aethyl-Oxychinoxalin, eine gewiss auffallende Thatsache. Ich habe schon bei einer früheren Gelegenheit[1]) auf die Bedeutung aufmerksam gemacht, welche diese Beständigkeit des Piazthiols resp. Piaselenolringes bezüglich der Theorie der geschlossenen Ringe hat. Da die Anziehung zwischen Schwefel resp. Selenatom und den beiden benachbarten Stickstoffatomen nur sehr gering ist, müssen andere Anziehungskräfte, in diesem Falle zwischen dem Schwefel oder Selenatom und den Kohlenstoffatomen des Ringes vorhanden sein. Am einfachsten genügt man dieser Forderung durch die Annahme von inneren Bindungen im Piazthiolring resp. Piaselenolring, wie dies durch eine der beiden folgenden Schemata ausgedrückt wird:



Ich halte die an oben citirter Stelle ausgesprochene Anschauung auch heute noch für die einfachste und wahrscheinlichste Erklärung der vorliegenden Thatsachen.

Bei der Verallgemeinerung meiner theoretischen Ansichten hielt ich es damals für nöthig, dieselben der Theorie der potentiellen Valenz von Bamberger entgegenzustellen. Herr Bamberger hat mir vor einiger Zeit geantwortet, dass ich seine Theorie missverstanden habe. Da Bamberger bisher nicht versucht hat, die Möglichkeit derartiger Missverständnisse auszuschliessen[2]), vielmehr zugiebt, dass

[1]) Ann. Chem. Pharm. 260, 51.

[2]) Bamberger, diesese Berichte XXIV, 2055: »Dass dem Begriff der potentiellen Valenz keine klare physikalische Vorstellung zu Grunde liegt, scheint mir kein Hinderniss zu sein, welches ihrer Einführung im Wege steht. Sie hat zunächst ihre Aufgabe erfüllt, wenn sie der Annahme zum Ausdruck verhilft, dass neben dem gewöhnlichen Valenzzustand, wie er in der aliphatischen Reihe existirt, noch ein zweiter auftritt.«

Dies ist die letzte Empfehlung der potentiellen Valenz durch Herrn Bamberger.

seinen Ausführungen klare, physikalische Vorstellungen nicht zu Grunde liegen, glaube ich vorläufig keine Veranlassung zu haben, auf die Theorie der potentiellen Valenz nochmals einzugehen.

Freiburg im Brsg.
Laboratorium des Prof. E. Baumann.

76. E. Feith: Berichtigung über Mesitylencarbonsäureester.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Vor kurzem beschrieb ich[1]) den Methylester der in der Ueberschrift genannten Säure als Blättchen vom Schmelzpunkt 139—140°. Diese Angabe beruht auf einer Verwechslung. Der Ester, aus dem Silbersalze und Jodmethyl erhalten, ist ein Oel, welches bei 242—244° (corr.) siedet.

Neustadt a. d. Hardt, Januar 1892.

77. P. Bruck: Berichtigung.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Bei meiner letzten Publication über die Jodadditionsproducte der Acetylendicarbonsäure und der Propargylsäure[1]) habe ich zu meinem Bedauern übersehen, dass das Propargylsäuredijodid bereits von den Herren B. Homolka und F. Stolz[2]) dargestellt worden ist und daher den genannten Herren die Priorität für die Auffindung dieser Verbindung gebührt.

78. Victor Meyer: Antwort auf eine irrthümliche Kritik.

(Eingegangen am 8. Februar.)

In einer sehr interessanten Abhandlung über die Nitrirung von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe schreibt Herr Konowaloff[1]) u. A.: »Die normalen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe können durch Einwirkung schwacher Salpetersäure nitrirt werden — entgegen den Angaben von V. Meyer und Locher, Liebig's Annalen 180, 140.« — Diese Bemerkung hat mich nicht wenig überrascht. Ich habe niemals

[1]) Diese Berichte XXIV, 3544.
[1]) Diese Berichte XXIV, 4118.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2284.
[1]) Compt. rend. 114, 27.

über die Einwirkung von Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe Untersuchungen angestellt und an der von Konowaloff citirten Stelle in Liebig's Annalen findet sich kein Wort über diesen Gegenstand. Die Bemerkung Konowaloff's beruht daher, soweit sie Locher und mich angeht, auf einem vollkommenen Irrthum des Herrn Verfassers.

Berichtigung:

Jahrg. XXV, No. 2, S. 198, Z. 19 v. o. lies: »aus 4 verschiedenen« statt »aus 6 verschiedenen«.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Februar 1892, 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.



Hermann Kopp.

Sitzung vom 22. Februar 1892.

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

Der Vorsitzende giebt schmerzerfüllt der Versammlung Kunde von einem neuen schweren Verluste.

»Nachdem die hiesigen Fachgenossen«, sagt er, »vor nunmehr nahezu einem Vierteljahrhundert zur Begründung einer Deutschen Chemischen Gesellschaft zusammengetreten waren, glaubten sie für das Gedeihen ihrer Schöpfung die sicherste Bürgschaft zu gewinnen, indem sie an die Koryphäen unserer Wissenschaft die Bitte richteten, dem jungen Vereine als Ehrenmitglieder anzugehören. Diese Bitte ist damals in dankenswerther Weise ausnahmslos gewährt worden, und die heutige Blüthe unserer Gesellschaft ist, nicht zum geringsten Theile, dem lebhaften Interesse zu danken, welches jene ausgezeichneten Männer unseren Bestrebungen von Anbeginn geschenkt haben. Aber wie hat sich unter der Herrschaft unerbittlicher Naturgesetze der Kreis dieser edlen Gönner bereits gelichtet! Von den Wenigen aus jener Zeit, welche wir bisher glücklich waren, noch unter den Lebenden zu wissen, ist wieder Einer geschieden, welcher seine lebhafte Theilnahme für unsere Gesellschaft bis zum letzten Athemzuge bekundet hat.

Morgen früh werden die Freunde und Fachgenossen unser langjähriges Ehrenmitglied, den früheren Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft

Hrn. HERMANN KOPP

in Heidelberg zur letzten Ruhestätte geleiten. Der Vorstand hat Hrn. Victor Meyer gebeten, im Namen der Gesellschaft einen Gedächtnisskranz auf dem Sarge des Verewigten niederzulegen.

Die Todesnachricht ist uns nicht unerwartet gekommen. Schon seit Monaten wussten wir, dass Hermann Kopp an unheilbarer Krankheit darniederlag. Als ich meinen Freund im vorigen Herbst in Heidelberg besuchte, beschlich mich tiefe Wehmuth bei seinem Anblick. Wie hatte sich das heiterblickende, wohlwollenstrahlende, und so oft in froher Laune aufblitzende Angesicht verändert, welche tiefe Furchen hatte die Pflugschaar des Schmerzes in dasselbe eingegraben! Und doch, wenn in freien Augenblicken der alte, geistreiche Humor in ihm aufsprudelte, oder wenn plötzlich in dem Gedächtnisse des eben noch kummervoll Aufseufzenden die Erinnerung an ein ergötzliches Erlebniss auftauchte, und diese Erinnerung sofort in heiteren Worten Ausdruck fand, der Klage fast die Spitze abbrechend, — wem hätte sich dann nicht wieder ein Strahl der Hoffnung in die Seele gesenkt, die zähe Natur des Mannes werde schliesslich den Sieg davontragen und dieses so kostbare Leben der Wissenschaft und den Freunden noch auf Jahre erhalten bleiben? Ihm selber aber war schon damals die Hoffnung geschwunden. Gleichwohl hatte sich eine ruhige schmerzlose Periode eingestellt, und es war uns noch eine Stunde ungetrübter Zwiesprache vergönnt. Kopp's Gedanken bewegten sich zunächst fast ausschliesslich in der Vergangenheit. Jugendgenossen und Freunde aus späterer Zeit, Viele schon vor Jahren, Manche noch jüngst erst vorangegangen, Einer nach dem Andern, zogen an seinem rückschauenden Geiste vorüber. Aber auch der wenigen noch Lebenden gedachte er mit einer Innigkeit, welche der Frost des Alters und der Stachel der Krankheit nicht gemindert hatten, Einzelne beim Namen nennend und mehrfach der Erinnerung gemeinsamer Erlebnisse Worte leihend. Plötzlich brach er ab, es war, als ob seine Kraft erschöpft sei; und doch hatte er beim Abschied wieder, wie so oft in guten Tagen, noch ein glückliches Citat auf den Lippen. Es waren die Schlussworte des bekannten Polenliedes:

»Der Herr im Himmel schenk ein gnädig End'
Uns letzten Zehn vom vierten Regiment.«

Und nun folgen traurige Wintermonate. Wohl scheint zeitweise eine Erleichterung einzutreten, allein die Kräfte schwinden mehr und mehr. Es sind zumal beängstigende Anfälle von Athemnoth, welche den Kranken quälen, und

denen die Kunst des Arztes und die aufopfernde Pflege der Gattin rathlos gegenüberstehen. Kein Mittel bleibt unversucht. Einer der Freunde hat ihm eine Bombe comprimirten Sauerstoffs gesendet, wie er von vorzüglicher Güte und mit den nöthigen Inhalationsvorrichtungen in den Werkstätten von Dr. Elkan dargestellt wird. Kopp schreibt seinem Freunde: »Seit Ankunft der Bombe, inhalire ich Sauerstoff täglich mehrmals, insbesondere bei den Anfällen und glaube, dass dieselben dadurch gemildert werden, aber« fügt der gewissenhafte und scharfe Beobachter hinzu, »ich finde es nicht leicht, ein auf objectiver Wahrnehmung begründetes Urtheil abzugeben. Jedenfalls wirkt das Inhaliren bei Anfällen beruhigend auf mich und insoweit günstig.« Diese günstig scheinende Wirkung ist aber leider nur eine vorübergehende gewesen, wenigstens wird die Sendung einer zweiten Sauerstoffbombe dankend abgelehnt.

Was der Zustand des Leidenden nachgerade geworden ist, erhellt leider nur zu deutlich aus dem tiefergreifenden Inhalte einer bei der Jahreswende an mich gerichteten Karte: »Aus treuem Herzen spreche ich für mich und die Meinigen Dir und allen Deinen Lieben unsere besten Wünsche für das kommende Jahr aus. Es wird nach menschlichem Ermessen das letzte Mal sein, dass ich es thue; denn der Jammer wird mir hoffentlich erspart bleiben, dass es mir noch einmal mehr zufalle. Wie elend ich bin, ist nicht zu sagen. Grausam schleichen die Stunden hin, ohne dass mir Hoffnung auch nur auf vorübergehende Besserung gelassen ist. Für meine arme Frau wünsche ich, wie für mich, dass wir über diese hoffnungslose Zeit hinaus seien.«

Es sind die letzten, noch immer mit fester Hand geschriebenen Zeilen, die mein Freund an mich gerichtet hat; sie bilden den Schluss eines Briefwechsels, welcher sich über nahezu ein halbes Jahrhundert erstreckt hat.

Von da ab lauten die Nachrichten aus Heidelberg immer trostloser und trostloser, und mehr als einmal kommen den Freunden die Worte des griechischen Tragikers in den Sinn:

»O Tod, Du Heilgott, lass uns nicht vergeblich flehen,
Denn Du allein bist Arzt für unheilbares Leid
Und an den Todten rührt kein Schmerz der Erde mehr.«

Am letzten Sonnabend endlich hat die Stunde der Erlösung geschlagen.

Mit Hermann Kopp ist ein Gelehrter von durchdringendem Scharfsinn, von seltener Beobachtungsgabe, von einem, man darf wohl sagen, fabelhaften Wissen und von einer Schaffenskraft und Schaffensfreude aus dem Leben geschieden, wie sie sich selten in einer Persönlichkeit vereinigt finden. Sie erwarten nicht von mir, dass ich schon heute den Versuch mache, das Bild des Lebens und der Lebensarbeit des von der Natur so reich ausgestatteten Forschers in mehr als den dürftigsten Umrissen vor Ihnen zu entrollen.

Hermann Kopp war am 30. October 1817 geboren. Sein Vater Heinrich Kopp war ein ausgezeichneter Arzt, dessen Rath und Hülfe von weitesten Kreisen in Anspruch genommen wurde. Seine Liebe für die Naturwissenschaften — er beschäftigte sich zumal mit den beschreibenden und war Besitzer einer berühmten mineralogischen Sammlung — übertrug sich in vollem Umfange auf den Sohn. Das frühzeitige Bekanntwerden des Knaben mit den Naturwissenschaften, welches er dem Vater verdankte, hat indessen den classischen Studien desselben auf dem Gymnasium zu Hanau keinen Abbruch gethan. Mit einer Kenntniss des Lateinischen und Griechischen ausgerüstet, welche ihn ohne Weiteres befähigt hätten, sich der Philologie zu widmen, bezog er achtzehnjährig die Universität Heidelberg, wo er sich aber sofort unter dem Einflusse von Leopold Gmelin und vielleicht auch von Wilhelm Munck für das Studium von Chemie und Physik entschied. Er wusste lange nicht, ob ihn die eine oder die andere der beiden Wissenschaften mehr anzog, und diese Unentschiedenheit ist bestimmend für seine wissenschaftliche Thätigkeit geworden, welche sich stets auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik bewegt hat. Von Heidelberg ging Kopp nach der Universität Marburg, wo der Einundzwanzigjährige am 31. October 1838 auf eine der philosophischen Facultät eingereichte Inaugural-Dissertation *De oxydorum densitatis calculo reperiendae modo* zum Doctor promovirt wurde. Diese Doctordissertation ist aber keineswegs die Schrift, durch welche sich Kopp in die Literatur eingeführt hat. Schon ein Jahr früher hatte der Studiosus Hermann Kopp ein Differential-

barometer construirt, welches im Jahrgang 1837 von Poggendorff's Annalen beschrieben ist.

Kopp siedelte schon bald nach seiner Doctorpromotion von Marburg nach Giessen über, wo sich damals bereits unter Liebig's Auspicien ein reiches chemisches Leben entfaltet hatte. Liebig's scharfem Blicke konnte die ungewöhnliche Begabung des jungen Mannes nicht entgehen, und schon bald nach seinem Eintritt in das Giessener Laboratorium sehen wir zwischen Lehrer und Schüler ein freundschaftliches Verhältniss sich entwickeln, welches mit jedem Jahre sich inniger gestaltete und begreiflich auch ungemindert erhalten blieb, nachdem der ununterbrochene persönliche Verkehr zwischen beiden Männern längst aufgehört hatte. Dass sich als Dritter an diesem Freundschaftsbund auch bald schon Liebig's langjähriger Arbeitsgenosse Wöhler betheiligte, nimmt uns nicht Wunder. Vor nicht langer Zeit ist der Briefwechsel zwischen Liebig und Wöhler veröffentlicht worden, und der Leser freut sich, wie sich die freundschaftliche Hochachtung für Kopp, ebenso wie die Bewunderung seiner Arbeiten und die Zuversicht, mit welcher Beide in der Wissenschaft sowohl als im Leben auf seine erprobte Erfahrung bauten, wie ein rother Faden durch diese Briefe hindurchzieht. Aber noch andere Freundschaftsverhältnisse stammen aus jener Zeit. Das Giessener Laboratorium übte damals seine Anziehungskraft auf die strebsamen jungen Chemiker aller Nationen, und es hatte sich eine nicht geringe Anzahl von ausgezeichneten Lehrern und Lernenden an der kleinen hessischen Universität zusammengefunden. Viele der mit Kopp gleichzeitig wirkenden Lehrer, wie Heinrich Buff, Friedrich Zamminer, Johann Müller, Carl Ettling, Heinrich Will sind ihrem Freunde und Mitarbeiter in den Tod vorangegangen; aber Dank einem gütigen Geschick wandeln doch nicht Wenige aus jener Zeit, wie Adolf von Bardeleben, Moritz Carriere, Remigius Fresenius, Friedrich Knapp und, *last not least*, Carl Vogt auch heute noch unter den Lebenden; sie Alle sind mit uns in Trauer um den dahingeschiedenen Jugendgenossen vereinigt. Wie viele Namen aber müsste ich nennen, wollte ich all' der Lernenden, all' der Freunde gedenken, welche sich glücklich schätzten, mit dem jungen Gelehrten, dessen grosse Zukunft Keiner bezweifelte, in persönlichen Verkehr

zu treten. Hier können nur einige wenige der damals angeknüpften Beziehungen angedeutet werden, aus denen sich später dauernde Freundschaftsverhältnisse entfaltet haben. Viele von denen, welche Kopp später zu seinen besten Freunden zählen durfte, wie Joseph Redtenbacher, Franz Varrentrapp, Constantin Zwenger, Hermann von Fehling, Adolf Strecker, Adolf Wurtz, John Blyth, Henry Bence Jones sind bereits lange geschieden. Nicht ganz Wenige aber von Kopp's Giessener Zeitgenossen, wie Maximilian von Pettenkofer, Carl Jobst, Ludwig von Babo, Theodor Poleck, Moritz Traube, A. Ricker, Charles de Marignac, Alexander Williamson, Sir Lyon Playfair, John Lloyd Bullock, Eben Norton Horsford freuen wir uns, auch heute noch in voller Rüstigkeit unter den Lebenden zu wissen.

Der Einfluss, welchen das Giessener Laboratorium auf Kopp's wissenschaftliche Thätigkeit übte, giebt sich in einer bald nach seinem Eintritt in dasselbe veröffentlichten Arbeit zu erkennen. Sie betrifft die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylmercaptan gebildete Säure, welche wir heute Aethansulfonsäure nennen. Es ist fast die einzige rein chemische Arbeit, welche unser Freund ausgeführt hat, denn schon nach kurzer Frist begegnen wir ihm wieder auf dem langgestreckten Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie, auf welchem er auch, nachdem er sich im Jahre 1841 als Privatdocent habilitirt hatte, die Themata für seine Vorlesungen sucht.

Er las abwechselnd theoretische Chemie, Krystallographie, Meteorologie und physische Geographie, denen sich schon bald die Vorlesung über Geschichte der Chemie zugesellte. Schon nach kurzer Frist war Kopp's vielgestaltete Lehrthätigkeit von allen Seiten anerkannt; auch wurde er schon im Jahre 1843, also nur zwei Jahre nach seiner Habilitation, zum ausserordentlichen Professor an der Universität ernannt. Wir sind bei einer der schönsten Lebensperioden unseres Freundes angelangt. Inmitten einer wissenschaftlichen Thätigkeit, die sich von Jahr zu Jahr vertiefte und erweiterte, umgeben von einem Kreise aufrichtiger Freunde und begeisterter Schüler, an der Seite einer liebenswürdigen Gattin,

welcher er den Segen einer beglückenden Häuslichkeit dankte, hatte er sich in jungen Jahren bereits eine Stellung errungen, um welche ihn Viele beneideten.

Aber schon drohte den liebgewonnenen Verhältnissen eine durchgreifende Umgestaltung. Im Herbst 1852 folgte Liebig dem Rufe nach München. Seine Uebersiedlung nach der Isarstadt brachte Kopp und gleichzeitig seinem Freunde Will — Beide waren bislang noch ausserordentliche Professoren gewesen — das Ordinariat. Mit der Leitung des Laboratoriums wurden Beide gemeinschaftlich betraut, eine Ordnung der Dinge, welche indessen den Interessen des Instituts nicht zu entsprechen schien, weshalb Kopp schon nach Jahresfrist von der Leitung zurücktrat, indem er seinen Freund Will zum alleinigen Director vorschlug, sich selber mit der Professur für theoretische Chemie begnügend.

Wieder ist ein Jahrzehend entrollt, und in den Lebensverhältnissen unseres Freundes hat sich eine neue nachhaltige Wandlung vollzogen. Im Sommer 1863 war von der Ruperto-Carolina ein Ruf an Kopp ergangen und schon im Herbst desselben Jahres finden wir ihn in Heidelberg, wohin sich mittlerweile der Schwerpunkt der chemischen und physikalischen Studien in unserem Vaterlande verlegt hatte. Weit über ein Vierteljahrhundert hat er dort eine unvergessliche Lehrthätigkeit geübt. An Versuchen, seine erprobte vielseitige Kraft für andere Universitäten zu gewinnen, hat es nicht gefehlt. Dreimal hat Kopp die Einladung nach Berlin zu kommen, hartnäckig zurückgewiesen. Zweimal ist ihm ein officieller Ruf geworden. Noch einmal später waren günstige Umstände den Wünschen seiner Freunde zu Hülfe gekommen, so dass es Kopp nur ein Wort gekostet hätte und — noch nicht dagewesener Fall — die Berufung würde zum dritten Male erfolgt sein. Auch von Leipzig hat er eine dringende Einladung erhalten. Allein Kopp konnte sich nicht entschliessen, den ihm liebgewordenen Wirkungskreis an den Ufern des Neckars zu verlassen. Hatten doch auch die dort vereinten chemisch-physikalischen Lehrkräfte durch seine vielseitige Thätigkeit die glücklichste Ergänzung gefunden. Ueberdies würde es ihm schwer geworden sein, aus einem Vereine von Freunden auszuscheiden, in welchem sich Männer wie

Bunsen, Helmholtz, Gustav Kirchhoff, Kuno Fischer, Renaud, Quincke, Königsberger, Fuchs, Zeller, Wattenbach, zusammengefunden hatten. »Schon Bunsen allein,« pflegte Kopp zu sagen, »hält mich in Heidelberg fest.«

Unsere Gesellschaft zählt so viele ausgezeichnete Mitglieder, welche auf dem Arbeitsfelde des Dahingeschiedenen thätig sind, dass wir uns der zuversichtlichen Hoffnung hingeben, es werde der berufene Arbeitsgenosse nicht fehlen, die auf diesem Felde erzielten Ernten in den »Berichten« eingehend zu schildern. Ich darf mich daher am heutigen Abende darauf beschränken, Kopp's wichtigere Arbeiten im Fluge anzudeuten.

Für eine grosse Reihe der Forschungen Kopp's ist der Ausgangspunkt eigentlich schon in der bereits angeführten Doctordissertation gegeben. Es handelt sich um die Frage: In welchem Abhängigkeitsverhältnisse stehen die physikalischen Eigenschaften einer chemischen Verbindung zu der Natur ihrer Bestandtheile und zu den Gewichtsverhältnissen, in denen dieselben vereinigt sind? Sehr bestimmt finden wir diese Frage betont in der grundlegenden Untersuchung: »Ueber die Vorausbestimmung des specifischen Gewichtes einiger Klassen chemischer Verbindungen«, welche alsbald die Eigenart des jungen Gelehrten kennzeichnet, indem sie der Forschung ein neues Gebiet erschliesst. Wir stehen in der That auf der Schwelle der physikalischen Chemie, welche heute den Vordergrund der wissenschaftlichen Interessen einnimmt.

Im Anschlusse an die Arbeit über die Vorausbestimmung des specifischen Gewichtes werden nun auch die Räume, welche die den Symbolen der Elemente und den Formeln der Verbindungen entsprechenden Gewichtsmengen erfüllen, in den Kreis der Betrachtung gezogen, und die Schlagworte specifisches Volum, Atomvolum, Molecularvolum klingen nach einander in unsere Ohren. Diese Studien gewinnen alsbald eine nicht geahnte Bedeutung, als sie, auf grössere Reihen von flüssigen organischen Verbindungen ausgedehnt, unzweifelhaft erkennen lassen, dass einer gleichen Differenz in der Zusammensetzung auch eine gleiche Differenz der specifischen Volume entspricht.

Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen hatte sich Kopp bald überzeugt, dass die hier obwaltenden Gesetzmässigkeiten nur dann klar zu Tage treten, wenn die specifischen Volume bei correspondirenden Temperaturen, d. h. bei solchen verglichen werden, bei welchen die Dämpfe der verglichenen Flüssigkeiten eine gleiche Spannung ausüben. In den zahlreichen Siedepunktsbestimmungen, welche zur Beschaffung weiteren Materials für den Ausbau der erschlossenen Erkenntniss ausgeführt wurden, war der Uebergang zu einer neuen Reihe von Forschungen gegeben, mit denen der Name Hermann Kopp für alle Zeiten untrennbar verbunden bleiben wird. Es wäre in der That seltsam gewesen, wenn sich der scharfsinnige Forscher damit begnügt hätte, ausschliesslich die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und specifischem Volum zu verfolgen. Längst hatte er erkannt, dass auch die Siedepunkte der chemischen Verbindungen von der Zusammensetzung derselben abhängig sind. Es ergab sich, dass bei Reihen gleichartig constituirter Verbindungen der Zuwachs einer Atomgruppe CH_2 eine Siedepunktserhöhung von beiläufig 19° bedingt. Die bekannte Kopp'sche Siedepunktsregel war gefunden. In einer Versammlung von Chemikern brauche ich nicht darauf hinzuweisen, wie oft diese Regel dem Forscher, zumal auf dem Gebiete der organischen Chemie, willkommene Führerin gewesen ist; bemerkt zu werden aber verdient, dass den vielen Arbeiten über Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt, welche seitdem erschienen sind, Kopp's fruchtbringende Erkenntniss jeder Zeit zu Grunde gelegen hat.

In engem Zusammenhange mit den Forschungen, welche zur Auffindung der Siedepunktsregelmässigkeiten führten, stehen Kopp's umfangreiche Arbeiten über die specifische Wärme der Körper, sowie über die Volumveränderungen, welche sie beim Erwärmen und beim Schmelzen erleiden. Diese Untersuchungen geben uns von neuem Gelegenheit, nicht nur die Ausdauer und Geschicklichkeit zu bewundern, welche bei Anstellung einer Reihe von nach Hunderten zählenden Versuchen zu Tage treten, sondern auch die Vorsicht und Sicherheit, mit welcher die Ergebnisse dieser Versuche interpretirt werden. Auch die Beziehungen, welche zwischen Krystallform und specifischem Volum obwalten, sind mehrfach Gegenstand von Kopp's Untersuchungen gewesen. Er behandelte diese Frage in der That schon in der Schrift, mit welcher er sich

als Privatdocent habilitirte, indem er zeigte, dass isomorphe Körper — in vielen Fällen wenigstens — gleiche specifische Volume besitzen, dass ihren Moleculen mithin nicht nur gleiche Form, was Mitscherlich bereits erkannt hatte, sondern auch gleiche Grösse zukommt.

Noch darf schliesslich darauf hingewiesen werden, welches Verdienst sich Kopp um die Aufklärung der so lange räthselhaft gebliebenen sogenannten anomalen Dampfdichten erworben hat. War er doch einer der Ersten, welcher auf Sainte-Claire Deville's Beobachtungen über die Spaltung mancher Verbindungen unter dem Einflusse hoher Temperaturen fussend, überzeugend darlegte, dass der Schlüssel zum Verständniss der anomalen Gasvolumgewichte in den Dissociationserscheinungen gegeben ist.

Wohl durfte der Vorstand unserer Gesellschaft in einem Festgrusse, welchen er dem Verewigten gelegentlich seines fünfzigjährigen Doctorjubiläums darbrachte, von seinen Arbeiten sagen:

»Alle diese Forschungen, wie verschieden und wie mannichfaltig die Fragen sind, welche sie behandeln, stehen gleichwohl miteinander im engsten Zusammenhange, sie sind Glieder eines grossen Ganzen, welches in allen seinen Theilen dieselbe zähe Ausdauer, dieselbe Schärfe der Beobachtung und dieselbe nüchterne Wahrheitsliebe seines Urhebers bekundet. Gerade in dieser Beziehung auch haben diese Arbeiten auf die Entwickelung der Chemie und zumal der physikalischen Chemie einen durchschlagenden Einfluss geübt, indem sie den jüngeren Forschern Vorbilder für den Anbau des Grenzgebietes zwischen Chemie und Physik gewesen sind«.

Allein die lange Reihe von Untersuchungen auf diesem Grenzgebiete, theilweise experimentalen, theilweise speculativen Inhalts, welche im Vorstehenden flüchtig angedeutet sind, bildet nur einen Theil der Lebensarbeit unseres dahingeschiedenen Freundes. Kopp ist nicht nur ein ausgezeichneter Chemiker und hervorragender Physiker, sondern auch ein Historiker ersten Ranges gewesen. Es lässt sich nicht verkennen, dass ihn die gründlichen klassischen Studien, die er bereits auf dem Gymnasium gemacht hatte, verbunden mit der später erworbenen umfangreichen Kenntniss der Sprachen und Literatur der Neuzeit, für die

Forschung auch auf historischem Gebiete ganz eigentlich vorbereitet hatten. Gleichwohl war die ganze wissenschaftliche Welt erstaunt, als Kopp 1843 schon wenige Jahre nach seiner Habilitation in Giessen, noch vollauf beschäftigt mit den Vorbereitungen für seine zahlreichen Vorlesungen und inmitten einer nicht unerheblichen experimentalen Thätigkeit mit dem ersten Bande einer auf breitester Grundlage angelegten »Geschichte der Chemie« auftrat, deren vierter und letzter Band im Jahre 1847 zur Vollendung gelangte. Mit der Veröffentlichung dieses klassischen Werkes war Kopp — damals noch nicht dreissig Jahre alt — mit einem Schlage ein berühmter Mann geworden. Von den Zeitgenossen wurde einstimmig anerkannt, dass hier eine Leistung vorlag, wie sie, was Gründlichkeit der Quellenforschung sowie Sichtung und Ordnung des von dieser Forschung gelieferten Materials anlangt, die Literatur keines anderen Volkes aufzuweisen hat. Und auch heute noch, nach nahezu einem halben Jahrhundert, giebt es kein Geschichtswerk über Chemie, welches sich auch nur entfernt mit dem Kopp'schen Buche vergleichen liesse. Eine ganze Reihe zum Theil dankenswerther Arbeiten, welche diese Geschichte zum Gegenstande haben, ist seitdem, in Deutschland sowohl wie in Frankreich, veröffentlicht worden, allein man erkennt unschwer, dass sich alle auf der Grundlage des grossen Werkes unseres verewigten Freundes aufbauen. Schon seit Jahrzehenden ist Kopp's Geschichte nicht mehr im Handel zu haben, und auch in antiquarischen Katalogen findet man das äusserst selten gewordene Buch kaum mehr angezeigt. »Warum,« fragen wir, »hat sich Kopp niemals zu einer neuen Auflage entschlossen?« Hier stehen wir wieder einem der Fälle gegenüber, in welchen, wie so oft schon, das Bessere sich als Feind des Guten erwiesen hat. Seit vierzig Jahren ist der Dahingeschiedene mit den Vorarbeiten für diese zweite Auflage beschäftigt gewesen. Welcher Art diese Vorarbeiten gewesen sind, erhellt aus dem erfreulichen Umstande, dass er das für einige ältere Perioden gesammelte Material bereits verarbeitet in besonderen Schriften: »Beiträge zur Geschichte der Chemie« (3. Stück 1869—1875) veröffentlicht hat. Auch mehrere grössere selbständige Bücher können als aus den Vorstudien für die zweite Auflage des grossen Werkes hervorgegangen betrachtet werden. In der That, als die historische Commission der bayerischen Akademie

auf Veranlassung des Königs Maximilian II. die Herausgabe einer Geschichte der Wissenschaften in Deutschland unternahm, stand ihr für die Bearbeitung des chemischen Theiles keine berufenere Feder als die unseres Freundes zur Verfügung, welcher, vollständig vorbereitet für die ihm gestellte Aufgabe, sofort Hand ans Werk legte und schon nach kurzer Zeit (1873) die auch gesondert erschienene Abtheilung: »Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit« veröffentlichte. Auch die beiden Bände: »Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit«, welche gleichfalls als selbständiges Werk erschienen sind und jedenfalls eine höchst willkommene Ergänzung des Hauptwerkes bilden, sind unzweifelhaft als das Ergebniss von Vorarbeiten für die grosse Geschichte der Chemie zu betrachten. Allein Kopp verschob die vermehrte und verbesserte Auflage derselben von Jahr zu Jahr, weil er über einzelne Perioden noch eingehendere Studien zu machen beabsichtigte. Wer mit der Masse der höchst interessanten Materialien, welche er gesammelt hatte, vertraut ist, wer von den umfangreichen Collectaneen, in denen diese Materialien niedergelegt waren, hat Einsicht nehmen dürfen, der wird es tief beklagen, dass die Hand, welche allein diese Schätze zu einem vollendeten Ganzen hätte ordnen können, im Tode erstarrt ist.

Die Freunde gaben sich gleichwohl der Hoffnung hin, dass, was mit solchem Verständnisse und mit solcher Ausdauer während eines Menschenlebens gesammelt worden ist, der Wissenschaft nicht verloren gehen werde, und sie denken dabei wohl zunächst an einen jüngeren hochbegabten Fachgenossen, welcher durch Bande von Freundschaft sowohl wie Verwandtschaft Kopp am nächsten stand, und in dessen bewährter Umsicht und Hingebung sie eine Bürgschaft dafür erblicken, dass der wissenschaftliche Nachlass des Verewigten sicher geborgen ist.

Noch grössere Theilnahme vielleicht als Kopp's historischen Forschungen schenkt die heutige chemische Generation seinen grossen literarischen Arbeiten, welche der modernen Entfaltung der Wissenschaft direct zu Gute gekommen sind. Als Berzelius im Jahre 1848 gestorben war, wurde das Bedürfniss einer Fortsetzung der seit vielen Jahren von ihm herausgegebenen Jahresberichte allseitig lebhaft empfunden. Die Aufforderung diesem Bedürfnisse gerecht zu werden

richtete sich mit seltener Uebereinstimmung an Liebig; allein dieser würde sich nicht entschlossen haben, eine solche neue Arbeitslast auf seine bereits fast überbürdeten Schultern zu laden, wenn ihm nicht Kopp als ebenbürtiger Coadjutor zur Seite gestanden hätte. Ja, wir treten dem grossen Meister gewiss nicht zu nahe, wenn wir behaupten, dass er allein der erweiterten Anforderung, welche an den neuen Jahresbericht herantrat, der nämlich, die Fortschritte der Chemie auch bis in die Gebiete der angrenzenden Wissenschaften zu verfolgen, nicht hätte genügen können, da er auf den Nachbargebieten nicht in gleicher Weise wie Kopp zu Hause war. Nachdem sich beide Männer nach reiflicher Erörterung der Frage geeinigt hatten, erschien schon in dem auf das Todesjahr von Berzelius unmittelbar folgenden Jahre 1849 der erste Band des neuen Jahresberichtes, welcher der chemischen Forschung solchen Vorschub geleistet hat. Der Titel des Buches war: »Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, der Physik, Mineralogie und Geologie.« Welcher Umfang für das Unternehmen in Aussicht genommen war, erhellt aus der Thatsache, dass die Herausgeber nicht weniger als sechs von den damals in Giessen vereinigten Vertretern der Naturwissenschaften zur Betheiligung an dem Unternehmen aufgefordert hatten. Heinrich Buff und Friedrich Zamminer vertraten die dem Chemiker näher gelegenen physikalischen Disciplinen; Heinrich Will trat für die organische Chemie ein; Carl Ettling, Ernst Dieffenbach und Friedrich Knapp übernahmen beziehungsweise Mineralogie, Geologie und chemische Technologie. Unserem verewigten Freunde fiel die physikalische, theoretische und anorganische Chemie und überdies die nicht ganz leichte Aufgabe zu, die von den verschiedenen Mitarbeitern der Natur der Sache nach ungleichartig ausgearbeiteten Berichte zu einem homogenen Bilde des Fortschritts der Wissenschaft in der angedeuteten Umgrenzung zu vereinigen. Kopp hat den Jahresbericht bis zum Anfang des Jahres 1857 mit Liebig gemeinschaftlich herausgegeben, dann, nachdem Liebig von der Redaction zurückgetreten war, noch in Gemeinschaft mit Will bis zum Anfang des Jahres 1862, um welche Zeit der von Jahr zu Jahr gesteigerte Zeitaufwand, den die Berichterstattung erheischte, auch ihn nöthigte, auf die Mit-

wirkung an dem Werke zu verzichten. Der »Jahresbericht« ist, wie man weiss, seitdem von Anderen fortgesetzt worden.

Noch müssen wir eine andere, viel Zeit und Kraft in Anspruch nehmende Arbeit Kopp's erwähnen, für welche ihm die Fachgenossen zu lebhaftem Danke verpflichtet sind. Derselbe hatte schon frühzeitig werthvolle Beiträge zu der im Jahre 1832 von Liebig begründeten chemischen Zeitschrift geliefert. Im Jahre 1851, mit dem Anfang des sieben und siebenzigsten Bandes, baten Liebig und Wöhler unsern Freund in die Redaction der Zeitschrift einzutreten, welche er in der That während einer langen Reihe von Jahren fast allein geleitet hat. Die Zeitschrift hat mehrmals den Namen geändert. Seit dem Tode Liebig's haben die heutigen Herausgeber in dankbarer Erinnerung an den Begründer der Zeitschrift den Namen »Liebig's Annalen« für dieselbe gewählt. Mit dem Beginn dieses Jahres erscheint der zweihundert und sieben und sechzigste Band von Liebig's Annalen. Kopp ist demnach an der Herausgabe von nicht weniger als hundert und neunzig Bänden des grossen chemischen Sammelwerkes betheiligt gewesen.

Es ist gewiss ein Beweis von ganz seltener Arbeitslust und Arbeitskraft, dass wir den an so grossen und fast ohne Unterbrechung sich über eine lange Reihe von Jahren erstreckenden Werken Betheiligten noch Zeit für eine vielseitig nach anderen Richtungen hin geübte literarische Thätigkeit finden sehen. Ich will hier nur noch an die fast gleichzeitig mit dem Beginn des Jahresberichtes veröffentlichte »Einleitung in die Krystallographie« mit dem prächtigen Atlas erinnern, welcher zahlreiche Fachgenossen ihre Krystallkunde verdanken, sowie an das mehrfach aufgelegte, in Gemeinschaft mit Heinrich Buff und Friedrich Zamminer für das Graham-Otto'sche Werk bearbeitete »Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie«, aus welchem während Jahrzehenden die chemische Jugend mit Vorliebe ihr physikalisches Wissen geschöpft hat.

An Gelegenheitsschriften — dann und wann selbst an Streitschriften — hat es begreiflich auch nicht gefehlt. Hier sollen nur einige der ersteren genannt werden, um die Vielseitigkeit des Mannes zu kennzeichnen. Ein populär-wissenschaftlicher Vortrag: »Sonst und Jetzt in der Chemie

(1867)« giebt Kunde von dem Umschwung, welcher sich um die Mitte des Jahrhunderts in den chemischen Anschauungen vollzogen hat. Spätere Schriften führen die Titel: »Einiges über Witterungsangaben« und »Ueber das Nationalitätsprincip in der Wissenschaft«. Wesentlich anderen Inhaltes und gleichzeitig das Gemüthsleben des Mannes bezeichnend sind die Festschriften, welche er seinen Freunden auf den Geburtstagstisch legte. Hochinteressant ist das kleine Buch: »*Aurea catena Homeri*«, mit welchem er Wöhler an seinem 80. Geburtstage begrüsste; gab es ja doch allseitig willkommenen Aufschluss über ein Werk, welchem einst Göthe seine lebhafte Theilnahme geschenkt hatte, so dass wir Kopp's Buch als einen werthvollen Beitrag zur Göthe-Forschung bezeichnen dürfen. In hohem Grade ergötzlich, vielleicht einzig in ihrer Art, sind die Mittheilungen: »Aus der Molecularwelt«, mitdenener Bunsen an seinem 70. Geburtstage überraschte. Der Anklang, welchen diese geistvolle Humoreske gefunden hat, erhellt aus der Zahl von Auflagen, welche in rascher Folge nöthig geworden sind.

Die Freude an der Arbeit ist Kopp bis zum Tode treu geblieben. Noch im vorigen Jahre, in einer Zeit, als er schon mit der schweren Krankheit kämpfte, finden wir ihn pietätvoll mit der Herausgabe von Liebig und Wöhlers berühmter Abhandlung über das Radical der Benzoësäure für Ostwald's Klassiker beschäftigt. Diese Abhandlung durch zahlreiche Anmerkungen erläutert, bildet eine Zierde der Sammlung. Die wissenschaftliche Thätigkeit des Verewigten umfasst daher einen Zeitraum von nicht weniger als 54 Jahren.

Sämmtliche aus Kopp's Feder hervorgegangenen Schriften zeichnen sich durch die Fülle der Gedanken aus, durch die logische Entwickelung derselben und durch die knappe Form, in welcher diese Entwickelung schliesslich zum Ausdrucke gelangt. Eine seltsame Folge dieses Strebens nach Kürze ist die Bildung ungewöhnlich langer Perioden, — oft noch durch zwischen Gedankenstrichen erscheinende Erläuterungssätze gedehnt, — welche, wir wollen es nicht leugnen, dem schnellen und leichten Verständnisse verwickelter Fragen, welche behandelt werden, nicht immer zu Gute kommen. Wer viele Schriften von Kopp gelesen hat, der erkennt daher das von ihm Geschriebene, auch wenn es ihm ohne den Namen des Verfassers zu Gesicht kommt. Kopp's eigen-

thümlicher Styl ist denn auch mehrfach beanstandet worden. Selbst die Freunde konnten nicht umhin, gelegentlich im Scherz gegen seinen Satzbau Einspruch zu erheben, allein sie durften ihn dann immer gleichzeitig mit den Dante'schen Versen trösten:

»Wenn Deines Wort's anfänglicher Geschmack
Auch herb' erscheint, so wird es, wenn verdaut,
Dem Hörer Lebensnahrung hinterlassen.«

Es wäre seltsam gewesen, wenn einem Manne, der so Grosses vollbracht hatte, nicht auch die dankbare Anerkennung seiner Zeitgenossen zu Theil geworden wäre. Ich weiss nicht wie viele Orden seine Brust schmückten, wie viele Akademien und gelehrte Körperschaften es sich hatten zur Ehre gereichen lassen, seinen Namen in ihre Register einzutragen. Eine Fülle von Beweisen der hochachtungsvollen Bewunderung, der aufrichtigen Verehrung, der freundschaftlichsten Theilnahme hat ihm noch vor wenigen Jahren die Feier seines goldenen Doctorjubiläums gebracht. Aus allen Gauen unseres Vaterlandes, aus allen Ländern Europas, selbst aus dem fernen Westen jenseits des atlantischen Oceans waren die Festgrüsse der Akademien und gelehrten Gesellschaften, die Briefe und Telegramme der Freunde, der Schüler und Fachgenossen eingelaufen und hatten dieses Fest zu einer wahrhaft grossartigen Kundgebung gestaltet.

Noch ist es dem Ueberlebenden ein Herzensbedürfniss, an dieser Stelle des liebenswürdigen Charakters des Verewigten, mit dem er über ein halbes Jahrhundert hinaus im engsten freundschaftlichen Verhältnisse gestanden hat, zu gedenken. Wir lernten uns schon als Studenten kennen. Allein Kopp hatte in allem Wissen und allem Können einen solchen Vorsprung voraus, dass ich, obwohl kaum ein halbes Jahr jünger als er, gleichwohl mit dem Gefühle eines Schülers zu ihm aufsah. Und dieses Gefühl ist mir auch später, nachdem sich unser Freundschaftsbund bereits auf's Innigste geschürzt hatte, nicht ganz abhanden gekommen. Wie oft hab' ich mich in zweifelhaften Fällen an meinen Freund Kopp wenden dürfen, und wie ist er, selbstlos und neidlos, jeder Zeit

bereit gewesen, mit der Schärfe seines Geistes und mit dem Reichthum seiner Erfahrung für mich einzutreten! Wenn ich an den jahrelangen Verkehr mit ihm zurückdenke, den nie auch nur die leiseste Verstimmung getrübt hat, so fühl' ich, welchen Dank ich einem gütigen Geschicke dafür schulde, dass es mich einen solchen Freund hat finden lassen. Was dem Umgang mit dem Dahingeschiedenen einen fast bestrickenden Zauber lieh, war die humoristische Form, in welcher seine edlen Gesinnungen zum Ausdruck kamen. Daher der schöne Kreis von Freunden, welche sich in seiner Nähe glücklich fühlten und stets bereit waren, wenn er den Wanderstab ergriff, ihn zu begleiten. Eine Römerfahrt, die wir schon vor vielen Jahren, gemeinschaftlich mit Heinrich Buff unternahmen und zumal unsere Streifzüge durch das Albaner- und Sabinergebirge gehören zu den schönsten Erinnerungen meines Lebens.

Wenn ein Mann von der Bedeutung Hermann Kopp's aus dem Kreise der Lebenden ausscheidet, so wird die entstandene Lücke allseitig schwer und dauernd empfunden, von Keinen schwerer und dauernder als von Denen, welche mit dem Dahingeschiedenen die süsse Gewohnheit des täglichen Verkehrs getheilt haben. Schmerzlich bewegt und mit dem Gefühle der innigsten Theilnahme gedenken wir daher in dieser Stunde der hinterbliebenen Glieder der Familie, der gebeugten Gattin, der trauernden Tochter und ihres Gatten, allein in diesem chemischen Kreise nicht minder auch des edlen Grossmeisters unserer Wissenschaft, welchem der ununterbrochene Umgang mit dem Dahingeschiedenen den Spätabend des Lebens beglückend erhellt hat.

Die Anwesenden, um den Todten zu ehren, erheben sich von ihren Sitzen.

Noch bemerkt der Vorsitzende, dass im Leben der Vereine wie der Einzelnen, Leid und Freud' oft in raschem Wechsel folgen, ja oft genug zusammenfallen. In der That sind am heutigen Schmerzenstage die Fachgenossen jenseits des Oceans zu fröhlichem Feste vereinigt. Ein anderes geschätztes Ehrenmitglied unserer Gesellschaft Prof. Wolcott Gibbs feiert am heutigen Tage in Newport Rhode Island, seinen 70. Geburtstag. Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat es nicht unterlassen, dem hochverehrten Jubilar auf physikalischem Wege ihre Glückwünsche zu übersenden.

Der Vorsitzende begrüsst endlich das auswärtige Mitglied der Gesellschaft Hrn. H. Caro, welcher der Sitzung beiwohnt.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Bauer, W., Schillerstr. 37 II, Charlottenburg;
Phooken, Dr. R. D., Darmstädter Hof, Heidelberg;
Reyher, Dr. Rudolf, Farbenfabrik von F. Bayer & Co., Elberfeld;
Smoluchowski, Th. v., stud. phil., Allegasse 31, Wien IV;
Mayer, R., Taborstr. 18., Wien II.
Hase, Rudolf,
Stewart, A. Y.,
Sangenwetter,
} chem. Laboratorium Würzburg;
Sarnow, G., Universitäts-Laboratorium, Heidelberg;
Sauer, Hermann E., Ann Arbor, Michigan U. S. A.;
Sören, S. P., Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Copenhagen;
Michel, Oscar,
Pastuchoff, Nicolaus,
Feldmann, Markus,
Rais, Matthieu,
Lorber, Louis,
Baumann. Lucien,
Deley, Dezsö,
} Chemie-Schule, Mülhausen i/E.
Steiner, Eduard, rue vieille de Paris 3, Senlis Oise;
Bauch, Dr.,
Schumacher,
Buntrock, Arthur,
Störmer, Richard,
} Chem. Universit.-Laborat. Rostock;
Bortkiewicz, W., Kaiserl. Institut für experimentelle Medicin, St. Petersburg;
Moore, F. J., Untere Neckarstrasse 19, Heidelberg;

Bazler, Max,
Osthelder, Franz,
Kless, Friedrich,
Stindt, Heinrich,
Böhm, Gottfried,
Ekstein, Ferdinand,
} Technische Hochschule, München;

Barendrecht, H. P., Weespenijole, Amsterdam;

Stierlein, Dr. R., Gr. Hüningen i/E.;

Markwald, Dr. L., Katzbachstr. 22, SW., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schmidt, P., Pallasstr. 16, Berlin (durch M. Dennstedt und A. Kossel);

Rehländer, Paul, stud. phil., Magdeburgerstr. 22, Berlin (durch G. Pulvermacher und E. Rosenthal);

Posener, Theodor, stud. phil., Potsdamerstrasse 54, Berlin (durch G. Pulvermacher und E. Rosenthal);

Cabes, William Henry, stud. chem., Bromhall Padts Sheffield (durch W. Williams und G. Joung);

Couleru, Marcel, Wildemanngasse 11, Mülhausen i. Els. (durch E. Noelting und E. Grandmougin);

Fulda, Dr. Heinrich, rue Favel 12, Genf (durch R. Reverdin und Ch. de la Harpe);

Büttner, Carl, rue Versonne 3, Genf (durch R. Reverdin und Ch. de la Harpe);

Rossiber, E. C., 5. Magdala Cottages Langley Green, Birmingham) durch Harold Colman und A. Thilden);

Heinen, Franz,
Waldenburg, M.,
Diepolder, E.,
Volkening, C.,
} Erlangen, Chem. Universitäts-Laborat. (durch O. Fischer und M. Busch);

Diefenbach, Rudolf, Chem. Laborat. der Techn. Hochschule Stuttgart (durch C. Hausmann und F. Gantter);

Callum, Mac, Chemie-Schule, Mülhausen i/E. (durch E. Noelting und E. Grandmougin);

Hodes, Franz,
Schmidt, Paul v.,
Helmert, Bruno,
Mogenburg, Jul.,
Neff, Paul,
Stallberg, Aug.,
} Chemisches Institut, Marburg (durch Th. Zincke und Küster);

Rauter, Dr. Gustav, Münzgasse 6, Tübingen (durch L. Meyer und R. Seubert).

Mittheilungen.

79. Edv. Hjelt: Notiz über Benzylalkohol-*o*-carbonsäure.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Ueber diese von Hessert durch Einwirkung von Alkali auf Phtalid zuerst gewonnene und Benzolorthoalkoholsäure genannte Verbindung sind in der Literatur nur einige spärliche Angaben zu finden. Da ich bei Untersuchungen über die Reactionsgeschwindigkeit bei der Phtalidbildung diese Säure unter den Händen gehabt habe, will ich einige über dieselbe gemachte Beobachtungen mittheilen.

Die Säure wird leicht erhalten, wenn man Phtalid mit mässig concentrirtem Alkali erwärmt und die abgekühlte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Säure wird schnell abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und auf porösen Porzellantellern getrocknet. So dargestellt ist sie frei von Phtalid. Sie bildet eine aus glänzenden, feinen verfilzten Nadeln bestehende Masse, die bei 120° schmilzt. Bei 20° lösen sich 0.428 Th. in 100 Th. Wasser. Im trockenen Zustande im Exsiccator aufbewahrt, hält sie sich unverändert. In Wasserlösung dagegen, auch wenn keine Mineralsäuren vorhanden sind, findet allmählich Phtalidbildung statt. In einer gesättigten Lösung war nach 16 Tagen die Säure bis auf 9 pCt. in Phtalid übergegangen. Mit der Temperatur der Lösung nimmt die Wasserabspaltung aus der Säure rasch zu.

Von Acetylchlorid wird die Säure beim Erwärmen gelöst, wobei Phtalid entsteht.

Das Kaliumsalz der Säure, durch genaue Neutralisation mit Kalihydrat erhalten, bildet strahlförmig gruppirte Nadeln, welche in Alkohol löslich sind und die Zusammensetzung $C_8H_7O_3K$ besitzen.

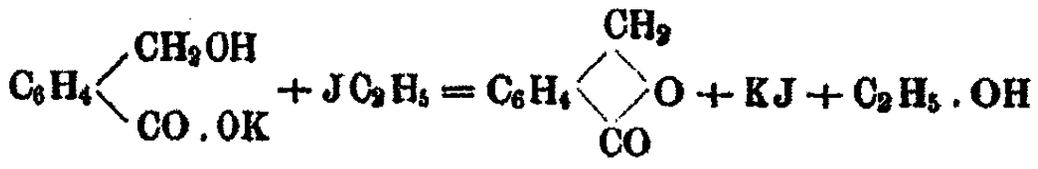
	Gefunden		Ber. für $C_8H_7O_3K$
K	20.4	20.4	20.5 pCt.

Das Baryumsalz, durch Neutralisation mit Barytwasser dargestellt, bildet eine weisse amorphe Masse:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7O_3ba$
Ba	31.0	31.2 pCt.

Wenn das Kaliumsalz in alkoholischer Lösung mit Aethyljodid am Rückflusskühler erwärmt wird, entsteht Phtalid, welches der Lösung

mit Aether entzogen werden kann. Der Ester der Säure ist also unbeständig. Die Reaction findet folgendermaassen statt:



Das Leitvermögen der Benzylalkohol-*o*-carbonsäure ist von Herrn U. Collan gütigst bestimmt worden. Die Bestimmung ist bei 25° gemacht worden: $\mu\infty = 353$.

v	μ	100 mm	100 K
50	29.36	8.32	0.0151
100	40.72	11.54	0.0151
200	55.47	15.71	0.0146
400	74.25	21.03	0.0140
800	97.24	27.55	0.0131
1600	122.98	34.84	0.0116
3200	146.97	41.63	0.0093

K = 0.0151.

Universitätslaboratorium, Helsingfors.

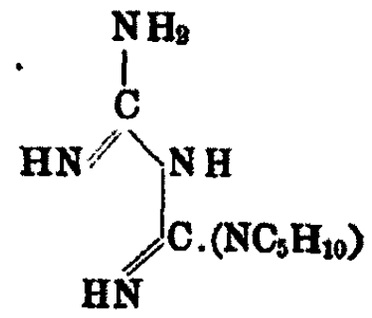
---

80. Eug. Bamberger und L. Seeberger: Ringsynthesen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft zu München.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Wir haben unlängst [1]) mitgetheilt, dass sich Dicyandiamid ungemein leicht mit Piperidin zu einer Base vereinigt, deren Auffassung als piperylsubstituirtes Biguanid



durch ihr gesammtes Verhalten gerechtfertigt wird.

[1]) Diese Berichte XXIV, 899.

Gelegentlich der Beschäftigung mit dieser Substanz hat uns der Zufall eine nicht uninteressante Reaction kennen gelehrt, deren Verfolgung schliesslich zu einer neuen Synthese von Nencki's Guanaminen und damit auch zu einer neuen, von der jetzt allgemein angenommenen wesentlich abweichenden Erklärungsweise ihres Bildungsmechanismus geführt hat. Näheres darüber findet sich in der folgenden Abhandlung.

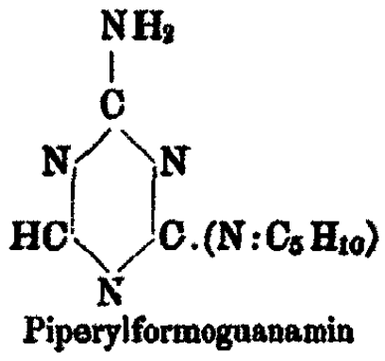
Eine zum Trocknen bestimmte Chloroformlösung des Piperylbiguanids hatte in Folge eines Versehens längere Zeit über Stangenkali statt über kohlensaurem Kali verweilt. Als wir das Lösungsmittel entfernten, zeigte der durch mehrfache Krystallisation gereinigte Rückstand zu unserer Ueberraschung ganz andere Eigenschaften als die ursprünglich in Chloroform gelöste Substanz. Die ungemein stark ausgeprägte Basicität des Piperylbiguanids (dasselbe zieht Kohlensäure an und bläut Lacmus), die Leichtlöslichkeit in Wasser, vor allem die empfindliche Kupferreaction — alles das war in Folge mehrtägiger Berührung mit Chloroform und Kali verschwunden. Die Analyse klärte uns alsbald über die Ursache dieser Veränderungen auf, indem sie zeigte, dass das Piperylbiguanid ein Kohlenstoffatom in sein Molekül aufgenommen hatte, welches nur dem als Lösungsmittel verwendeten Chloroform entlehnt sein konnte: die Formel der nach der Destillation hinterbleibenden Base war nicht mehr $C_7H_{15}N_5$, sondern $C_8H_{13}N_5$. Kein Zweifel also, dass Chloroform und Kali in folgender Weise verändernd eingewirkt hatten:

$$C_7H_{15}N_5 + CHCl_3 = C_8H_{13}N_5 + 3HCl.$$

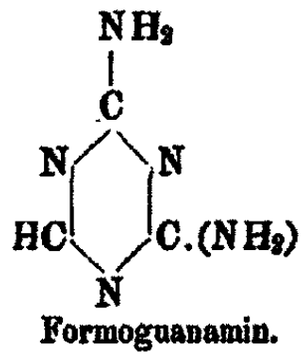
Die nahe liegende Vermuthung, dass sich die Amidogruppe bei diesem Vorgang unter Carbylaminbildung betheiligt habe — etwa im Sinne der Zeichen:

$$C_7H_{13}N_4-(NH_2) + CHCl_3 = C_7H_{13}N_4-(N:C) + 3HCl$$

musste wegen des ganzen chemischen und physikalischen Verhaltens der neuen Base verworfen werden. Ihre Eigenschaften erinnerten vielmehr an eine andere, seit langem bekannte Körperklasse, nämlich an Nencki's Guanamine und in der That stimmten Zusammensetzung und Bildungsweise sehr wohl zu der Annahme, dass sie das Piperylderivat des Nencki'schen Formoguanamins repräsentire:



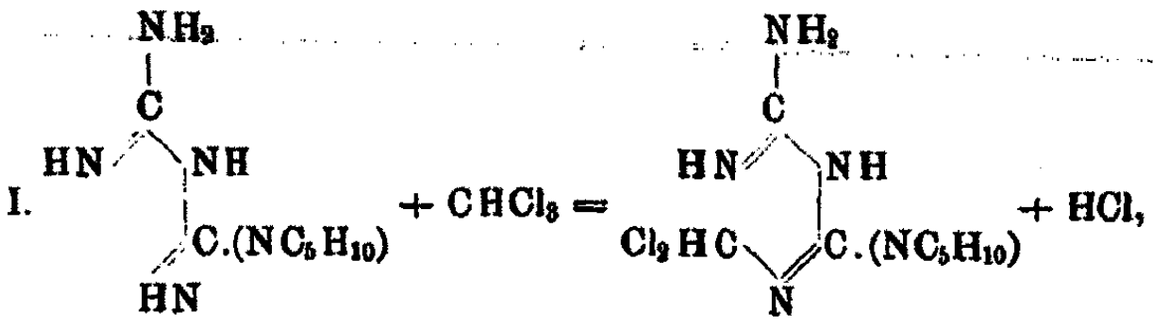
Piperylformoguanamin



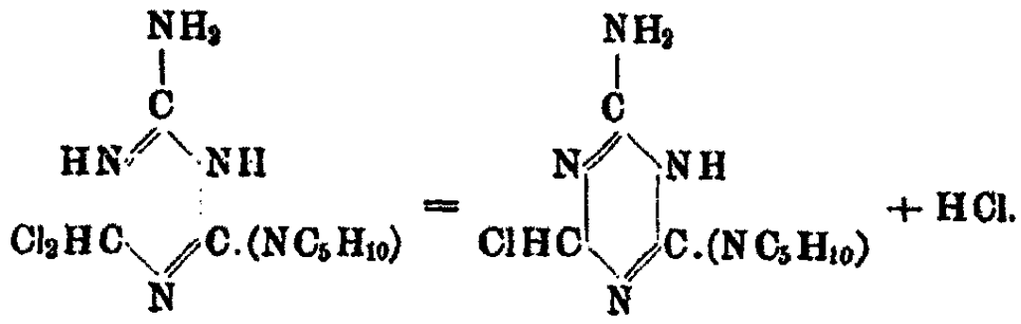
Formoguanamin.

Ein directer Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung dürfte schwer zu führen sein, denn wie sollte ein mit unserer Base zu identificirendes Piperylformoguanamin synthetisch aus Formoguanamin hergestellt werden? Wir haben indess den Beweis auf indirectem Wege führen können, indem wir uns sagten, dass — wenn Piperylbiguanid unter der gemeinsamen Wirkung von Chloroform und Kali in Piperylformoguanamin übergeht — aus Biguanid selbst unter gleichen Bedingungen Nencki's Formoguanamin zu erhalten sein müsse. Das ist nun, wie man aus der folgenden Abhandlung ersieht, thatsächlich der Fall.

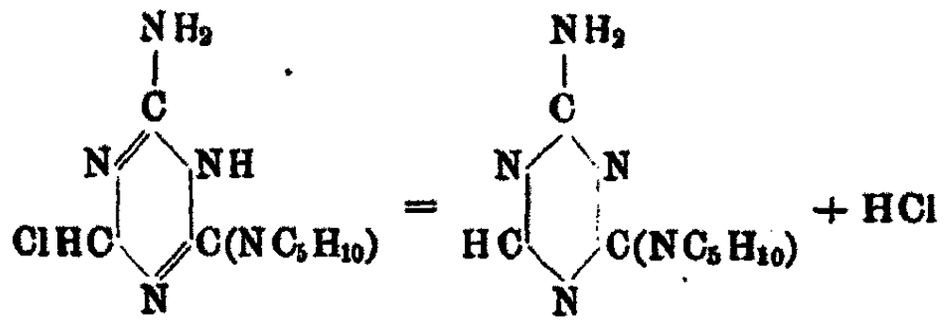
Die Erklärung der hier stattfindenden Guanaminsynthese bietet keine Schwierigkeit. Zunächst bildet sich [1]) ein dichlormethylirtes Piperylbiguanid:

I. 

welches sich spontan unter Abspaltung von Salzsäure zum sechsgliedrigen Ringsystem schliesst:

II. 

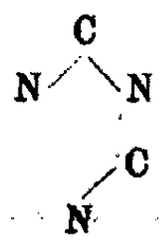
Dass sich aber ein derartiges »gemischtes« System — zumal unter der Einwirkung des Kaliumhydroxyds — unter abermaligem Verlust der Elemente der Salzsäure in das beständigere, centrische System verwandeln würde:

III. 

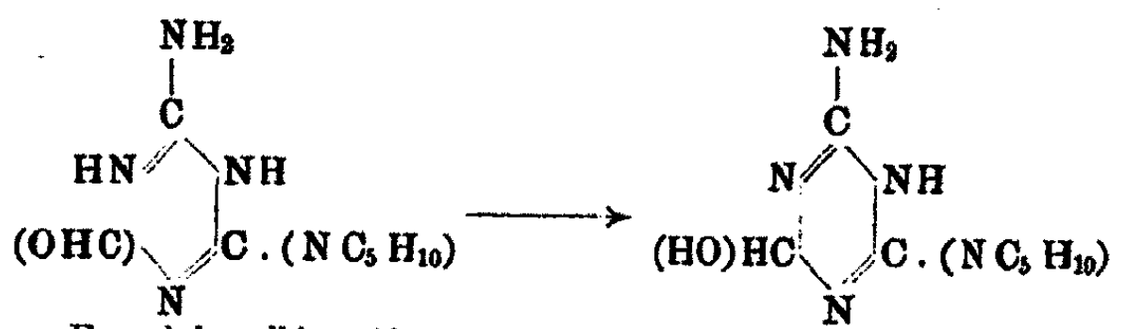
[1]) Die Wirkung des Chloroforms entspricht in diesem Falle der Rolle welche es bei der Reimer'schen Reaction spielt.

war nach Allem, was wir über das Verhalten partiell hydrirter Ringsysteme wissen, so wenig überraschend, dass man es im Gegentheil mit Sicherheit voraussagen konnte.

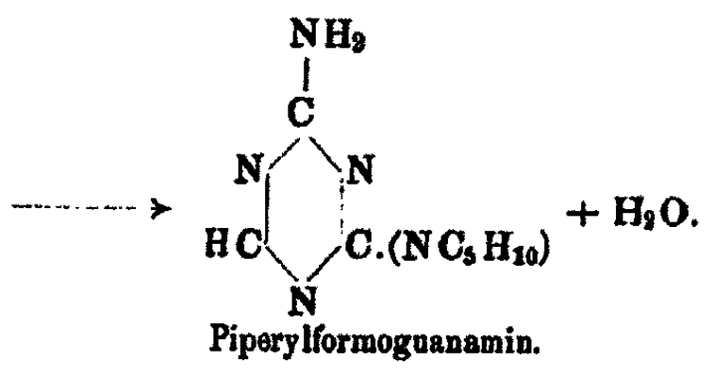
Das Wesentliche der hier mitgetheilten Ringsynthese, welche an die Bildung von Imidazolen (Anhydrobasen) aus Orthodiaminen und Fettsäuren und zugleich an die Synthesen des Pyridins aus Pyrrol und Chloroform erinnert, besteht darin, dass sich ein dem Chloroform entstammendes Kohlenstoffatom in die zwischen den endständigen Stickstoffatomen des offenen Systems



bestehende Lücke hineinschiebt und so die Bindung dieser Stickstoffatome, und damit zugleich den Ringschluss bewerkstelligt. Diese Deutung des Vorgangs machte es wahrscheinlich, dass die ringschliessende Rolle ebensowohl von einem anderen Kohlenstoffatom als gerade demjenigen des Chloroforms übernommen werden könne und in der That liess sich die nämliche Base, das piperylirte Formoguanamin, ohne Schwierigkeit auch aus Piperylbiguanid und Ameisensäure bereiten. In letzterem Falle bildet sich ohne Zweifel ein dem dichlormethylirten Piperylbiguanid (s. oben) entsprechendes Formylpiperylbiguanid, welches sich unter Verlust der Elemente des Wassers in die Guanaminbase verwandelt:



Formylpiperylbiguanid



Piperylformoguanamin.

Ameisensäure bewirkt die Ringsynthese erst bei erhöhter Temperatur, Chloroform und Kali schon bei 0°. Das Kali lässt sich durch

kohlensaures Kali ersetzen, allein nicht ohne erhebliche Verlängerung der Reactionsdauer.

Einwirkung von Chloroform und Kali auf Piperylbiguanid.

Man lässt eine Chloroformlösung des Piperylbiguanids so lange über gepulvertem Aetzkali in einer lose verschlossenen Flasche unter Kühlung mit Wasser stehen, bis eine Probe nach dem Verdampfen des Chloroforms die rosenrothe Kupferreaction der Biguanidbase nicht mehr oder nur noch in schwachem Maasse zeigt; dazu sind in der Regel 8 bis 10 Tage erforderlich. Uebrigens ist die Gegenwart unveränderten Ausgangsmaterials nicht hinderlich, da das Piperylformoguanamin leicht davon zu trennen ist. Man destillirt das Chloroform ab, nimmt den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf und fällt die Lösung mit Natronlauge, welche nicht in allzu reichlicher Menge anzuwenden ist, damit allenfalls noch vorhandenes Piperylbiguanid in der Lösung verbleibt. Das in Form glänzend weisser, krystallinischer Flocken abgeschiedene Piperylformoguanamin wird aus heissem Wasser oder besser aus Sprit umkrystallisirt.

Bei langsamer Abscheidung erhält man es in feinen, glasglänzenden Prismen, bei schnellerer in wolligen, seideglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 194.5°, löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher in kochendem — obwohl auch in diesem ziemlich schwierig — leicht in heissem und sehr viel spärlicher in kaltem Alkohol, äusserst schwer in Aether und mässig leicht in Chloroform. Die Lösungen zeigen neutrale Reaction. Mineralsäuren nehmen die Base spielend leicht auf, Alkalien fällen sie aus wässeriger Lösung in krystallinischen Flocken. Die Analysen des Hrn. Seeberger ergaben die Formel $C_8H_{13}N_4$.

0.1700 g lieferten bei 100° getrocknet 0.3344 g Kohlensäure und 0.12115 g Wasser.

0.13975 g lieferten bei 100° getrocknet 0.2764 g Kohlensäure und 0.1002 g Wasser.

0.1640 g lieferten bei 100° getrocknet 0.3250 g Kohlensäure und 0.1155 g Wasser.

0.1624 g lieferten bei 100° getrocknet 55.2 ccm Stickstoff. Barom. = 723 mm. Temp. = 8.5°.

0.10565 g lieferten bei 100° getrocknet 35.8 ccm Stickstoff. Barom. = 723.5 mm. Temp. = 9.5°.

	Ber. für $C_8H_{13}N_5$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	53.63	53.65	53.95	54.05	—	—	pCt.
H	7.26	7.92	7.96	7.8	—	—	»
N	39.07	—	—	—	38.94	38.86	»

Das allgemeine Verhalten des Piperylformoguanamins entspricht demjenigen seiner Stammsubstanz, des Formoguanamins. Wie dieses [1]) wird es von Säuren und Alkalien entweder nicht angegriffen, oder aber unter Abspaltung von Ammoniak und Piperidin zerstört. Das Oxalat ist auch beim piperylirten Formoguanamin schwer löslich.

Salze des Piperylformoguanamins.

Das *Chlorhydrat*, $C_3H_3N_5(C_5H_{10}), HCl$, hinterbleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in gelblich weissen Krystallkrusten, welche aus erkaltendem Sprit in feinen farblosen Nädelchen krystallisiren, in Wasser und Alkohol — in letzterem namentlich in der Wärme — leicht löslich sind und bei 201° schmelzen, nachdem sie bereits bei 100° zusammengesintert sind. Seine Lösung reagirt sauer.

0.21125 g bei 110° getrocknet lieferten 0.1385 g Chlorsilber, entspr. 0.03426 g Chlor (Seeberger).

Ber. für $C_9H_{13}N_5, HCl$		Gefunden
Cl	16.47	16.22 pCt.

Das *Sulfat*, $[C_3H_3N_5(C_5H_{10})]_2, H_2SO_4 + H_2O$, erstarrt nach dem Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure zu einer faserigen, aus asbestartig verwachsenen Nadeln bestehenden Masse, welche leicht in Wasser und kochendem Alkohol, sehr viel schwerer in kaltem Alkohol löslich ist und beim Erkalten der Sprit-Lösung in fettig sich anfühlenden, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 221—222° krystallisirt. Die Lösungen reagiren sauer. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

0.1217 g bei 120° getrocknet gaben 0.05975 g Baryumsulfat entsprechend 0.020515 g Schwefelsäureanhydrid (Seeberger).

0.1335 g bei 120° getrocknet gaben 0.0652 g Baryumsulfat entsprechend 0.0224 g Schwefelsäureanhydrid (Seeberger).

0.223 g bei 120° getrocknet gaben 0.1119 g Baryumsulfat entsprechend 0.03842 g Schwefelsäureanhydrid (Seeberger).

Berechnet für $(C_9H_{13}N_5)_2, H_2SO_4 + H_2O$		Gefunden I.	II.	III.
SO_3	16.74	16.85	16.78	16.85 pCt.

Das *Pikrat*, $C_3H_3N_5(C_5H_{10}), 2(C_6H_3N_3O_7)$, scheidet sich als krystallinische Fällung aus, welche in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem sehr viel reichlicher löslich ist und von Alkohol etwas leichter als von Wasser aufgenommen wird. Aus erkaltender Lösung krystallisirt es in dendritisch verzweigten, pikringelben Nadeln vom

[1]) Nencki, diese Berichte IX, 233.

Schmelzpunkt 188°. Bei 175° findet bereits Erweichung statt. Hr. Seeberger fand, dass:

0.0935 g lieferten 21 ccm Stickstoff. Barom. = 713.7 mm. Temp. = 19°.

Ber. für $C_{20}N_{11}H_{19}O_{14}$		Gefunden
N	24.18	24.21 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_{13}N_5, HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich in orangegelben flachen Nadeln aus, welche bei 219° unter Gasentwickelung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem — doch nicht ohne theilweise Zersetzung. Kaum löslich in Alkohol.

0.25795 g gaben bei 110° getrocknet 0.0650 g Platin (Seeberger).
0.1748 g gaben bei 110° getrocknet 0.04455 g Platin (Seeberger).

Berechnet für $(C_8H_{14}N_5Cl)_2PtCl_4$		Gefunden I.	II.
Pt	25.40	25.20	25.46 pCt.

Das Chloraurat, $(C_8H_{13}N_5HCl)AuCl_3$, scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid zur concentrirten Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure sofort in gelben Oeltröpfchen ab, welche allmählich zu dünnen, blassgelben, glänzenden Nadeln erstarren. Verdünntere Lösungen bleiben beim Hinzufügen von Goldsalzen klar, setzen die nämlichen Krystalle aber beim Verdunsten über Schwefelsäure ab.

Nach Herrn Seeberger's Beobachtungen schmilzt das frisch dargestellte Doppelsalz bei 90°, während ein Präparat, das längere Zeit auf Thon verweilt hatte, erst bei 145° zusammensinterte und bei 158° schmolz. Bei längerem Liegen erleidet es Zersetzung, welche durch Lichtwirkung beschleunigt wird; ebenso beim Kochen mit Wasser; dabei wird Gold abgeschieden. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, erheblich leichter in heissem löslich; der der Zersetzung entgangene Theil krystallisirt beim Erkalten theilweise in hellgelben Flocken aus.

0.13875 g — exsiccatortrocken — gaben Hrn. Seeberger 0.05195 g Gold.
0.17565 g — exsiccatortrocken — gaben Hrn. Seeberger 0.0663 g Gold.

Berechnet für $(C_8H_{13}N_5, HCl)AuCl_3$		Gefunden I.	II.
Au	37.92	37.44	37.74 pCt.

$(C_8H_{13}N_5)_2AgNO_3$.

Diese Doppelverbindung, welche in Bezug auf Bildungsweise und Zusammensetzung genau dem Acetoguanamin-Silbernitrat Nencki's[1]), $(C_4N_5H_7)_2AgNO_3$ entspricht, scheidet sich beim Vermischen alko-

[1]) Diese Berichte VII, 777.

holisch-wässeriger oder rein alkoholischer Lösungen von Piperylformoguanamin und Silbernitrat nach wenigen Augenblicken als schwerer, krystallinischer, in kaltem Alkohol schwer löslicher Niederschlag aus, welcher von kochendem Wasser leicht aufgenommen und beim Erkalten in weissen, warzenförmig angeordneten Nädelchen wieder abgesetzt wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist vom Tempo des Erhitzens abhängig, so dass man denselben je nach der Ausführung innerhalb der Grenzen 229 und 238° findet. Beim Schmelzen findet Schwärzung und starke Gasentwickelung statt.

0.0999 g im Vacuum getrocknet lieferten 0.0205 g Silber (Seeberger).
0.0533 g im Vacuum getrocknet lieferten 0.0109 g Silber (Seeberger).

	Berechnet für $(C_8H_{13}N_5)_2AgNO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	20.46	20.52	20.62 pCt.

$(C_8H_{13}N_5)AgNO_3$.

Versetzt man stark verdünnte, alkoholische Lösungen von Piperylformoguanamin und Silbernitrat — bei zu grosser Concentration würde sich zu bald die eben beschriebene Silberverbindung abscheiden — tropfenweis mit sehr verdünntem Ammoniak, so fallen augenblicklich sehr voluminöse, weisse Flocken eines zweiten Silbersalzes aus, welches sich von dem zuvor erwähnten durch den Mangel krystallinischer Structur und durch sein geringeres spec. Gewicht unterscheidet. Es ist in Ammoniak leicht löslich und besitzt nach Analysen des Herrn Seeberger die in der Ueberschrift bezeichnete Zusammensetzung. Es wurde erst mit Sprit, dann mit Wasser gewaschen und im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.37395 g gaben 0.1166 g Silber.
0.4157 g gaben 0.1266 g Silber.

	Ber. für $C_8H_{13}N_6AgO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	30.94	31.18	30.45 pCt.

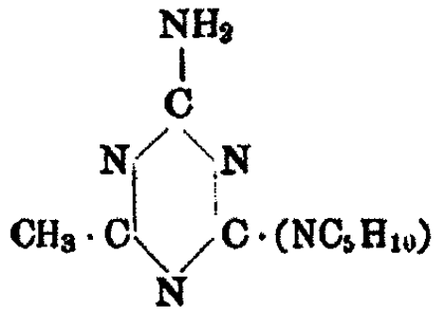
Einwirkung von Ameisensäure auf Piperylbiguanid.

Dieselbe Veränderung, welche Piperylbiguanid durch ein Gemisch von Chloroform und Kali bei gewöhnlicher Temperatur erleidet, erfährt es in sehr viel kürzerer Zeit, wenn es mit Ameisensäure erhitzt wird.

0.4 g bei 130° entwässertes Sulfat werden mit 0.2 g scharf getrocknetem Natriumformiat innig verrieben und im Oelbad erhitzt. Bei etwa 160° trat bemerkbare Reaction ein, welche sich durch Entweichen von Wasserdampf, sowie Ammoniak- und Piperidingeruch zu erkennen gab. Nachdem die Schmelze noch einige Zeit bei der angegebenen Temperatur belassen war, nahm man das erkaltete und fein gepulverte Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge auf und

reinigte die dabei zurückbleibenden, im rohen Zustande bei 188° schmelzenden Flocken durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Sprit. Die so erhaltenen seideglänzenden Nadeln erwiesen sich in jeder Beziehung identisch mit dem Piperylformoguanamin. Auch das daraus bereitete Pikrat zeigte die oben angegebenen Eigenschaften der pikrinsauren Base.

Um uns zu überzeugen, dass auch andere Fettsäuren zum Aufbau des Guanaminrings verwendbar sind, erhitzten wir ein sorgfältig getrocknetes Gemenge von Piperylbiguanidsulfat und essigsaurem Natrium. Die den Schmelzprocess begleitenden Erscheinungen sind den oben geschilderten ähnlich; nachdem man kurze Zeit auf 190—200° erhitzt hatte, wurde der erkaltete Rückstand mit Natronlauge zersetzt, filtrirt, ausgewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt auf diese Weise — der Versuch wurde nur in kleinem Maassstabe ausgeführt — lange flache Nadeln oder auch Blättchen, welche bei 177—179° schmolzen und offenbar das homologe Piperylacetoguanamin



repräsentirten. Da die Guanaminbildung in der Essigsäurereihe gegen anderweitige Processe zurücktritt, so ist die Ausbeute an Piperylacetoguanamin sehr dürftig. (Vgl. die folgende Mittheilung.)

Dieselbe Substanz bildete sich, als essigsaures Piperylbiguanid — kleine, bei 193° schmelzende Nadeln, welche durch Lösen von Piperylbiguanidkupfer in Essigsäure, Entkupfern und Verdunsten des Schwefelkupferfiltrats leicht gewonnen werden — im Oelbad erhitzt wurde. Bereits beim Schmelzpunkt des Salzes tritt Piperidingeruch auf, welcher bei höherem Erhitzen sehr viel intensiver wird und dann von lebhafter Gasentwicklung begleitet ist. Bei etwa 215° scheidet sich in der klaren Schmelze eine starke Trübung (Ammelin) ab.

Beim Aufarbeiten der Reactionsmasse wurde eine Base von den oben angegebenen Eigenschaften erhalten. Erwähnenswerth ist, dass bei diesen Schmelzen neben den Guanaminbasen stets Ammelin entsteht — und zwar um so reichlicher, je höher die Temperatur gesteigert wird. Dasselbe kann durch Ansäuern der alkalischen Filtrate mittels Essigsäure abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus kochender Sodalösung in bekannter Weise gereinigt werden. (Vgl. die folgende Abhandlung.)

81. Eug. Bamberger und W. Dieckmann: Ueber eine neue Synthese der Guanamine und den Mechanismus ihrer Bildungsweise.

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

(*Eingegangen am 10. Februar.*)

Wir verdanken einer glänzenden Experimental-Untersuchung[1]) Nencki's die Kenntniss der Thatsache, dass sich fettsaure Guanidinsalze unter dem Einfluss erhöhter Temperatur in eine neue Klasse von Basen verwandeln, welche von ihrem Entdecker als Guanamine bezeichnet werden. Das Formelverhältniss der ursprünglichen und der umgewandelten Substanzen ist =

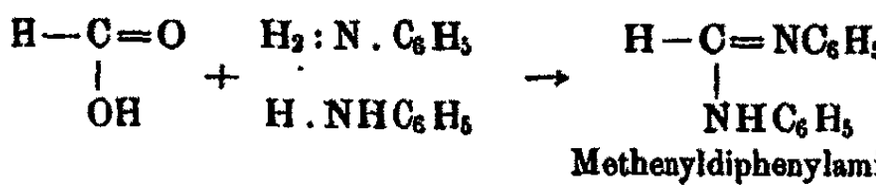
$$(C_nH_{2n}O_2, CN_3H_5) \quad : \quad (C_{n+2}H_{2n+3}N_5).$$

Diese eigenthümliche Wirkung ist allen Gliedern der Essigsäurereihe bis zur Oenanthylsäure gemeinsam; kohlenstoffreichere Fettsäuren zersetzen das Guanidin in anderer, noch näher aufzuklärender Weise[2]).

Die Guanamine sind sämmtlich schwerlösliche, durch charakteristische Krystallformen ausgezeichnete Basen, welche wiederholt — von Nencki und von Brieger — zum Nachweis von Fettsäuren benutzt worden sind.

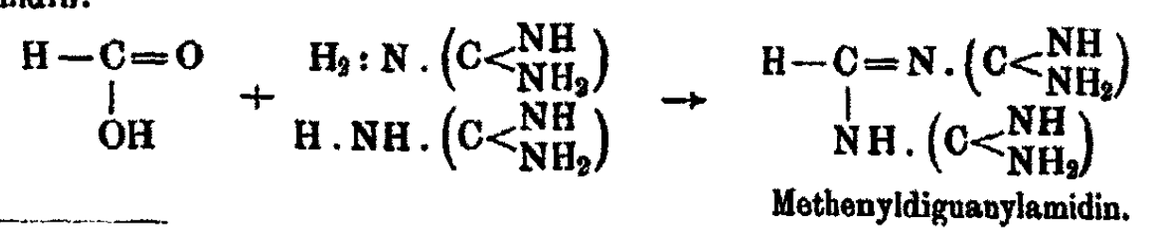
Eine plausible Erklärung für ihren Bildungsprocess ist zuerst von Weith[3]) gegeben worden; diese Erklärung, von Nencki adoptirt und vor seiner eigenen bevorzugt und heute, wie es scheint, allgemein[4]) angenommen, deutet z. B. die Entstehung des Formoguanamins aus ameisensaurem Guanidin folgendermaassen:

In derselben Weise wie primäre Basen auf Fettsäuren unter Amidinbildung einwirken,



Methenyldiphenylamidin

wirkt auch Guanidin auf Ameisensäure und erzeugt Methenyldiguanylamidin:



Methenyldiguanylamidin.

---

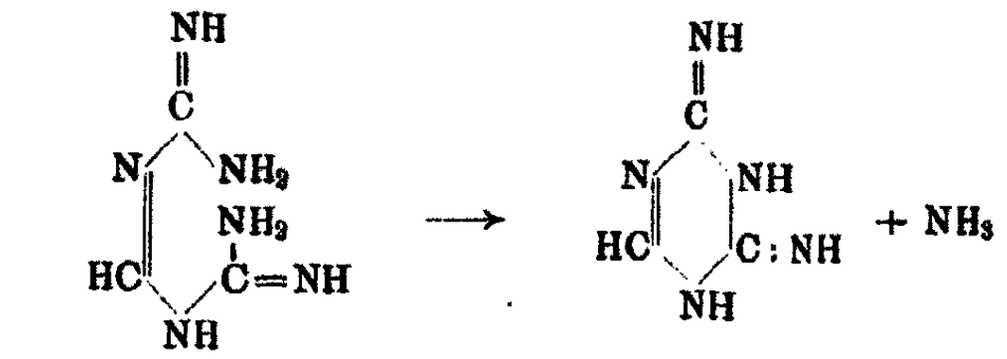
[1]) Diese Berichte VII, 776 und 1584; IX, 228.

[2]) Haaf, Journ. für prakt. Chem. 43, 81.

[3]) Diese Berichte IX, 458.

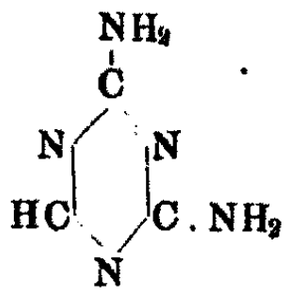
[4]) S. den Nekrolog V. Meyer's auf Weith, diese Berichte XV, 3305; vergl. auch A. W. v. Hofmann's Nachruf diese Berichte XIV, 2722.

Dieses intermediäre, den sechsgliedrigen Ring gewissermaassen latent enthaltende Product verwandelt sich dann freiwillig unter Ammoniakabspaltung in Formoguanamin:



Methenyldiguanylamidin — Formoguanamin.

Eine von dieser Erklärung nur unwesentlich abweichende Interpretation hat Claus gegeben[1]); sie endet mit einer Guanaminformel:



welche man heute als desmotrope Form derjenigen Weith's betrachtet.

Dass die Constitution der Guanamine von Weith und Claus im Wesentlichen zutreffend aufgefasst worden ist, ist zweifellos und wird durch die unten mitgetheilten Synthesen auf's neue bestätigt. Dagegen dürfte die Erklärung des Bildungsmechanismus, welche — obwohl scharfsinnig genug erdacht — doch hinreichender Begründung entbehrt, durch eine andere zu ersetzen sein, die — wie uns scheint — mit dem Vorzug der Einfachheit zugleich denjenigen besserer experimenteller Motivirung verbindet.

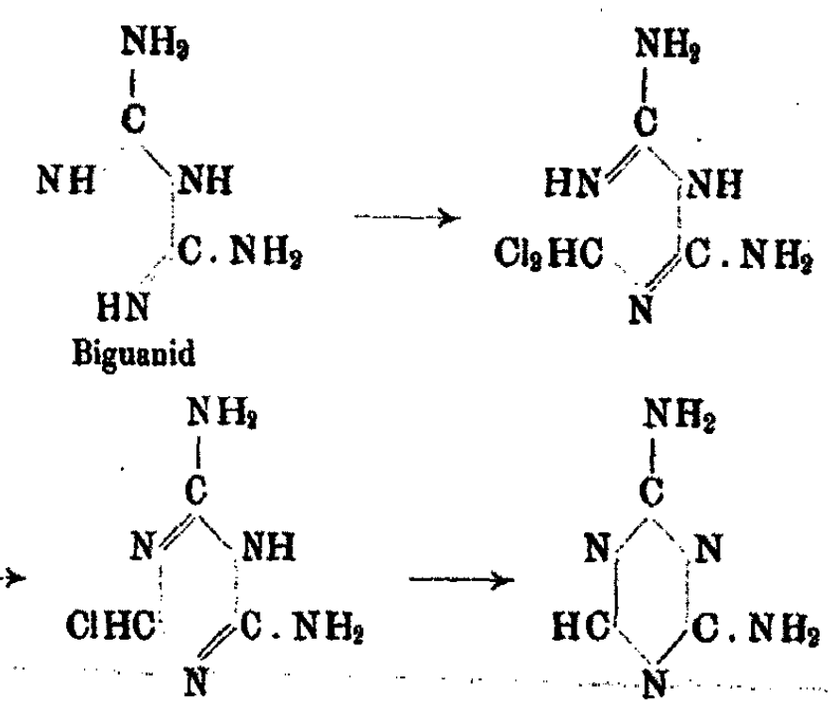
Wir haben beobachtet, dass Formoguanamin, welches nach Nencki's Methode — ebenso wie seine Homologen — erst bei einer Temperatur von etwa 200° entsteht, aus Biguanid schon bei 0° dargestellt werden kann, wenn man diese Base längere Zeit der Einwirkung von Chloroform und Kaliumhydroxyd überlässt. Die Synthese, der Gleichung

$$C_2H_7N_5 + CHCl_3 = C_3H_5N_5 + 3HCl$$

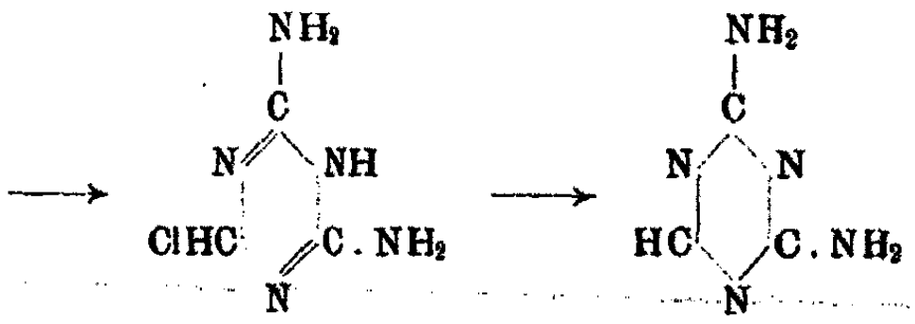
gemäss verlaufend, ist bei ihrer Einfachheit wohl eindeutig und entspricht genau der in der vorangehenden Abhandlung mitgetheilten Synthese des piperylirten Formoguanamins:

---

[1]) Diese Berichte IX, 722.



Biguanid

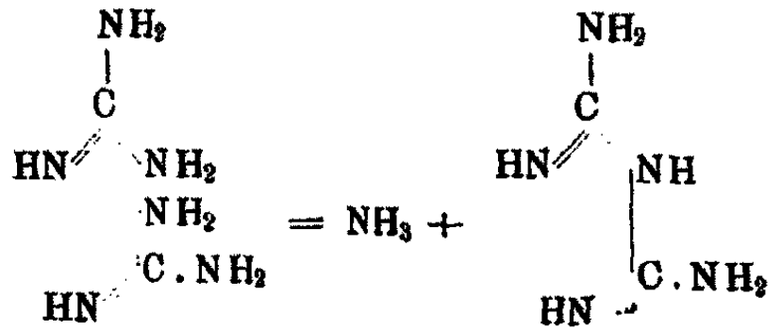


Formoguanamin.

Da die nämliche Base von uns ausserdem beim Erhitzen von ameisensaurem Biguanid erhalten wurde, so ist damit auch in diesem Falle der Nachweis erbracht, dass zum Aufbau des sechsgliedrigen Ringsystems der Guanamine das Kohlenstoffatom der Ameisensäure ebensowohl befähigt ist, wie dasjenige des Chloroforms. Auch fanden wir, dass die Homologen des Formoguanamins in analoger Weise beim Erhitzen von kohlenstoffreicheren Biguanidsalzen entstehen.

Diese Synthesen legen es nahe, die Wechselwirkung zwischen Fettsäuren und Guanidin, welche Nencki zur Entdeckung der Guanamine geführt hat, in etwas andrer Weise als Weith und Claus, nämlich ohne die Annahme intermediärer Amidinbildung zu erklären. Unsere Ansicht ist z. B. bezüglich der Entstehung des Formoguanamins die folgende:

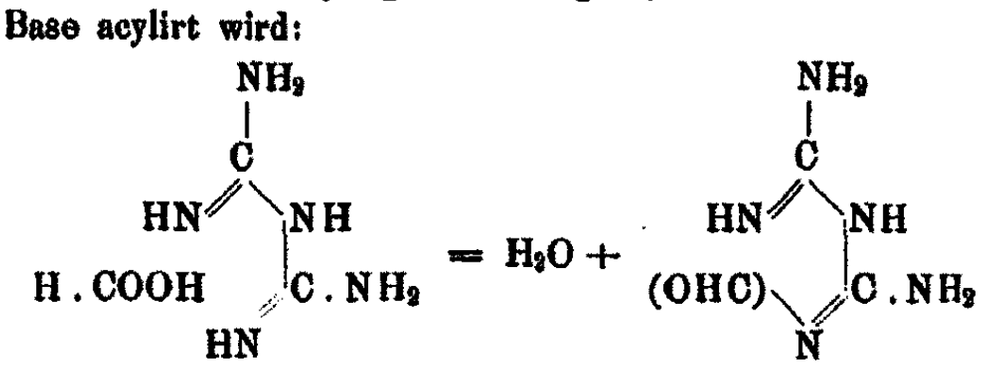
Ameisensaures Guanidin condensirt sich beim Erhitzen zunächst unter Ammoniakabspaltung zu ameisensaurem Biguanid:



ein Vorgang, welcher genau der Bildung des Biurets aus Harnstoff entspricht und der um so wahrscheinlicher ist, als wir[1]) thatsächlich an mineralsauren Guanidinsalzen nachweisen konnten, dass sie bei höherer Temperatur die Biguanidcondensation erleiden.

[1]) Vgl. die folgende Mittheilung.

Die Annahme aber, dass ameisensaures Biguanid bei einer Temperatur von 200° in Formylbiguanid übergeht, mit andern Worten, dass die Base acylirt wird:

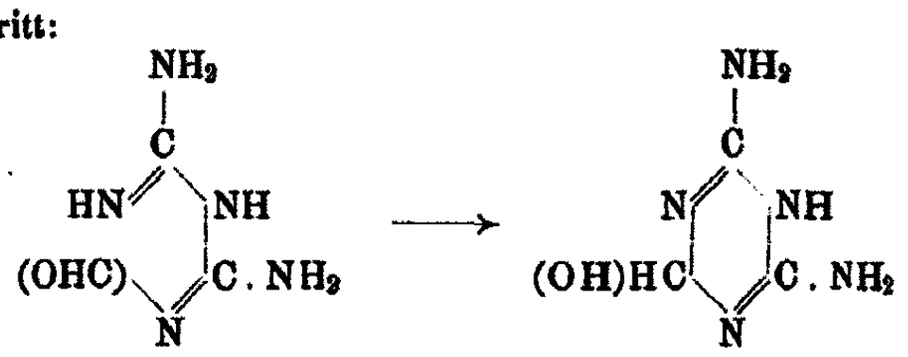


bedarf wohl keiner weiteren Begründung.

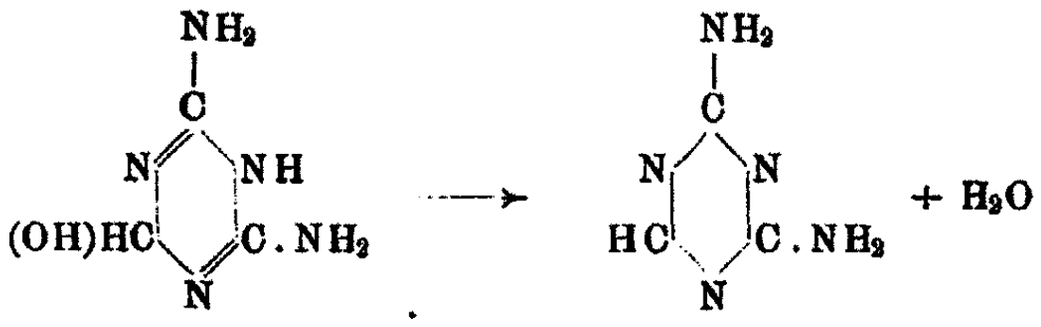
Nun ist im formylirten Biguanid das sechsgliedrige Ringsystem



bereits verborgen; es bedarf blos einer Wanderung des Wasserstoffatoms zum benachbarten Sauerstoffatom, damit dasselbe erkennbar hervortritt:



Dass sich aber ein gemischtes System ungemein leicht in ein centrisches verwandelt:

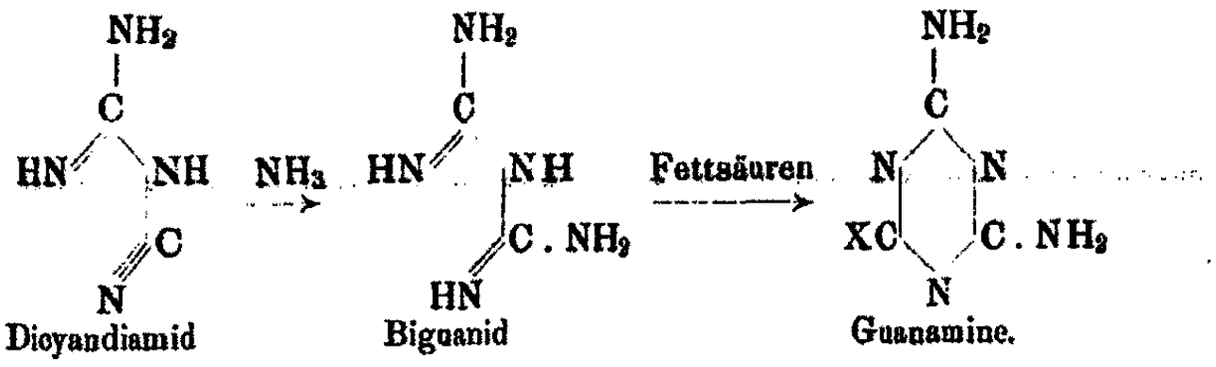


ist allgemein bekannt und in der vorangehenden Abhandlung schon betont.

Das Wesentliche unserer Erklärung, in deren Beleuchtung die Guanaminbildung als Seitenstück zur Synthese der Imidazole (Anhydrobasen) aus Orthodiaminen und Fettsäuren erscheint, besteht also in der Annahme dreier Hauptphasen: erstens der Biguanidcondensation, zweitens der Acylirung, drittens des Ringschlusses. Wir haben den naheliegenden Versuch gemacht, die Reaction bei ihrer ersten Phase, bei der Bildung des Biguanidsalzes, festzuhalten — indess vergebens.

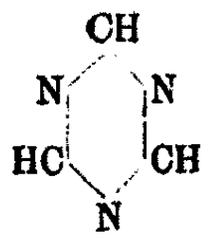
Der auf 180° und von da ab sehr allmählich weiter erhitzten Schmelze wurden in regelmässigen Intervallen, bis die Temperatur 210° erreicht war, Proben entnommen, und diese mit Hülfe der empfindlichen Kupferreaction auf die Anwesenheit von Biguanid untersucht, ohne dass auch nur Spuren dieser Base aufgefunden werden konnten. Es scheint demnach, dass das zunächst entstehende Biguanidsalz sofort die weitere Umwandlung zum Formylderirat und zum Guanamin erfährt.

Vielleicht ist der Hinweis nicht überflüssig, dass durch die Synthese der Guanamine aus Biguanid die genetische Beziehung der ersteren auch zum Dicyandiamid experimentell erwiesen ist:

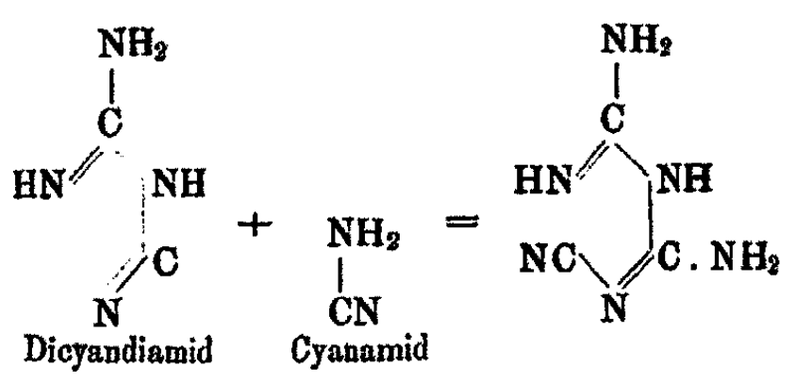


Dicyandiamid Biguanid Guanamine.

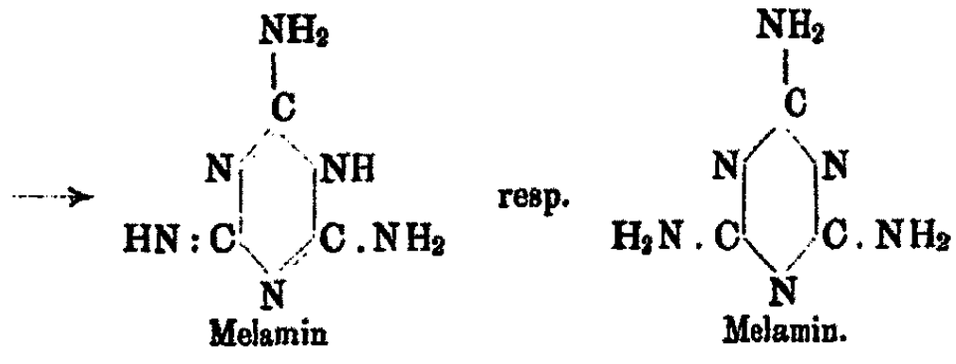
Damit sind neue verwandschaftliche Beziehungen auch zwischen Melamin und Guanaminen aufgedeckt; ersteres ist das Triamido-, letzteres das Diamidoderivat des Tricyanwasserstoffs



denn auch Melamin kann — wie man seit langem weiss — aus Dicyandiamid erhalten werden:



Dicyandiamid Cyanamid



Melamin Melamin.

Die Aehnlichkeit in dem Vorgange der Melamin- und der Guanaminsynthese ist unverkennbar.

Formoguanamin aus Biguanid und Ameisensäure.

Ein Molekül (2 g) saures Biguanidsulfat wurden bei 120° getrocknet und mit zwei Molekülen ebenfalls scharf getrocknetem ameisensaurem Natrium innig verrieben. Das Gemenge, im Oelbad erhitzt, begann bei etwa 150° zu erweichen und bald darauf sich durch Abscheidung krystallinischer Massen zu trüben, welche sich bei Steigerung der Temperatur noch vermehrten. Nachdem die Schmelze einige Minuten bei 200° erhalten war, liess man sie erkalten. Sie wurde dann gepulvert und mit dem gleichen Volum kalten Wassers extrahirt. Das ungelöst Bleibende zeigte die charakteristischen Reactionen des Formoguanamins.

Zur Reinigung löste man dasselbe in Salzsäure, fällte es mit Natronlauge und krystallisirte die ausgeschiedene Base aus kochendem, mit Alkali versetztem Wasser um. Man erhielt auf diese Weise die charakteristischen rhombischen Nadeln oder Blättchen des Formoguanamins mit allen von Nencki angegebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt war bei 350° noch nicht erreicht. Die Analyse ergab die Formel $C_3H_5N_5$:

0.1724 g, bei 100° getrocknet, gaben 0.0750 g Wasser und 0.2043 g Kohlensäure.

0.1184 g, bei 100° getrocknet, gaben 70 ccm Stickstoff, bei Barom. 720 mm, Temp. = 22.5°.

	Ber. für $C_3N_5H_5$	Gefunden I.	II.	
C	32.43	32.32	—	pCt.
H	4.51	4.83	—	»
N	63.06	—	63.26	»

Die wässerige Lösung des Formoguanamins schied auf Zusatz von Oxalsäure das charakteristische, in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Oxalat ab, welches, bei 100° getrocknet, folgende analytische Zahlen ergab:

0.1327 g lieferten 0·0374 g CaO

Ber. für $C_3H_5N_5$, $C_2H_2O_4$		Gefunden
$C_2H_2O_4$	44.77	45.28 pCt.

Im alkalischen Filtrat des Formoguanamins fand sich Ammelin vor.

Formoguanamin aus Biguanid und Chloroform.

Unsere ersten Versuche, bei welchen salzsaures Biguanid, in möglichst wenig Wasser gelöst, längere Zeit unter häufigem Umschütteln mit Chloroform und gepulvertem Aetzkali in Berührung gelassen wurde,

hatten keinen Erfolg. Auch fortgesetzte Einwirkung beider Agentien auf reine, sorgfältig über Schwefelsäure getrocknete Biguanidbase führte nicht zum Ziel. Dies erreichten wir erst durch Anwendung absolut alkoholischen Kalis.

0.5 g salzsaures Biguanid wurden mit letzterem unter sorgfältiger Kühlung übergossen und nach und nach unter beständigem Schütteln mit Chloroform versetzt. Während der ganzen Zeit verbleibt der Kolben in kaltem Wasser, denn merkbare Temperaturerhöhung giebt Anlass zu Isonitrilgeruch und vermindert die Ausbeute. Nach mehrtägiger Digestion wurde filtrirt; das Formoguanamin fand sich neben dem Chlorkalium im Rückstand. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde derselbe mit wenig salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht; beim Erkalten schied sich reines Chlorkalium aus, während Formoguanamin in Lösung blieb und durch Zusatz von Natronlauge in den charakteristischen rhombischen Kryställchen abgeschieden werden konnte. Die aus kochendem Wasser umkrystallisirte Base zeigte alle Eigenschaften des reinen Formoguanamins; insbesondere lieferte sie auch den schweren, sich schnell zu Boden setzenden, in kaltem Wasser kaum löslichen Niederschlag mit Oxalsäure. Analysen waren überflüssig.

Isoamylguanamin aus Biguanid und Capronsäure.

Um zu zeigen, dass das hier mitgetheilte Prinzip der Guanaminsynthese auch für höhere Fettsäuren anwendbar ist, erhitzten wir capronsaures Biguanid und erhielten dabei eine Base, welche sich mit dem von Bandrowski[1]) aus capronsaurem Guanidin gewonnenen Körper identisch erwies.

Bandrowski's Capronsäure (Sdp. 192—200°) war durch Gährung erhalten und daher wohl ein Gemisch von Isobutylessigsäure mit viel normaler Capronsäure; unsere Säure (»Capronsäure aus Nitril«) siedete bei 197° (718 mm) und war nahezu reine Isobutylessigsäure. In Folge dessen konnte die von Bandrowski für das Amylguanamin vorgeschriebene Reinigung mittels des salzsauren Salzes im vorliegenden Falle unterbleiben.

Ein scharf getrocknetes Gemenge von 1 Molekül (1 g) saurem Biguanidsulfat und 2 Molekülen capronsaurem Natrium wurde im Oelbad 1—1½ Stunden auf 220—230° erhitzt. Die erkaltete und gepulverte Schmelze gab die gesuchte Base unschwer an kochendes, mit Salzsäure versetztes Wasser ab. Ohne dass es weiterer Operationen bedurft hätte, schied sich Amylguanamin auf Zusatz von Natronlauge sofort in reinem Zustande aus, denn der Schmelzpunkt von 176° und der Erstarrungspunkt von 144° änderte sich auch beim Umkry-

[1]) Diese Berichte, 9, 243.

stallisiren aus kochendem Wasser nicht. Bandrowski giebt 177—178° resp. 144° an. Die aus erkaltendem Wasser in glänzenden quadratischen Nadeln krystallisirende Base zeigte alle Eigenschaften, welche ihr Entdecker beschreibt; unter anderem auch die schönen Krystallformen des Chlorhydrats. Ihre Analyse ergab:

0.0915 g gaben, bei 100° getrocknet, 30.5 ccm Stickstoff. b = 722 mm. t = 5°.

	Ber. für $C_8H_{15}N_5$	Gefunden
Stickstoff	38.68	38.82 pCt.

In der Essigsäurereihe wird die Guanaminbildung so sehr von anderen, in geringem Grade auch in der ersten und sechsten Reihe stattfindenden Processen überwuchert, dass sie hier zur Nebenreaction herabsinkt. Als wir das Acetat des Biguanids einige Zeit auf 230° erhitzt hatten, löste sich die erkaltete und gepulverte Schmelze bis auf äusserst geringe Mengen klar in Natronlauge auf. Der geringe Rückstand, in Salzsäure leicht löslich und durch Alkalien in Form glänzender Blättchen wieder fällbar, war ohne Zweifel Nencki's Acetoguanamin. Das in überwiegender Menge gebildete Product befand sich in dem alkalischen Filtrat der Schmelze und konnte durch Essigsäure in voluminösen, schneeweissen Flocken abgeschieden werden. Seine Eigenschaften liessen keinen Zweifel, dass es Ammelin war: es löste sich in sehr viel kochendem Wasser, um beim Erkalten grösstentheils als krystallinische Abscheidung wieder auszufallen; heisse Sodalösung nahm es leicht auf und setzte es beim Abkühlen unverändert wieder ab; Alkalien lösten es ebenso wie Mineralsäuren und mit Salpetersäure lieferte es ein in schwerlöslichen Nadeln krystallisirendes Salz.

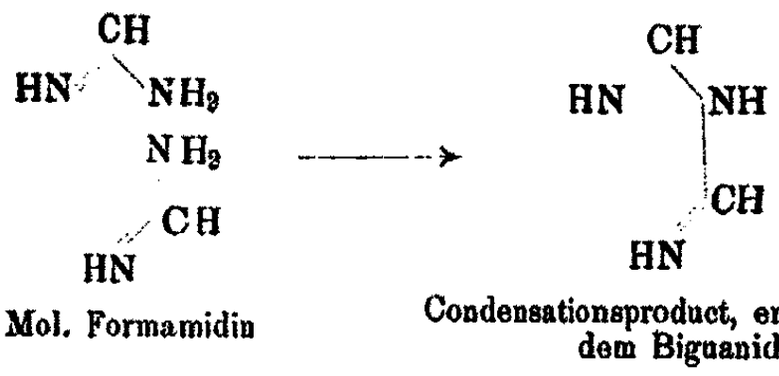
Dass auch beim Erhitzen fettsaurer Guanidinsalze ammelinähnliche Nebenproducte entstehen, hat bereits Nencki constatirt; indess vermochte er dieselben nicht mit Sicherheit als Ammelin zu identificiren.[1]) Wir haben, als wir Formoguanamin nach Nencki's Vorschrift darstellten, diese in dem alkalischen Filtrat verbleibenden Substanzen durch Essigsäure abgeschieden, durch Krystallisation aus kochender Sodalösung gereinigt und mit Bestimmtheit als Ammelin (auch durch eine Stickstoffbestimmung) charakterisirt.

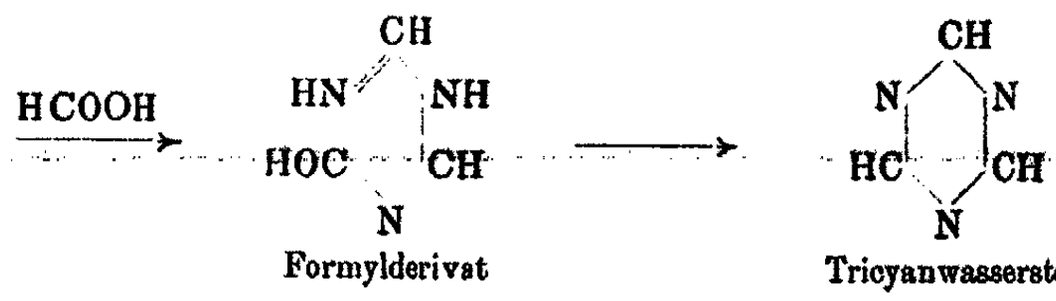
Die Guanamine sind Diamidoabkömmlinge des Tricyanwasserstoffs:

es schien daher möglich, diesen letzteren — die Muttersubstanz der

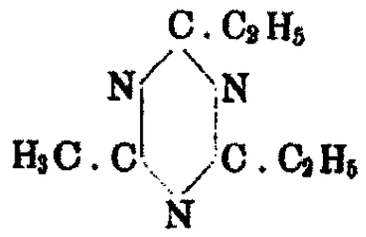
[1]) Diese Berichte, 7 779 und 1588.

ganzen Melamingruppe — nach einer Methode synthetisch zu erzeugen, welche Nencki's Guanaminsynthese nachgebildet ist und in der Einwirkung von Ameisensäure auf Formamidin besteht:





Indess ist uns die Verwirklichung dieses Gedankens nicht gelungen. Wir haben Gemische von salzsaurem Formamidin und ameisensaurem Natrium bei verschiedenen Temperaturen zusammengeschmolzen, ohne dass jemals Andeutungen von der Bildung der gesuchten Base zu bemerken waren. Ebensowenig führte die Anwendung von Acet- und Benzamidin zur Synthese homologer Tricyanwasserstoffe[1]). Dass dieselbe indess möglich ist, machen die Versuche Pinner's über die Einwirkung von Essigsäure auf Propionamidin[2]) in hohem Grade wahrscheinlich; aus diesen Versuchen ging nämlich eine Base $C_8H_{13}N_3$ hervor, welche Pinner als Methyldiäthyltricyanwasserstoff auffasst:



und welche wir uns nach einem dem obigen analogen Schema entstehend denken. Vielleicht gelangt man durch Oxydation dieser Substanz und darauffolgende Decarboxylirung zur Muttersubstanz der Melamingruppe.

---

[1]) Bei der Beschäftigung mit diesen Amidinen wurden ihre hübsch krystallisirenden und zum Nachweis brauchbaren Pikrate kennen gelernt. Dieselben sind von Hrn. Dieckmann in diesem Heft beschrieben.

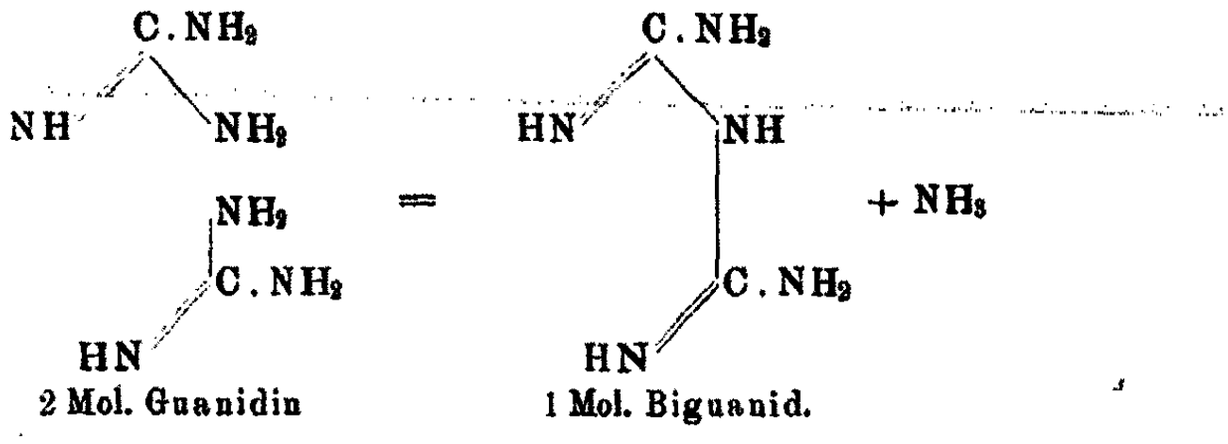
[2]) Diese Berichte 16, 1663 und 17, 178.

82. Eug. Bamberger und W. Dieckmann: Zur Kenntniss des Biguanids.

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

(Eingegangen am 10. Februar.)

Nach der in der vorangehenden Mittheilung gegebenen Erklärung der Nencki'schen Guanaminsynthese besteht die erste Phase dieses Processes darin, dass sich fettsaures Guanidin beim Erhitzen in fettsaures Biguanid und Ammoniak verwandelt:



Die Annahme dieses intermediären Processes, welcher auf's Genaueste der Bildung von Biuret aus Harnstoff entsprechen würde, war um so gewagter, als bisher die Condensation von Guanidin zu Biguanid nicht nur nicht ausgeführt ist, sondern sogar dahin abzielende Versuche von Nencki und auch von Rathke[1]) ohne Erfolg geblieben sind. Dies war um so merkwürdiger, als sich der analoge Vorgang beim Harnstoff bekanntlich so leicht vollzieht, dass man die Biuretbildung als Vorlesungsversuch zu demonstriren pflegt.

Wir überzeugten uns denn auch alsbald, dass die Entstehung von Biguanid aus Guanidin sehr leicht erfolgt, nicht minder leicht als diejenige des Biurets aus Harnstoff; man muss nur das Guanidin in der geeigneten Form — nämlich als salzsaures Salz — anwenden. Die Misserfolge Nencki's und Rathke's sind nur darauf zurückzuführen, dass sie ihren Versuchen die freie Base oder das kohlensaure Salz zu Grunde legten. Wir verfuhren folgendermaassen:

Scharf getrocknetes Guanidinchlorhydrat wurde in Portionen von je einem Gramm in ein auf 180—185° erhitztes Oelbad gesenkt und darin (3—4 Minuten) belassen, bis die lebhafte Ammoniakentwicklung nachzulassen begann. Die erkaltete und gepulverte Schmelze wurde in Wasser aufgenommen, durch Filtration von geringen Mengen eines

[1]) Diese Berichte XII, 778.

feinkrystallinischen weissen Pulvers, welches sich als Ammelin[1]) erwies, getrennt und mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung versetzt; die sich sofort weinroth färbende Flüssigkeit setzte nach wenigen Augenblicken chemisch reines schwefelsaures Biguanidkupfer in prächtig glänzenden, feinen, rosarothen Nadeln ab. Nachdem sie ausgewaschen und bis zur Gewichtsconstanz bei 120° getrocknet waren, zeigten sie den der Formel $(C_2N_5H_6—Cu—H_6N_5C_2)H_2SO_4$ entsprechenden Stickstoffgehalt:

0.0985 g Substanz gaben 34.3 ccm Stickstoff; Barom. 706 mm, Temp. 9°.

Ber. für $(C_4N_{10}H_{12}Cu)H_2SO_4$		Gefunden
N	38.74	38.81 pCt.

Durch Natronlauge entstand die Base, welche sich in den für Kupferbiguanid charakteristischen, prachtvoll atlasglänzenden, amaranthrothen Blättchen abschied und — über Schwefelsäure getrocknet — die von Rathke und Herth[2]) ermittelte Zusammensetzung $(C_2N_5H_6—Cu—C_2N_5H_6)$ zeigte:

0.0675 g Substanz lieferten 0.0196 g CuO

Ber. für $(C_4N_{10}H_{12}Cu)$		Gefunden
Cu	24.00	23.2 pCt.

Die Temperatur wesentlich über 185° hinaus zu steigern oder die Schmelzdauer zu verlängern, ist nicht rathsam, da sich sonst das bereits gebildete Biguanidsalz unter Ammelinbildung zersetzt.

Die hier mitgetheilte Biguanidsynthese eignet sich auch für Vorlesungszwecke; man schmilzt Guanidinchlorhydrat in einem Reagensglas einige Augenblicke über freier Flamme, bis die heftige Ammoniakentwicklung vorüber ist, und scheidet durch Zusatz von ammoniakalischem Kupfersulfat die rosarothen Nadeln des schwefelsauren Biguanidkupfers ab. Die Reaction ist übrigens auch zum Nachweise kleiner Mengen von Guanidin verwerthbar, ebenso wie die Biuretreaction zum Nachweis des Harnstoffs; die Art der Ausführung und die Identitätsreaction ist in beiden Fällen die gleiche[3]).

Zur Darstellung von Biguanid eignet sich das Erhitzen von Guanidinsalzen nicht, weil die Ausbeute mangelhaft ist. Handelt es sich vorwiegend um letztere, so wird man ohne Zweifel der eleganten

---

[1]) In kochendem Wasser suspendirt, ging es auf Zusatz von Soda in Lösung, um sich beim Erkalten wieder in weissen Flocken abzuscheiden. Gleich löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

[2]) Monatshefte für Chemie I, 94.

[3]) Beim Schmelzen von Rhodanguanidin war die Bildung von Biguanid nicht nachweisbar; es wird jedenfalls sogleich weiter zersetzt. Auch beim Erhitzen von Guanidinsulfat konnte kein Biguanidsulfat (wohl aber reichlich Ammelin) erhalten werden; offenbar liegt die Zersetzungstemperatur des schwefelsauren Guanidins oberhalb derjenigen des Biguanidsalzes.

Methode Herth's [1]) — Digestion von Dicyandiamid mit ammoniakalischem Kupferhydroxyd — vor allen übrigen den Vorzug geben. Wünscht man indess, rasch und mühelos in den Besitz von Biguanid zu gelangen, so empfiehlt sich die sehr viel einfachere Methode von Smolka und Friedrich [2]), welche in der Einwirkung von Salmiak auf Dicyandiamid besteht.

Diese Methode ist jedoch von ihren Entdeckern viel zu wenig ausgearbeitet worden, als dass man sie ohne Weiteres empfehlen kann; die Biguanidbildung ist ein recht subtiler Process, bei welchem die Temperatur, das Mischungsverhältniss der Bestandtheile und vor Allem die Zeitdauer der Einwirkung genau zu beachten sind, wenn man auf befriedigende und constante Ausbeuten rechnen will.

Auf Grund verschiedener Versuche, bei welchen der Einfluss der maassgebenden Factoren auf die Höhe der Ausbeute ermittelt wurde, können wir folgende einfache Vorschrift zur

Darstellung von Biguanid

empfehlen:

Ein inniges und scharf getrocknetes Gemenge von 5 g Dicyandiamid und 8 g Salmiak wird im Oelbad unter beständigem Rühren mit einem als Glasstab dienenden Thermometer erhitzt. Wenn die Temperatur der Schmelze 195° erreicht hat, hält man dieselbe noch 5—10 Minuten constant und lässt dann erkalten. Die gepulverte Reactionsmasse wird durch warmes Wasser von schwerlöslichen Zersetzungsproducten (Ammelin) getrennt und in oben angegebener Weise auf Kupferbiguanidsulfat verarbeitet.

Die Ausbeute an letzterem beträgt 45—50 pCt. des Dicyandiamids.

Die von Smolka angegebene Temperatur von 160° ist zu niedrig; auf die Reactionsdauer kommt es deswegen an, weil sich Biguanidsalze bei 195° allmählich unter Ammelinbildung zersetzen.

Da die bisher bekannt gewordenen Salze des Biguanids sämmtlich leicht in Wasser löslich sind, so bemerken wir, dass das Pikrat dieser Base sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet. Wir stellten es dar, indem wir einer wässerigen Biguanidlösung — durch Zersetzen von saurem Biguanidsulfat mit Barytwasser erhalten — Pikrinsäure zufügten. Dabei scheidet es sich in prächtigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 232° aus. Aus erkaltendem Wasser schiesst es in flachen, lebhaft glänzenden, breiten Nadeln von goldgelber Farbe an. Da es in kaltem Wasser sehr schwer und selbst in heissem nicht leicht löslich ist, eignet es sich zum Nachweis von Biguanid. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2H_7N_5$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

---

[1]) Monatshefte für Chemie I, 94.

[2]) ibid. X, 86 und IX, 228.

0.1811 g Substanz — bei 100° getrocknet — gaben 35 ccm Stickstoff; Barom. 707 mm, Temp. 10°.

	Ber. für $C_8H_8N_8O_7$	Gefunden
N	33.94	33.83 pCt.

Auch in Alkohol ist das Salz schwer löslich; in kochendem nicht sehr viel mehr als in kaltem. Wasser eignet sich daher zum Umkrystallisiren besser.

Das saure Biguanidsulfat haben wir in prachtvollen, glasglänzenden Prismen erhalten, über deren Krystallform uns Hr. Professor Haushofer gütigst Folgendes mittheilte:

»System: rhombisch.

$a : b : c = 0.5802 : 1 : 3607.$

Kurze Prismen mit einem Doma der Makrodiagonalen, dem Grundprisma, einem zweiten Prisma $\infty \bar{P}2$.«

---

83. W. Dieckmann: Pikrate einiger Amidine.

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

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die Salze der Amidine bilden besonders in der Ameisensäure- und Essigsäurereihe wenig charakteristische, meist sehr unbeständige und stark hygroskopische Körper. Die Identificirung der einzelnen Glieder dieser Reihe ist zwar durch ihren Zerfall in Ammoniak und die entsprechende Säure meist nicht allzu schwierig; dennoch ist es nicht ohne Interesse, die Amidine unzersetzt isoliren und in analysirbarer Form erhalten zu können. Zu diesem Zweck erwies sich die Pikrinsäure als ein überaus zweckmässiges Mittel. Versetzt man die wässrige Lösung der salzsauren Amidine mit wässriger Pikrinsäurelösung, so entstehen gelbe Niederschläge der Pikrate, die durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden können. Dargestellt wurden die Pikrate des Formamidins, des Acetamidins und Benzenylamidins.

Formamidinpikrat, $HC(NH)(NH_2) . C_6H_2 . OH(NO_2)_3$, bildet bis zolllange, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 248°.

0.1336 g Substanz gaben 32 ccm Stickstoff bei Barom. = 716 mm Druck und Temp. = 19° C.

	Gefunden	Berechnet
N	25.8	25.64 pCt.

Acetamidinpikrat, $CH.C_3(NH)(NH_2).C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich aus der heissen Lösung beim langsamen Erkalten in langen, flachen Nadeln, bei schnellem Abkühlen in diamantglänzenden Schüppchen ab. — Schmp. 245°.

0.2416 g Substanz gaben 55 ccm Stickstoff bei Barom. = 716 mm Druck und Temp. = $19^1/_2{}^0$ C.

	Gefunden	Berechnet
N	24.48	24.39 pCt.

Benzenylamidinpikrat, $C_6H_5C(NH)(NH_2).C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, aus heisser Lösung in gelben Nadeln erhalten. — Schmp. 228°.

0.131 g Substanz gaben 24.8 ccm Stickstoff bei Barom. = 715 mm Druck und Temp. = 20° C.

	Gefunden	Berechnet
N	20.29	20.06 pCt.

---

84. J. W. Brühl. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[VII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Ueber das ätherische Oel der Lorbeer-Beeren;

von Ferdinand Müller.

Gladstone[1]) giebt an, dass das Lorbeer-Beeren-Oel aus einem bei 171° siedenden Antheile bestehe, dessen Analysen mit der Formel $C_{10}H_{16}$ übereinstimmten, und ferner aus einer bei 252° übergebenden Fraction, deren chemische und physikalische Eigenschaften dieselbe als Eugenol erkennen liessen.

Das obige Terpen hätte mit den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$ $\equiv_2$ den Siedepunkt gemein, in dem übrigen physikalischen Verhalten, namentlich in der Molecularrefraction, würde es sich aber den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$ $\equiv$ nähern. Auf Grund dieser Beobachtungen, welche zu bezweifeln keine Veranlassung vorlag, wurde von Brühl[2]) angenommen, dass das »Lauren« einen von den anderen Terpenen verschiedenen Körper darstelle. Da indessen jede chemische Untersuchung dieser Substanz fehlte, so war es wünschenswerth, jene An-

[1]) J. H. Gladstone, Jour. Chem. Soc. 17, 5 und 18 (1864).

[2]) J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 157 und 176 (1888).

nahme einer weiteren Prüfung zu unterziehen, welche Aufgabe mir von Hrn. Prof. Brühl übertragen wurde. Die nachstehend beschriebenen Versuche sind bereits im Sommersemester 1888 ausgeführt worden. Obwohl seither von Hrn. Wallach[1]) eine Mittheilung über das Lorbeeröl erschienen ist, glaube ich doch auch über meine Ergebnisse berichten zu sollen.

Es wurde ½ kg des ätherischen Oeles, welches in der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig aus den Beeren von Laurus nobilis frisch destillirt worden war, in Arbeit genommen. Das Oel war dickflüssig, von grünlich gelber Farbe und eigenthümlichem, in verdünntem Zustande an Fichtennadeln erinnernden Geruch. Es zeigte stark saure Reaction. Eine Probe ging bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zwischen 175—275° über, einen syrupösen Rückstand hinterlassend.

Zur Aufklärung der Natur des »Laurens« war es von Wichtigkeit zunächst festzustellen, ob in dem Lorbeeröl thatsächlich, wie Gladstone angiebt, Blas[2]) aber bestreitet, Eugenol vorhanden ist.[3]) Der ganze Vorrath des rohen Lorbeeröls wurde zu diesem Zwecke anhaltend mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, der alkalische Auszug mit Kohlensäure gesättigt und mit Dampf destillirt. *In dem Uebergegangenen war nach dem üblichen Verfahren nicht die geringste Spur von Eugenol nachzuweisen.*

Bei der Behandlung des alkalischen Auszuges mit Kohlensäure fällt ein flockiger, gelblich gefärbter Körper aus, welcher aus keinem Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen war. Durch mehrfaches Aufnehmen in verdünnter Kalilauge und Ausfällen mit Kohlensäure wird ein nahezu farbloses, amorphes Pulver erhalten. Der Körper bildet mit Metallen Salze, die alle flockig ausfallen. Wahrscheinlich liegt hier eine phenolartige Substanz vor. Da sie nur in verhältnissmässig geringer Menge vorlag und auch keine Garantie der Einheitlichkeit bot, konnte sie nicht näher untersucht werden.

Nach dem Ausfällen dieser phenolartigen Substanz mit Kohlensäure scheidet Salzsäure eine harzige Masse aus der Kalilauge aus, welche langsam erstarrte und aus Alkohol umkrystallisirt bei 43° schmolz. Es lag also Laurinsäure vor (F. P. 43°, 6 nach Heintz), die auch von Blas in dem ätherischen Lorbeeröl aufgefunden worden war. Ihre Menge war nicht unbeträchtlich.

Das mit Kalilauge ausgeschüttelte Lorbeeröl ist, selbst bei vermindertem Druck (30—40 mm) nicht ohne Zersetzung destillirbar, da das Uebergegangene stets stark sauer reagirt. Um die sauerstoff-

---

[1]) O. Wallach, Lieb. Ann. 252. 94 (1889).
[2]) C. Blas, Lieb. Ann. 134, 1 (1865).
[3]) Man vergl. J. W. Brühl, loc. cit. S. 176.

haltigen Bestandtheile, welche offenbar bei der Destillation Zersetzung erfahren, abzuscheiden, wurde der Rest des Oeles (ca. 400 cc), nach vorgegangenem Abblasen mit Dampf und Trocknen des Destillats, mit Natrium im Wasserstoffstrome unter Rückfluss im Oelbade so lange erhitzt, bis das zuerst sehr heftig reagirende Metall unangegriffen blieb. Alsdann wurde bei 25 mm Druck in einer Wasserstoffatmosphäre abdestillirt und so 72 gr einer zwischen 70—90° (bei 25 mm) siedenden Flüssigkeit erhalten. Der ganze Rest war mit dem Natrium zurückgeblieben.

Das Destillat war nun leicht beweglich, farblos, neutral, von angenehmem, etwas süsslichem, an Terpentinöl erinnernden Geruch. Bei gewöhnlichem Druck gingen nur wenige Tropfen zwischen 166.5 bis 167° über, der Rest bis 176°, die Hauptmenge zwischen 167 und 171°. Eine ansehnliche Quantität vom Siedepunkt 171° (Gladstone) konnte herausfractionirt werden.

Es wurde nun zunächst die Einwirkung von Brom auf die verschiedenen Fractionen versucht, wobei sich Schwefelkohlenstoff als zweckmässigstes Verdünnungsmittel erwies. Unter Abschluss von Feuchtigkeit wurde die auf — 20° abgekühlte Terpenlösung mit einer Bromlösung bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Es schieden sich stets, namentlich in den höheren Fractionen, schöne lange Nadeln aus. Aller Wahrscheinlichkeit nach lag hier die von Wright und Lambert[1]) zuerst beobachtete und von Wallach und Brass[2]) näher beschriebene Verbindung des Cineols, $C_{10}H_{18}O.Br_2$ vor, deren ausserordentliche Zersetzlichkeit bei der herrschenden hohen Sommertemperatur die nähere Untersuchung vereitelte. Die thatsächliche Anwesenheit von Cineol wurde später durch die von Wallach und Gildemeister[3]) empfohlene Methode — Einleiten von Bromwasserstoff in eine Ligroïnlösung des Terpens — bestätigt. Es entstand in reichlicher Menge die nadelförmig krystallisirende Verbindung $C_{10}H_{18}O.HBr$, welche nach dem Auswaschen mit Ligroïn zwischen 56 bis 59° schmolz (nach W. u. G. 56—57°) und sich ebenfalls ziemlich rasch zerlegte. Mit Chlorwasserstoffgas lieferte dagegen keine Fraction des Terpens, weder für sich, noch in Lösungen eine feste Abscheidung. Es entstanden nur ölige, braune Tropfen, die nicht zum Erstarren zu bringen waren. Nach Wallach und Gildemeister ist die, ebenfalls krystallisirende, aber sehr zersetzliche Salzsäureverbindung des Cineols aus manchen ätherischen Oelen (Eucalyptus amygdalina) nicht abzuscheiden und dasselbe gilt also auch für das Lorbeeröl.

---

[1]) Wright und Lambert, diese Berichte VII, 598 (1874).
[2]) O. Wallach und W. Brass, Ann. Chem. Pharm. 225, 302 (1884).
[3]) O. Wallach und E. Gildemeister, Ann. Chem. Pharm. 246, 280 (1888).

Das Verhalten des Oeles gegen Chlorwasserstoff zeigt aber zugleich, dass in demselben Pinen, welches die sehr beständige Verbindung $C_{10}H_{17}Cl$ liefert, jedenfalls nicht in überwiegender Menge vorhanden sein kann. Denn eine Mischung von gleichen Raumtheilen Cineol und Terebenthen (Linkspinen) giebt, wie besondere Versuche zeigten, mit Chlorwasserstoff massenhaften Niederschlag. Die Gegenwart von Pinen würde jedoch durch Darstellung der von Tilden[1]) entdeckten und von Wallach[2]) näher untersuchten Nitrosylchloridverbindung $C_{10}H_{16}.NOCl$ nachgewiesen. Es wurde hierbei genau nach der von Wallach gegebenen Vorschrift, die zuerst an reinem Terebenthen (Linkspinen) ausprobirt worden war, verfahren. Aus der zwischen 167—169° siedenden Fraction des Oeles wurde in der That ein durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Methylalkohol gereinigter Niederschlag erhalten, welcher schöne Blättchen bildete, ganz ähnlich dem Pinennitrosylchlorid, jedoch etwas höher schmelzend als Tilden und Wallach angeben, nämlich bei 107—108° anstatt 103°. Die Quantität war indessen eine so geringe, dass auf eine weitere Reinigung verzichtet werden musste. Eine Fraction 169—171° schied noch weniger des Nitrosylchlorids aus und die höher siedenden gar nichts mehr. Pinen ist somit im Lorbeerbeerenöl allerdings, wie Wallach angiebt, vorhanden, jedoch nur in geringer Menge.

Die um 170° übergegangenen Fractionen wurden auch auf Phellandren untersucht. Mit Natriumnitrit und der berechneten Menge Essigsäure konnte aber die von Pesci[3]) beschriebene characteristische Verbindung $C_{10}H_{16}.N_2O_3$ nicht erhalten werden, während ein Vergleichspräparat von Phellandren die Reaction sehr schön zeigte.

Zur physikalischen Untersuchung wurde die auch von Gladstone angewandte Fraction (Sdp. 171°) benutzt und hierbei erhalten:

Dichte	Brechungsindices bei 18°			
d^{18}_4	H_α	Na	H_β	H_γ
0.8785	1.46189	1.46476	1.47181	1.47783
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3129	0.3145	42.55	42.78	43.81	1.26
Berechnet für $C_{10}H_{16}$ =:		43.13	43.54		1.20

Diese Beobachtungen weichen von denjenigen Gladstone's beträchtlich ab. Die Brechungsindices sind zwar wenig verschieden, wohl aber die Dichte, für welche Gladstone den sehr viel niedrigeren Werth von 0.8510 bei 20° fand. Aus Gladstone's Messungen ergiebt sich die Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ zu 43.68, während das vorliegende

---

[1]) W. A. Tilden, Journ. Chem. Soc. 13, 514 ff. (1875).
[2]) O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 245, 251 (1888).
[3]) L. Pesci, Gazz. chim. 16, 225 (1886).

Präparat den Werth 42.55 lieferte, also eine erheblich verschiedene Zahl.

Die obigen Werthe $\mathfrak{M}_a$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ sind bedeutend kleiner als alle bisher für Terpene der Saturationsformel $C_{10}H_{16}$ |= beobachteten. So hat kürzlich Hr. Prof. Brühl[1]) für Terebenthen $\mathfrak{M}_a = 43.67$ und $\mathfrak{M}_{Na} = 43.89$ angegeben. Sie sind auch merklich kleiner als die von die Formel $C_{10}H_{16}$ |= von der Rechnung verlangten. Es ist daher die Gegenwart sauerstoffhaltiger Producte (Cineol), welche das Brechungsvermögen erniedrigen, in dem bei 171° siedenden Antheil des Lorbeeröles auch schon auf Grund der physikalischen Untersuchung anzunehmen. Und dies ist dann auch durch die Analyse bestätigt worden, welche ergab:

0.1938 g Substanz, 0.6030 g Kohlensäure, 0.2062 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$	
Kohlenstoff	84.85	88.24	77.92	pCt.
Wasserstoff	11.82	11.76	11.69	»

Die chemische und die physikalische Untersuchung des flüchtigen Antheils des Lorbeeröles führen demnach zu dem übereinstimmenden Resultate, dass dasselbe, und auch die um 171° siedende Fraction, kein einheitliches Terpen darstellt, sondern ein Gemenge von Cineol mit Kohlenwasserstoffen, unter welchen, wenn auch nur in kleiner Menge vorhanden, Pinen nachgewiesen werden konnte. Es steht dies im Einklang mit den von Wallach mitgetheilten Versuchen und es ist demnach nicht daran zu zweifeln, dass das für ein besonderes Terpen gehaltene »Lauren« vom Sdp. 171° nicht existirt.

Der leicht flüchtige Antheil des rohen Lorbeeröles bildet indessen keineswegs seinen Hauptbestandtheil. Ausser den vorher erwähnten phenolartigen Verbindungen und der Laurinsäure sind keton- oder alkoholartige Substanzen, wie Campher und Borneol mit Natrium feste Verbindungen bildend, in grosser Menge vorhanden. Aus den Natriumverbindungen (s. oben) können die Körper mit Wasser in Freiheit gesetzt werden und bilden ein zähflüssiges Oel, welches bei 20 mm Druck zwischen 71 und 184° übergeht. Es lag ausserhalb meiner Aufgabe, aus diesem complicirten Gemenge die betreffenden Verbindungen zu isoliren, zu deren Reindarstellung sehr viel grössere Quantitäten des kostbaren Ausgangsmaterials, als mir zur Verfügung standen, nothwendig sein würden.

Heidelberg, im Februar 1892.

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXV, 153 ff. (1892).

85. F. W. Schlieper: Ueber die Entbromung gewisser aromatischer Körper durch Zinnchlorür.

(Eingegangen am 15. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Reductionsproducte des durch Einwirkung von Brom auf *m*-Nitrophenol entstehenden *m*-Bromnitrophenols resp. der Aether desselben, finden sich in der Literatur zwei entgegengesetzte Angaben. Die ersten Versuche über den Gegenstand wurden im Jahre 1883 von Pfaff auf Veranlassung von Professor Victor Meyer angestellt. Während Pfaff (diese Berichte XVI, 661) bei der Reduction des freien Phenols sowie dessen Methyläthers bromfreie Körper, nämlich *m*-Amidophenol resp. *m*-Anisidin erhielt, giebt Lindner (diese Berichte XVIII, 612) an, dass aus den Aethern die normaler Weise zu erwartenden bromhaltigen Amine entstehen. Der Gegenstand bietet ein besonderes Interesse, da das gebromte *m*-Nitrophenol und seine Derivate in Bezug auf die Entbromung eine völlig isolirte Stellung einnehmen, gegenüber den übrigen gebromten aromatischen Körpern, deren Brom durch Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure nicht herausgenommen wird.

Von Herrn Professor Victor Meyer mit der Aufklärung der vorliegenden Widersprüche betraut, habe ich die Frage einer erneuten Untersuchung unterworfen und hierbei das Nachfolgende beobachtet.

m-Bromnitrophenol.

Das zu meinen Versuchen erforderliche Ausgangsmaterial habe ich mir durch directe Einwirkung von Brom auf *m*-Nitrophenol, ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels, dargestellt. Da *m*-Nitrophenol nur schwierig bromirt wird und ich bei Anwendung der theoretischen Menge Brom viel unverändertes Phenol zurück erhielt, so wurde stets das Doppelte der theoretisch erforderlichen Brommenge angewandt. Das fein pulverisirte *m*-Nitrophenol wurde, ohne dass von Aussen gekühlt zu werden brauchte, in einem Kölbchen mit der Gesammtmenge des Broms versetzt und das Gemisch einen Tag lang sich selbst überlassen. Das Reactionsproduct wurde dann zur Entfernung von Bromwasserstoff mehrfach mit Wasser verrieben und schliesslich durch Abpressen auf einem Thonteller von etwas anhaftendem Oel befreit. Die Krystallisation des Productes bot einige Schwierigkeiten, da dasselbe in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist und sich aus wässerigen Flüssigkeiten meistens ölförmig abscheidet. Als zweckmässigste Reinigungsmethode erwies es sich, das Rohproduct zunächst mehrfach aus concentrirter Salzsäure und dann aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn (1 : 4) umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt des Körpers wird von Pfaff als bei 110°, von Lindner hingegen

als bei 147° liegend angegeben. Ich erhielt nach häufigem Umkrystallisiren ein Product, welches, den Angaben Lindner's entsprechend, bei 147 bis 148° schmolz. Dass in diesem Körper wirklich ein Monobromnitrophenol vorlag, erweisen die folgenden Analysen:

I. 0.118 g Substanz lieferten 0.1048 g Bromsilber.
II. 0.1107 g Substanz lieferten 0.0940 g Bromsilber.
III. 0.1483 g Substanz lieferten 0.1337 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_3\begin{cases}OH\\NO_2\\Br\end{cases}$		Gefunden I.	II.	III.
Br	36.69	37.78	36.16	37.10 pCt.

Reduction des Bromnitrophenols.

Zur Reduction des Nitrokörpers wurden 1.3 g Substanz in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und mit 5.5 g Zinnchlorür einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Flüssigkeit zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne eingedampft war, wurde der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei Siedehitze ausgefällt. Das Filtrat wurde dann zunächst im Schwefelwasserstoffstrome über freier Flamme eingeengt und schliesslich im Kohlensäurestrome auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Um aus dem so erhaltenen salzsauren Salze die freie Base abzuscheiden, wurde ersteres mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbicarbonat versetzt und der hierdurch abgeschiedene Körper mit Aether aufgenommen. Ich erhielt so farblose Krystalle, welche, von zwei verschiedenen Darstellungen herrührend, bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

I. 0.1090 g Substanz lieferten 0.0151 g Bromsilber.
II. 0.0767 g Substanz lieferten 0.0167 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_3\begin{cases}OH\\NH_2\\Br\end{cases}$		Gefunden I.	II.
Br	42.55	5.89	9.26 pCt.

Es liegt demnach ein Gemisch eines bromfreien und eines bromhaltigen Amines vor, welches bei Darstellung I) aus
13 pCt. bromhaltigem und 87 pCt. bromfreiem
bei Darstellung II) aus 22 » » » 78 » »
Körper besteht.

Das Hauptreactionsproduct ist demnach der bromfreie Körper, so dass damit die Angaben von Pfaff bestätigt sind. Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des Reductionsmittels ausschliesslich der bromfreie Körper entstehen wird. Pfaff, welcher naturgemäss mit einem Ueber-

schusse des Reductionsmittels arbeitete, erhielt in der That nur bromfreie Substanz, während bei meinem Versuche, da ich nur das zur Reduction der Nitrogruppe erforderliche Quantum Zinnchlorür anwandte, ein kleiner Theil des Broms in der Substanz zurückblieb.

Reduction des Bromnitrophenetols.

Den Aethyläther des Bromnitrophenols stellte ich mir anfänglich durch Erwärmen des Phenols mit Natriumalkoholat und Jodäthyl auf dem Wasserbade dar. Ich erhielt so ein Product, welches sich in allen Eigenschaften mit dem von Lindner dargestellten identisch erwies. Dieser Aether wurde nun genau wie oben beschrieben reducirt und ich erhielt hierbei als Reductionsproduct ein farbloses Oel, welches sich als bromhaltig erwies und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

0.1177 g Substanz lieferten 0.0110 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\\Br\end{cases}$		Gefunden
Br	37.0	3.88 pCt.

Also auch hier liegt eine Mischung eines bromhaltigen und eines bromfreien Körpers vor, und zwar besteht dieselbe aus

11 pCt. bromhaltigen und 89 pCt. bromfreien Körpers,

so dass wiederum der bromfreie Körper das Hauptproduct ist.

Bei einem erneuten Versuche habe ich mir dann den gleichen Aether nach der Methode dargestellt, welche Lindner angewandt hat, nämlich durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl; das Endresultat war das gleiche:

0.1020 g Substanz lieferten 0.0162 g Bromsilber, was einem Bromgehalt von 6.66 pCt. entspricht. Die Mischung besteht demnach aus 18 pCt. bromhaltigem und 82 pCt. bromfreiem Körper.

Um festzustellen, dass das Reductionsproduct der Hauptmenge nach aus *m*-Phenetidin besteht, wurde dasselbe der Destillation unterworfen. Bei Atmosphärendruck siedete dasselbe unter theilweiser Zersetzung zwischen 250—260°. Die so gewonnene farblose Base wurde dann durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in ihr Acetylderivat übergeführt, welches den für *m*-Acetphenetidin angegebenen Schmelzpunkt von 96° zeigte.

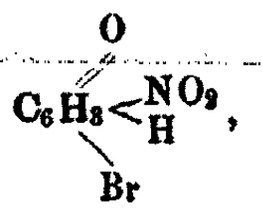
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1153 g Substanz lieferten 8 ccm Stickstoff bei 14° und 763 mm B.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NH.CO.CH_3\end{cases}$		Gefunden
N	7.9	8.1 pCt.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich demnach die Richtigkeit der Angaben Pfaff's, entgegen denjenigen von Lindner, in Bezug auf das Verhalten der bromirten Körper; dagegen ist die Lindner'sche Angabe betreffend den Schmelzpunkt des gebromten *m*-Nitrophenols, gegenüber derjenigen Pfaff's die richtige.

Sucht man nach einer Erklärung für die beschriebenen Erscheinungen, so bieten sich hier zwei Möglichkeiten dar. Man könnte 1) annehmen, dass in Folge der Configuration des in Frage stehenden Moleküls, dessen Halogenatom nur sehr locker an seinem Kohlenstoffatom haftet. 2) liegt die Möglichkeit vor, dass das Bromnitrophenol keinen tertiären, sondern einen secundären Benzolring enthält, so dass ihm die folgende Formel zukäme



welche das abweichende Verhalten desselben gegenüber anderen halogensubstituirten aromatischen Körpern wohl erklären würde.

Unter dieser Annahme müsste der Körper Ketoncharakter besitzen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Bromnitrophenol mit den gebräuchlichen Ketonreactiven, wie Hydroxylamin und Phenylhydrazin, behandelt. Es wollte jedoch auf keine Weise gelingen, ein Oxim oder Hydrazon zu erhalten, so dass damit die 2. Annahme sehr unwahrscheinlich wird. Befremdend erscheint es, weshalb gerade das *m*-Bromnitrophenol sein Bromatom bei der Reduction so leicht verliert, während andere Körper, die notorisch ein sehr leicht beweglichesHalogenatom enthalten, wie *o*- und *p*-Chlor- resp. Brom-Nitrobenzol nach den vorliegenden Angaben bei der Reduction halogensubstituirte Amine liefern. Ob auch andere Bromnitrophenole bei der Reduction vielleicht ein ähnliches Verhalten zeigen, untersuche ich zur Zeit.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

86. Alex. Naumann: Ueber Rückverwandlung von Wärme in haltbare chemische Energie durch Erzeugung von Wassergeneratorgas und von Kohlendioxydgeneratorgas.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Umwandlung von Kohle in Heizgas sind hauptsächlich drei Wege gangbar: Die Leuchtgasbereitung durch trockene Destillation der Steinkohle; die Wassergasbereitung durch Einwirkung von Wasser auf erhitzte Kohle; die Generatorgasbereitung durch Verwandlung von überschüssiger Kohle durch Luft in Kohlenoxyd.

Die Leuchtgasbereitung überträgt nur einen kleinen Bruchtheil des Wärmevorraths der Steinkohle auf den gasförmigen Brennstoff. Auch schliesst der verhältnissmässig hohe Preis des Leuchtgases die Anwendung desselben als Heizgas im Grossbetriebe aus. Im Kleintriebe wird es für Zwecke der Heizung und Arbeitsleistung benutzt in Ermangelung eines billigeren gasförmigen Brennstoffs, weil es eben an allen grösseren Orten zu haben ist.

Die Wassergasbildung ist endothermisch, sie erfordert Zufuhr von Wärme gemäss der thermochemischen Umsetzungsgleichung

$$H_2O(\text{flüssig}) + C = H_2 + CO \;.\;.\;.\;. \quad -38770 \text{ cal.}$$

Die deshalb ziemlich verwickelten Vorrichtungen zur Erzeugung von Wassergas lassen nur eine Bereitung desselben in grossem Maassstabe vortheilhaft erscheinen, dann aber auch so vortheilhaft, dass in den Städten Nord-Amerikas das Wassergas auch für Leuchtzwecke das gewöhnliche Leuchtgas grösstentheils und mitunter ganz verdrängt hat, indem demselben das Leuchtvermögen durch sogenannte Carburirung ertheilt wird.[1])

Die Generatorgasbereitung ist vergleichsweise sehr einfach und leicht ausführbar. Die Bildung des Generatorgases ist exothermisch, sie macht Wärme frei:

$$\underbrace{C + O + 53.6 \text{ Gewichtstheile Stickstoff}}_{\text{Luft}} = \underbrace{CO + 53.6 \text{ Gewichtstheile Stickstoff}}_{\text{Generatorgas}} \;.\;.\;.\;. + 29690 \text{ cal.}$$

Durch diese eigene Bildungswärme würde das Generatorgas eine

---

[1]) Damit dürfte meine bezüglich des Wassergases vor mehr als zehn Jahren im Schlusssatze meiner Schrift: Die Heizungsfrage, mit besonderer Rücksicht auf Wassergaserzeugung und Wassergasheizung; Giessen, J. Ricker'sche Buchhandlung 1881, auf S. 96 niedergelegte Aeusserung: »Wo aber die Theorie so günstige Aussichten eröffnet, da pflegt heutigen Tags die praktische Ausführung nicht lange zurückzustehen« sich bewahrheitet haben.

Temperaturerhöhung von 2169° erfahren.[1]) Wenn nun mit dieser hohen Temperatur das Generatorgas sofort aus dem Erzeugungsraum auf kürzestem Wege in den Verbrennungsraum tritt, so wird seine Bildungswärme von 29690 cal. mit ausgenutzt.[2]) Wird aber das Generatorgas weiter geleitet oder für beliebig spätere Verwendung aufgespeichert, so geht durch Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur von 15° die Bildungswärme von 29690 cal. für unmittelbare Heizzwecke verloren und es verbleibt nur die Verbrennungswärme von einem Molekül Kohlenoxyd mit 67960 cal. Der Verlust beträgt also 30.4 pCt. der Verbrennungswärme 97650 cal. des zur Erzeugung des Generatorgases verbrauchten Kohlenstoffs.

Um nun diese in Form der höheren Temperatur des eben gebildeten Generatorgases sich darstellende Wärmemenge demselben bleibend einzuverleiben, kann man diese vergängliche Wärme auf zwei naheliegende Arten in bleibende chemische Energie umsetzen.

Entweder man leitet mit der Luft in den Generator so viel Wasser, wie auf Kosten der Generatorgasbildungswärme von + 29690 cal. durch Kohle reducirt werden kann unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxyd, welche sich dem gleichzeitig entstandenen Generatorgas beimengen. Dadurch wird ein Heizgas erzeugt, welches Wassergeneratorgas genannt werden mag.

Oder man leitet mit der Luft in den Generator so viel Kohlenoxyd, wie auf Kosten der Generatorgasbildungswärme von + 29690 cal. durch Kohle reducirt werden kann unter Bildung von Kohlenoxyd, welches sich dann dem gleichzeitig entstandenen Generatorgas beimengt. Hierdurch wird ein Heizgas erzeugt, welches Kohlendioxydgeneratorgas genannt werden mag.

Es soll nun für jedes dieser beiden Heizgase die Zusammensetzung, die Verbrennungswärme, die Flammentemperaturerhöhung und die Wärmeabgabe der Verbrennungsgase bei gleicher Temperaturerniederung um 1° mit den entsprechenden Grössen des Generatorgases verglichen werden. Das theilweise recht umständliche und mühsame Ableitungsverfahren für diese Werthe darf ich hier nur andeuten und beschränke mich auf die Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Zusammensetzung des Wassergeneratorgases aus flüssigem Wasser von 15° und aus gasförmigem Wasser von 15° berechnet sich aus den nachstehenden thermochemischen Umsetzungsgleichungen I und

---

[1]) Unter der Voraussetzung, dass die beobachteten specifischen Wärmen seiner Bestandtheile auch für höhere Temperaturen zutreffen.

[2]) Abgesehen von unvermeidlichen Verlusten durch Ableitung, Strahlung u. dergl., welche bei dieser theoretischen Betrachtung überhaupt ausser Acht bleiben müssen, als unter verschiedenen Umständen sehr schwankende Grössen, welche bei der praktischen Ausführung durch geeignete Anordnungen möglichst herabzudrücken sind.

II bezw. I und III; diejenige des Kohlendioxydgeneratorgases aus I und IV.

I. $C + O + \underbrace{53.6 \text{ Gewichtstheile Stickstoff}}_{\text{Luft}} = \underbrace{CO + 53.6 \text{ Gewichtstheile Stickstoff}}_{\text{Generatorgas}} \ldots + 29690$ cal.

II. H_2O (flüssig) $+ C = \underbrace{H_2 + CO}_{\text{Wassergas}} \ldots - 38770$ cal.

III. H_2O (gasförmig, von 15°) $+ C = \underbrace{H_2 + CO}_{\text{Wassergas}} \ldots - 27970$ cal.

IV. $CO_2 + C = 2CO \ldots - 38270$ cal.

In der folgenden Tafel sind für Wassergeneratorgas erstens die gleichzeitig sich bildenden und sich mischenden Mengen von Generatorgas und von Wassergas als Bestandtheile gesondert und zweitens die Mengen der chemischen Einzelbestandtheile aufgeführt, und ebenso für Kohlendioxydgeneratorgas die gleichzeitig sich bildenden und mischenden Mengen von Generatorgas und von aus zugeführtem Kohlendioxyd und der Kohle erzeugbarem Kohlenoxyd als Bestandtheile gesondert und zweitens die Mengen der chemischen Einzelbestandtheile aufgeführt.

1. Zusammensetzung des Generatorgases:

Kohlenoxyd	34.3 Vol.-Proc.
Stickstoff	65.7 »
	100.0 Vol.-Proc.

2. Zusammensetzung des Wassergeneratorgases:

		aus flüssigem Wasser von 15°	aus gasförmigem Wasser von 15°
1.	Generatorgas (CO + 53.6 Gew.-Th. Stickstoff)	65.55	57.9 Vol.-Proc.
	Wassergas (H_2 + CO)	34.45	42.1 »
		100.00	100.0 Vol.-Proc.
2.	Wasserstoff	17.2	21.1 Vol.-Proc.
	Kohlenoxyd	39.7	40.9 »
	Stickstoff	43.1	38.0 »
		100.0	100.0 Vol.-Proc.

3. Zusammensetzung des Kohlendioxydgeneratorgases:

1.	Generatorgas (CO + 53.6 Gewichtstheile Stickstoff)	65.3 Vol.-Proc.
	Kohlenoxyd (aus zugeführtem Kohlenoxyd und Kohle)	34.7 »
		100.0 Vol.-Proc.
2.	Kohlendioxyd	57.1 Vol.-Proc.
	Stickstoff	42.9 »
		100.0 Vol.-Proc.

Ein Ueberblick über die vorverzeichnete volumprocentige Zusammensetzung der drei Heizgase lässt ohne Weiteres die bedeutende Ueberlegenheit des Wassergeneratorgases und des Kohlendioxydgeneratorgases über das Generatorgas ersehen. Sie tritt von verschiedenen Gesichtspunkten aus noch deutlicher hervor bei der vergleichung der nachfolgend aufgeführten Werthe: 1) für die Verbrennungswärmen von ein Liter der Heizgase, welche aus der vorstehenden Zusammensetzung und den bekannten Verbrennungswärmen der Bestandtheile berechnet worden sind; 2) für die Flammentemperaturerhöhungen, welche aus den Verbrennungswärmen und den specifischen Wärmen und Mengen der nach der Verbrennung vorhandenen Verbrennungsgasbestandtheile berechnet worden sind; 3) für die Wärmeabgaben der von einem Liter Heizgas gelieferten Verbrennungsgase bei gleicher Temperaturerniedrigung um 1°. Diese letzten Werthe zusammen mit den Flammentemperaturerhöhungen gestatten die Veranschlagung des Bruchtheils der Verbrennungswärme der Heizgase, welcher für bei bestimmten Temperaturen sich vollziehende Vorgänge zugute gemacht werden kann. Zur vergleichenden Beurtheilung sind auch für Wassergas die betreffenden Werthe berechnet und beigefügt worden. Es ist stets Verbrennung in der theoretisch nöthigen Luftmenge vorausgesetzt:

Verbrennungswärme, Flammentemperaturerhöhung und Wärmecapacität der Verbrennungsgase für l_0.

Heizgas	Verbrennungswärme von 1 L., bezogen auf gasförmiges Wasser v. 15° als Verbrennungsproduct	Flammentemperaturerhöhung	Wärmeabgabe der von 1 L. Heizgas gelieferten Verbrennungsgase f. 1° Temperaturerniedrigung
1. Generatorgas	1044 cal.	1904°	0.5487 cal.
2. Kohlendioxydgeneratorgas .	1739 »	2449°	0.7101 »
3. Wasser-Generatorgas aus flüssigem Wasser von 15° .	1652 »	2356°	0.7016 »
4. Wassergeneratorgas aus gasförmigem Wasser von 15° .	1790 »	2431°	0.7363 »
5. Wassergas	2812 »	2830°	0.9934 »

Die vorstehend nach Vorgängen und Erfolgen theoretisch dargelegten Umwandlungen vergänglicher Wärme in haltbare chemische Energie sind bereits zur technischen Ausführung gelangt.

Das sogenannte Dowson-Gas[1]) ist technisches Wassergeneratorgas. Wenn zu seiner Herstellung Luft und Wasserdampf gemeinsam in erhitzte Kohlen eingeführt werden, so unterscheiden sich die für Wasserdampf geltenden Werthe nur unerheblich von den oben für gasförmiges Wasser von 15° berechneten, weil die Unterschiede der Verdampfungswärme des Wassers für 15° und für höhere Temperaturen nicht sehr beträchtlich sind. Ein solches technisches Wassergeneratorgas hatte nach Dowson's[2]) eigenen Angaben die folgende Zusammensetzung I, ein anderweit bereitetes nach einem Berichte von Schilling[3]) die Zusammensetzung II:

Bestandtheile	I.	II.
Wasserstoff	18.73 Volproc.	17 Volproc.
Kohlenoxyd . . .	25.07 »	23 »
Methan	0.31 »	2 »
Aethylen	0.31 »	—
Kohlendioxyd . . .	6.57 »	6 »
Stickstoff	48.98 »	52 »
Sauerstoff	0.03 »	—
	100.00 »	100 »

[1]) Journal für Gasbeleuchtung, 1881, 674. — Deutsches Reichs-Patent No. 27165; siehe Wagner-Fischer, Jahresber. chem. Techn. 1887, 189 bis 193. — Das Dowson-Gas war schon 1885 in England bereits vielfach zu Heiz-, Schmelz- und Motoren-Zwecken im Gebrauch. Vgl. E. Blass, Stahl und Eisen 1886, Nr. 1 (im vorliegenden Sonderabdruck S. 7). Uebrigens findet sich die Herstellung von Wassergeneratorgas wenigstens für sofortige Verwendung nach unmittelbarem Uebertritt aus dem Generator in den Verbrennungsofen auch anderwärts. Vgl. z. B. C. F. A. Jahn's Sonderschrift: Zwei Leuchtgasöfen u. s. w., Prag im Oktober 1881, Selbstverlag des Verfassers, S. 14. — Noch früher hat J. Quaglio, auf die Darstellung von Wassergeneratorgas hingewiesen, dieselbe aber damals wegen des Stickstoffgehalts für unpraktisch erklärt, in seiner Schrift: Das Wassergas als der Brennstoff der Zukunft, Wiesbaden 1880, S. 23. — In der Frankfurter elektrotechnischen Ausstellung 1890 diente ein in einem Nebenbau bereitetes Wassergeneratorgas zum Betriebe eines Gasmotors von 60 HP in 'der Maschinenhalle, der mit einer Dynamo gekuppelt war zum Laden der Accumulatorenbatterien des Theaters.

[2]) Wagner-Fischer, Jahresber. chem. Technol. 1887, 171.

[3]) R. Biedermann, techn. chem. Jahrbuch 1889-90, 12, 206.

Bedenkt man, dass das in dem technischen Wassergeneratorgas noch enthaltene Kohlendioxyd bei vollständiger Reduction[1]) sein doppeltes Volum an Kohlenoxyd liefern würde und dass oben für die Bildung des theoretischen Wassergeneratorgases reiner Kohlenstoff vorausgesetzt wurde, so erklären sich die Abweichungen in der Zusammensetzung des theoretischen und des technischen Wassergeneratorgases.

Nach Dowson's Verfahren wird die Bildungswärme des Generatorgases bezw. die Wärme von höherer Temperatur, mit welcher dasselbe den Generator verlassen würde, wirklich umgesetzt in chemische Energie des Wassergases, welches sich aus dem gleichzeitig mit Luft in den Generator eingeleiteten Wasserdampf und Kohle erzeugt und dem Generatorgas beimengt unter Bildung von Wassergeneratorgas.

Bei dem neuen Siemens-Ofen[2]) geschieht theilweise das Gleiche. Es wird auch Wasserdampf in den Generator eingeblasen. Ausserdem aber wird noch die Hälfte der bei der Verwendung des Heizgases entstehenden Verbrennungsgase von hoher Temperatur wieder in den Generator geleitet. Da diese Abgase sowohl Wasserdampf wie Kohlendioxyd enthalten, so entsteht abermals Wassergeneratorgas, aber auch Kohlendioxydgeneratorgas, und neben der Bildungswärme des Generatorgases oder der höheren Temperatur, mit welcher es den Generator verlassen würde, wird auch die höhere Temperatur eines Theils der Verbrennungsgase in chemische Energie umgesetzt, die sich in vermehrter Erzeugung von Wasserstoffgas ($H_2O + C = H_2 + CO$) und von Kohlenoxyd ($CO_2 + C = 2CO$) darstellt. Gasförmiges Wasser müsste sich um 3230° abkühlen, damit es ohne sonstige Wärmezufuhr durch Einwirkung erhitzter Kohle in Wassergas verwandelt werde. Kohlendioxyd müsste sich um 4008° abkühlen, damit es ohne sonstige Wärmezufuhr durch Einwirkung erhitzter Kohle in Wassergas verwandelt werde. Kohlendioxyd müsste sich um 4008° abkühlen, damit ohne sonstige Wärmezufuhr durch Einwirkung auf erhitzte Kohle Kohlenoxyd entstehe. Freilich liefert auch der in den heissen Abgasen enthaltene Stickstoff beträchtliche Wärme für die beiden erwähnten Vorgänge. Doch beschränkt gerade die Einfuhr verhältnissmässig grosser Stickstoffmengen mit den Verbrennungsgasen in den Generator und damit in das entstehende Heizgas die besagte Ausnutzung der

---

[1]) Die jedoch nie ganz möglich ist: vergl. Alex. Naumann und C. Pistor, diese Berichte 1885, 18, 1654 und 2897; Julius Lang, Zeitschrift physikal. Chem. 1888, 2, 176 ff.

[2]) Engl. Patent 1889, No. 4644; siehe Wagner-Fischer, Jahresber. chem. Technol. 1890, 189—192; Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1891, 77—88.

Wärme der Verbrennungsgase. Dementsprechend wird bei dem neuen Siemens-Ofen nur die Hälfte der Verbrennungsgase wieder in den Generator eingeleitet. Die theoretische Lage dieser Grenze, welche bei dem geschilderten Verfahren auch von der Temperatur der wieder in den Generator einzuführenden Verbrennungsgase abhängt, wird wesentlich mitbestimmt durch die nachverzeichnete Zusammensetzung der Verbrennungsgase von je 1 Liter Generatorgas, Wassergeneratorgas, Kohlendioxydgeneratorgas und zum Vergleich Wassergas mit der theoretisch nöthigen Luftmenge unter Mitberücksichtigung oben schon aufgeführter Werthe. (Ihre nähere Erläuterung dürfte sich mehr für einen anderen Ort eignen):

Mengen der Verbrennungsgase in Grammen von je 1 Liter theoretisches Heizgas.

Heizgas	Verbrennungsgase		
	Kohlendioxyd	Stickstoff	Wasser
Generatorgas	0.6762 g	1.6474 g	—
Wassergeneratorgas aus gasförmigem Wasser von 15°	0.806 »	1.965 »	0.171 g
Kohlendioxydgeneratorgas	1.125 »	1.909 »	—
Wassergas	1.064 »	3.207 »	0.504 »

Die kurz dargelegte, auf wissenschaftlichen Beobachtungswerthen fussende Theorie des Wassergeneratorgases und des Kohlendioxydgeneratorgases, deren Bildung eine sofortige Umwandlung entstandener vergänglicher Wärme von hoher Temperatur in haltbare chemische Energie bedeutet, giebt die Höchstbeträge der auf diesen Wegen zu erreichenden Vortheile, zu deren Beurtheilung die berechneten Zahlenwerthe von verschiedenen Gesichtspunkten aus in bündigster Form die Grundlage liefern. Eine Vergleichung derselben mit den bereits praktisch erzielten Erfolgen würde der Technik Fingerzeige bieten, inwieweit sich die Ausnutzung der Wärmevorräthe in den natürlichen Brennstoffen noch gewinnbringender gestalten lässt, und verständigem Urtheil keineswegs zu Irrthümern Veranlassung geben können.

Giessen, den 14. Februar 1892.

87. W. E. Stone: Die Verdaulichkeit der Pentosane.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das verbreitete Vorkommen der Pentosane oder Urstoffe der Pentosen in der Pflanzenwelt ist schon mehrfach bewiesen worden [1]). In vielen Fällen ist ihre Menge ganz beträchtlich, wie z. B. in Weizenkleie, Stroh, Biertrebern, Rübsenschnitzeln u. s. w., wobei ihr Werth als Nährstoff in Betracht kommt.

Bei den üblichen analytischen Methoden sind diese Substanzen, neben vielen Anderen, unter dem allgemeinen Namen »stickstofffreier Extractstoff« gefasst. Es ist wohlbekannt, dass dieser Name sich auf keine einheitliche Substanz bezieht, sondern auf alle die stickstofffreien Körper, die in verdünnten Alkalien und Säuren löslich sind. Dazwischen können solche von ganz verschiedener Verdaulichkeit und verschiedenem Nährwerth vorkommen. Als Beispiele solcher sind einerseits die Pentosane und andererseits die wahren löslichen Kohlenhydrate zu erwähnen.

Obgleich die complicirte Zusammensetzung der »stickstofffreien Extractstoffe« schon lange Zeit anerkannt ist, sind die Analytiker doch nicht im Stande gewesen diese Bestandtheile einzeln für sich zu bestimmen. Selbst die Bestimmung von Stärke oder Zucker in solchen rohen Materialien durch Inversionsmethoden kann sehr fehlerhaft sein, weil die Pentosane zu gleicher Zeit auch invertirt und als wahre Kohlenhydrate in Rechnung gezogen werden.

Nur in der letzten Zeit sind die Pentosane etwas eingehender studirt worden und mehrere analytische Methoden sind vorgeschlagen, wonach ihre Bestimmung, in Gegenwart von allen anderen Kohlenhydraten, ermöglicht ist. Von diesen Methoden sind besonders diejenigen von Tollens und de Chalmot [2]), sowie Tollens und Günther [3]) mit einigen Modificationen von mir [4]) zu erwähnen.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. XIII, 73 und diese Berichte XXIII, 3791. B. Tollens, Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen XXXIX, 449.

[2]) Diese Berichte XXIV, 694 und 3575.

[3]) Diese Berichte XXIII, 1751 und diese Berichte XXIV, 3575.

[4]) Diese Berichte XXIV, 3020.

In der eben angeführten Abhandlung (diese Berichte XXIV, 3575) machte Prof. Tollens darauf aufmerksam, dass die in meiner Abhandlung (diese Berichte XXIV, 3020) besprochene Methode die seinige und die seiner Mitarbeiter sei. Diesem widerspreche ich nicht, wünsche aber eine Bemerkung hinzuzufügen. In meiner Abhandlung stand (18. Zeile): »Zum Theil verfahre ich, wie Tollens und seine Mitarbeiter.« Dieses bezieht sich auf die Art und Weise der Destillation, wodurch das Furfurol gewonnen wird. Das zunächst darauf folgende und beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Furfurols, nämlich die Darstellung der Titrir-Lösung von Phenylhydrazin, die Ausführung der Titration damit und der Gebrauch der Fehling'schen Lösung als Indicator, ist jedoch von mir ausgearbeitet und von mir zuerst veröffentlicht worden.

Weil diese Methoden eine quantitative Bestimmung der Pentosane unter allen Bedingungen (im Futter sowohl wie im Excremente) gestattet, ist es jetzt erst möglich einen Begriff von der Verdaulichkeit dieser Körper zu bekommen.

In dieser Hinsicht habe ich einen Versuch ausgeführt, wonach, in kleinem Maasse, diese Frage beleuchtet wird.

Zwei Kaninchen wurden, unter analytischer Controlle des Futters und des Excrements, mit besonderer Rücksicht auf ihren Pentosangehalt, mit natürlicher pentosanhaltender Kost gefüttert. Die Resultate zeigen, dass, nach den obengenannten Bedingungen, in einem Versuch nur 60 pCt., in einem zweiten Versuch nur 40 pCt. der Pentosane verdaut wurden.

In der ersten Fütterungsperiode bekamen die Thiere ein Gemisch von gleichem Gewichte Weizenkleie und Maismehl. In der zweiten Periode bestand das Futter aus Weizenkleie allein. In beiden Fällen lieferte die Kleie die in Betracht kommenden Pentosane. Jeder Periode ging eine vorbereitende Fütterung mit dem betreffenden Material zuvor. Während des Versuchs wurde das ganze gebrauchte Futter gewogen, das Excrement gesammelt und nachher in lufttrockenem Zustand ebenfalls gewogen.

Die erste Periode dauerte zehn Tage, in welcher Zeit das Kaninchen »No. 1«, 533.8 g des Kleie- und Mehlgemisches brauchte und 118 g Excrement ausschied.

»No. 2« brauchte 344 g Futter und schied 71.8 g Excrement aus.

Durch Analyse dieser Materialien wurden die folgenden Werthe erhalten:

	Futter pCt.	Excrement von »No. 1« pCt.	Excrement von »No. 2« pCt.
Wasser	11.71	10.93	10.42
Asche	3.71	9.45	9.42
Rohfaser	5.42	16.48	19.43
Stickstoffsubstanz	12.69	18.63	17.00
Fett	4.03	2.07	1.64
Stickstofffreie Extractstoffe .	62.44	42.44	41.59
Gewonnenes Furfurol . . .	4.64	8.62	8.30
Pentosane (Furfurol × 1.38) .	6.40	11.90	11.48
Procent Pentosane in den stickstofffreien Extractoffen . .	10.25	28.04	27.53

Das gefundene Furfurol entspricht einer gewissen Quantität von Pentosanen, aber in unbekanntem Verhältniss. In der Annahme, dass

die Pentosane, $(C_5H_8O_4)_n$(?), durch Hydrolyse in Pentosen, $(C_5H_{10}O_5)_n$, übergeführt und diese wieder durch Wasserabspaltung in Furfurol, $(C_5H_4O_2)_n$, umgewandelt wurden, steht das letztere zu den ersteren in dem Verhältnisse wie 1 zu 1.38. Sicher ist dieses Verhältniss etwas grösser, weil die Ueberführung der Pentosane in Furfurol nicht quantitativ, sondern mit mehr oder weniger Verlust nach der obigen Theorie verläuft. Also ist die Menge der Pentosane in der That etwas mehr, als sich aus dem gefundenen Furfurol direct berechnen lässt[1]). In Mangel genauerer Kenntnisse des Gegenstandes möchte ich aber vorläufig diese minimalen Werthe hier anführen.

Aus den obigen Analysen folgt, dass »No. 1« eine Quantität Pentosane gleich 24.768 g Furfurol verbrauchte, wovon 10.172 g wieder ausgeschieden und 14.596 g oder 58.93 pCt verdaut wurde.

»No. 2« verbrauchte Pentosane, 15.862 g Furfurol entsprechend, wovon 5.955 g ausgeschieden und 9.90 g oder 62.46 pCt verdaut wurde.

Bemerkenswerth ist es, dass, während im Futter die Pentosane (resp. Furfurol) nur 10.25 pCt. von dem sämmtlichen »stickstofffreien Extractstoff« betrugen, dieselben im Excremente bis zu 28.04 resp. 27.53 pCt. gestiegen waren.

Nach der ersten Periode wurde »No. 1« acht Tage lang mit Kleie allein gefüttert, als Vorbereitung für eine gleich darauf folgende Versuchsperiode von sechs Tagen. Während des Versuches verbrauchte das Thier 415 g Kleie und schied 172.3 g Excrement aus.

Es folgen hier die analytischen Ergebnisse:

	Kleie pCt.	Excrement pCt.
Wasser	11.06	14.22
Asche	7.40	9.50
Rohfaser	9.91	19.27
Stickstoffsubstanz	16.00	11.00
Fett	4.36	2.34
Stickstofffreie Extractstoffe . .	51.27	43.67
Gewonnenes Furfurol	7.16	10.59
Pentosane (Furfurol × 1.38) . .	10.88	14.61
Procent Pentosane in den stickstofffreien Extractstoff . . .	21.22	33.46

[1]) Siehe auch Tollens, de Chalmot und Günther, diese Berichte XXIV, S. 3583.

Dieses Mal wurden im Ganzen 29.743 g Pentosane (resp. Furfurol) verbraucht; 18.247 g wurden ausgeschieden und 11.496 g oder 38.31 pCt. verdaut. In dem »stickstofffreien Extractstoff« des Futters betrugen die Pentosane 21.22 pCt. des Ganzen: im Excrement war das Verhältniss 33.46 pCt.

Ausser der unvollkommenen Verdauung der Pentosane lehrt dieser Versuch das veränderliche Verhältniss der verschiedenen Bestandtheile des »stickstofffreien Extractstoffes« von verschiedener Herkunft. Während bei den sonstigen Verdauungsversuchen der »stickstofffreie Extractstoff« des Futters mit demjenigen der Excremente für gleichwerthig gehalten wird, ist es hieraus ersichtlich, dass die relative Menge der verschiedenen Bestandtheile sich sehr ändern kann.

Chemisches Laboratorium, Purdue University,
La Fayette, Indiana, U. S. A.

---

88. P. Bachmetjew: Magnetismus und Atomgewicht. (Antwort an Herrn L. Errera.)

(Eingegangen am 29. Juli).

Im Jahre 1889 veröffentlichte ich[1]) die von mir bereits seit 1885 bei verschiedenen physikalischen Untersuchungen[2]) benutzte Beziehung zwischen den magnetischen Eigenschaften und dem Atomgewichte der Elemente.

Gegen diese Beziehung veröffentlichte L. Errera[3]) an dieser Stelle eine Erwiderung, in welcher er meint, dass »durch dieselbe die Unrichtigkeit von Bachmetjew's Curve hinlänglich dargethan wäre.«

L. Errera stützt sich bei der gemachten Erwiderung auf drei Forscher: Lamy (1857), Faraday und Mouton (1878).

Der Erstere fand Aluminium, Kalium und Natrium paramagnetisch[4]) Nun befindet sich Kalium in der 4. Reihe des Mendelejeff'schen Systems der Elemente und muss folglich nach Errera, weil in der geraden Reihe, paramagnetisch sein. Soweit würde es stimmen; be-

---

[1]) Journ. der russ. chem.-phys. Gesellsch. 21, pag. 39 (1889); Exner's Repert. 27, pag. 557 (1890).

[2]) »Elektricität«, Journ. russ. techn. Gesellsch. 1885.

[3]) Diese Berichte XXIV, 88.

[4]) Ich habe diese 3 Metalle aus Versehen als diamagnetisch bezeichnet, welcher Umstand, wie weiter unten zu ersehen ist, den Charakter meines Schemas jedoch nicht ändert.

trachten wir aber Aluminium und Natrium, welche von Lamy gleichfalls für paramagnetisch gefunden werden, so ersehen wir, dass dieselben in ungerader Reihe (3.) des periodischen Systems sich befinden, d. h. diese Metalle werden »der Regel von Errera zu Liebe« als diamagnetisch hingestellt.

Zieht man den Umstand in Betracht, dass es sehr schwer ist, chemisch reine Körper darzustellen, und dass geringe Beimischungen von Eisen den Körper sofort paramagnetisch machen (nach W. Weber ist der Diamagnetismus des Wismuths unter sonst gleichen Umständen $2^1/_2$ Millionen Mal geringer als der Paramagnetismus des Eisens), so wird es klar sein, dass wir nur bei diamagnetisch gefundenen Elementen nicht in Zweifel sein können, dass dieselben wirklich diamagnetisch sind. Aus diesem Grunde habe ich die Curve für Gruppe III auch nicht vollständig ausgezogen, sondern nur punktirt.

Da die Grösse des Para- resp. Diamagnetismus des Natriums, Aluminiums und Kaliums noch nicht festgestellt ist, kann man die betreffenden Elemente auf der Curve zwischen Sauerstoff und Chrom selbstverständlich so placiren, dass dieselben sogar alle drei paramagnetisch werden, ohne dass mein Schema dadurch den sicher festgestellten para- und diamagnetischen Elementen keinen Platz geben würde.

Wollen wir uns zum zweiten Forscher (Faraday) wenden. Er fand, dass Titan, Palladium, Osmium und Platin paramagnetisch sind. Und in der That zeigt sich das uralische, natürliche Platinerz zuweilen sehr stark paramagnetisch, weil dasselbe eisenhaltig ist; die Legirung von Eisen und Platin ist auch paramagnetisch.[1]) Wird das Platin dagegen chemisch rein, z. B. aus reinem Platinsalmiak durch Erhitzen im Luftstrome dargestellt, so besitzt es diamagnetische Eigenschaften.[2]) Das hier erwähnte betrifft auch das Palladium[3]).

Die ausgeführten Bezugsquellen genügen, um zu zeigen, dass das paramagnetische unreine Platin oder Palladium nach der Entfernung des Eisens diamagnetisch werden kann. Wären die beiden Metalle Platin und Palladium von vornherein chemisch rein und wirklich paramagnetisch, dann könnte man dieselben ohne eine beträchtliche Menge irgend eines stark diamagnetischen Metalls gar nicht diamagnetisch machen (vergl. die Daten von W. Weber).

L. Errera beruft sich auf die Versuche von Mouton, welcher mit dem von Stas bereiteten Platin experimentirte und dabei dasselbe paramagnetisch fand.

---

[1]) Daubrée, Compt. rend. 80, pag. 526 (1875).

[2]) Kokscharof, Bull. de St. Petersb. 7, pag. 1771 (1867).

[3]) Graham, Pogg. Ann. 136, pag. 317 (1869); Blondlot, Compt. rend. 85, pag. 68 (1877); Beetz, Wied. Ann. 5, pag. 19 (1878); G. Wiedemann, Elektr. 3, pag. 798 (1883).

Gestützt auf das oben Angeführte schliessen wir, dass, obwohl das Material bei Stas rein war, die Versuche von Mouton dennoch nicht mit den nöthigen Vorsichtsmaasseregeln ausgeführt wurden.

Nun kommen wir aber zu den anderen Daten von Faraday, dessen Versuche von L. Errera, wie es scheint, als allein richtige betrachtet werden.

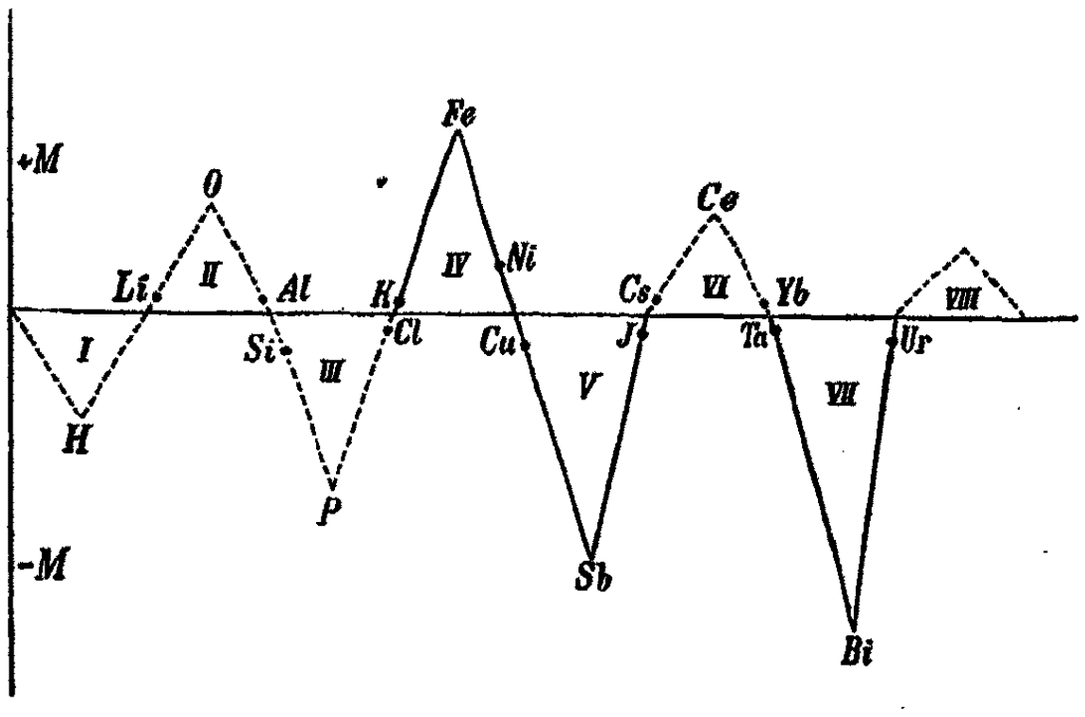
Faraday fand als diamagnetisch folgende Elemente: Wolfram, Iridium, Rhodium, Uran, Arsen, Gold, Kupfer, Silber, Blei, Quecksilber, Cadmium, Zinn, Zink, Antimon, Wismuth, welche ihrem Diamagnetismus nach in aufsteigender Reihe gehen.

Von diesen Elementen stehen bei Errera in geraden Reihen folgende: Rhodium (6), Wolfram (10), Iridium (10), Uran (12), d. h. diese Elemente waren bei Faraday diamagnetisch, bei Errera dagegen sind sie paramagnetisch geworden.

Es giebt noch andere Forscher, deren Ergebnisse mit der Regel von Errera nicht stimmen. So fand z. B. Poggendorff[1]) Niob und Tantal schwach diamagnetisch, während diese Elemente bei Errera paramagnetisch sind (6. und 10. Reihe).

Jetzt wollen wir sehen, ob mein Schema »jedenfalls den sicher bewiesenen Thatsachen weit weniger entspricht« als die Regel Errera's.

Von qualitativer Seite bilden die Ausnahme von der Regel von Errera folgende Elemente: Niob, Rhodium, Palladium, Tantal, Wolfram, Iridium, Platin, Uran, während bei mir keine einzige Ausnahme zu treffen ist, wie es auch aus dem folgenden Schema zu ersehen ist:



In diesem Schema sind auf der horizontalen Axe die Atomgewichte, während auf der verticalen die Werthe des Para- (+ *M*) resp.

[1]) Pogg. Ann. 73, pag. 619 (1848).

Diamagnetismus (— M) aufgetragen sind[1]). Ich habe hier der Kürze wegen nur solche Elemente aufgezeichnet, deren Para- resp. Diamagnetismus ein Maximum oder Minimum ist. Ich habe hier die Stellung der Elemente für die Gruppen I, II und III, um den überflüssigen Streit zu beseitigen, so abgeändert, dass die Elemente Kalium, Aluminium und Titan mit den wenn auch zweifelhaften Angaben vom Lamy jetzt übereinstimmen.

Ueber die Consequenzen, welche aus meinem Schema folgen, siehe in »Exner's Repert.« **27**, pag. 557 (1890).

Sofia (Bulgarien), Physik. Labor. d. Hochschule.

39. P. Schottländer: Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 18. Januar.)

Spektroskopische Studien und spektro-photometrische Versuche zur Charakterisirung der Didymcomponenten.

Die Absorptionsspectra der Didymsalze sind bereits Gegenstand so zahlreicher Untersuchungen gewesen, dass es fast müssig erscheinen möchte, weitere Mittheilungen darüber zu veröffentlichen, bevor nicht die einzelnen Componenten des Didyms, auf deren Existenz man durch Spectralbeobachtung geschlossen hat, in Wirklichkeit isolirt worden sind. Die vorläufige Aussichtslosigkeit einer solchen Isolirung und namentlich die Unsicherheit darüber, welche der vermutheten Componenten man denn nun der eigentlichen Didymgruppe zuzuzählen habe, und welche von ihnen anderen Elementgruppen, mögen indess die im Nachstehenden gegebene Beschreibung einer eingehenden optischen Untersuchung rechtfertigen, welche mit dem am Schlusse der vorigen Abhandlung[2]) erwähnten Didymmaterial angestellt wurde. Obwohl die positiven Ergebnisse dieser Arbeit nur spärliche sind, so werden dieselben vielleicht dazu beitragen, manche der einschlägigen Fragen ihrer Lösung näher zu führen.

---

[1]) Die Werthe für — M sind hier nicht zu vergleichen mit denen für + M, da die Letzteren hier in vergrössertem Maassstabe dargestellt sind.

[2]) Diese Berichte XXV, 390.

Zur Beurtheilung der Theorie von Krüss und Nilson [1]), dass fast jedes der zahlreichen in den Absorptionsspectren der seltenen Erden beobachteten Maxima einem besonderen Element seinen Ursprung verdankt, bietet die nachfolgende Untersuchung keinerlei directe Anhaltspunkte; wohl aber sind wir genöthigt, sogar noch einen Schritt weiter zu gehen und anzunehmen, dass nicht jedes Absorptionsmaximum als Charakteristicum für nur ein bestimmtes Element betrachtet werden darf. Denn wie schon Demarçay [2]) im Jahre 1887 aus seinen Spectralbeobachtungen schloss, und wie durch die hier mitzutheilenden Versuche bewiesen wird, sind im Didym zwei verschiedene Substanzen enthalten, welche als Nitratlösung scheinbar genau an derselben Stelle des Spectrums ($\lambda = 468.9$) ein starkes Maximum der Absorption besitzen: es müsste denn sein, dass alle bisher aus der Beschaffenheit der Absorptionsspectra auf die Constitution der seltenen Erden gezogenen Schlüsse aus irgend einem Grunde illusorisch wären.

Diese Thatsache der Coïncidenz je eines Streifens zweier verschiedenen Körper, welche wahrscheinlich auch in mehreren der von Krüss und Nilson geprüften Materialien gleichzeitig enthalten waren, ist dann, wie später noch gezeigt werden soll, freilich allein schon genügend, um auf indirectem Wege die Unrichtigkeit einer Anzahl von Folgerungen darzuthun, welche jene Forscher auf die verschiedenen Intensitätsverhältnisse der Absorptionsstreifen gegründet haben.

Da die spectroskopische Vergleichung von Lösungen unbekannten Gehalts an absorbirender Substanz manche Täuschungen veranlassen kann, so ging man durchweg von Lösungen aus, welche in 1 ccm 0.100 g des Oxyds R_2O_3 einer jeden Fraction als neutrales Nitrat ohne überschüssige Salpetersäure enthielten. Diese Lösungen sollen hier als Normallösungen bezeichnet werden. Den nöthigen Angaben über ihre Darstellungsweise sowie über die Beschaffenheit der einzelnen Oxyde soll zunächst noch eine kurze Mittheilung über die kleine Menge von Erden vorausgeschickt werden, welche aus der Endfraction [3]) durch die Behandlung mit Kaliumsulfat abgeschieden worden waren.

Das Filtrat, sowie die erste Waschflüssigkeit der zunächst durch Dekantiren gewaschenen Kaliumdoppelsulfate gab nach starker Verdünnung und Zusatz von Salzsäure durch Fällung mit Oxalsäure einen sehr feinpulvrigen, sich schlecht absetzenden und calciumhaltigen

---

[1]) Diese Berichte XX, 2134.
[2]) Compt. rend. 105, 276.
[3]) loc. cit.

Niederschlag, der hauptsächlich aus Kaliumdoppeloxalaten der Erden zu bestehen schien. Dieser lieferte nach dem Waschen mit Wasser, Glühen, Lösen in Salzsäure, Fällen mit reiner Oxalsäure u. s. w. 2.98 g gelblicher Erden, deren Nitrate eine schön krystallinische, nicht sehr zerfliessliche, blass rosenrothe Masse darstellten. Eine höchst concentrirte Lösung der letzteren in Wasser zeigte folgende Absorptionsmaxima, die mit Hülfe der Bunsen'schen Millimeterscala bestimmt wurden (über das Spectroskop siehe weiter unten):

$\lambda =$		entspricht nach Krüss und Nilson dem Element:	
655	ziemlich schwach	Er_α	Diese Streifen, bis auf $\lambda = 450$, der noch sehr schwach in der Endfraction auftrat, waren nur in dieser Yttriumfraction aufzufinden; die zugehörigen Elemente bilden daher leichtlösliche Kaliumdoppelsulfate.
572	sehr schwach	?	
537.6	desgl.	X_γ	
534	ziemlich schwach	?	
486.4	desgl.	X_δ	
471.3	sehr schwach	?	
450	sehr stark	X_ζ (?)	
	ferner:		
731	ziemlich stark	Di_α	Diese Elemente bilden schwerlösliche, aber nicht ganz unlösliche Kaliumdoppelsulfate, da ihre Streifen der Yttrium- und Endfraction gemeinsam waren.
640	sehr schwach	X_α	
579	ziemlich stark	Di_γ	
522	stark	Di_δ	
509	Spuren	?	
462.5	sehr schwach	Sm_β	
415.5	ziemlich schwach	Sm_α	
404	desgl.	Sm_β	

Von den Streifen, die nach der Behandlung mit Kaliumsulfat in der Endfraction noch mit einiger Intensität auftraten, aber gar nicht in der Yttriumfraction vorkamen, muss angenommen werden, dass sie solchen Elementen zugehören, deren Kaliumdoppelsulfate so gut wie ganz unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung sind.

Die ganze zweite Waschflüssigkeit obiger Kaliumdoppelsalze lieferte nur 0.50 g sehr unreiner Erden, deren Nitratlösung aber noch die Absorptionsstreifen $\lambda = 579$, 534, 522, 486 und spurweise 450 erkennen liess.

Darstellung der Normallösungen.

Da aus Auer von Welsbach's Arbeit[1]) bekannt ist, dass die grünlichen Didymsalze ein Oxyd liefern, das beim Glühen mit grosser

[1]) Wiener Acad. Ber. 1885, II, 317 u. f.

Begierde Sauerstoff aus der Luft absorbirt, so musste bei jeder der betreffenden Fractionen die Menge dieses absorbirten Sauerstoffs bestimmt werden, um Lösungen von richtigem Gehalt zu bekommen. Dies liess sich nun sehr leicht durch Glühen des Oxyds im Wasserstoffstrome bewerkstelligen: entweder durch Abwägen einer Probe in einem Rose'schen Tiegel und Wiederwägen nach der Reduction, oder bei etwas grösseren Oxydmengen durch Reduction der ganzen Quantität in einem grösseren Reductionstiegel, der in einem Hempel'schen Ofen (dessen Deckel abgenommen war) zum Glühen gebracht wurde.

Die drei ersten Fractionen lieferten durch Fällung mit reiner Oxalsäure und Glühen des Oxalats im Platintiegel tiefschwarze Oxyde, an denen aber nach der Reduction in Wasserstoff gar kein Gewichtsverlust constatirt werden konnte, obwohl ihre Farbe hierauf lebhaft grün geworden war. Die Oxyde der folgenden Fractionen enthielten dagegen nicht unbedeutende Mengen absorbirten Sauerstoffs. Das Oxyd aus Fraction IV wurde in dieser Hinsicht etwas eingehender untersucht, wobei man folgende Resultate erhielt:

eine Probe, im Rose'schen Tiegel kurze Zeit an der Luft und dann ½ Stunde im bedeckten Tiegel stark geglüht, wog 0.3384 g;

3¼ Stunden im offenen Tiegel auf ca. 500° erhitzt, hatte es an Gewicht zugenommen um . . . 0.0004 g

ferner 3 Stunden zur beginnenden Rothgluth erhitzt, war die Gewichtszunahme weitere . . 0.0002 g

ferner 3 Stunden auf mässiger Rothgluth erhalten war die Gewichtszunahme . . . . . 0.0004 g

Totale Gewichtszunahme . . 0.0010 g,

entsprechend 0.30 pCt.

Das Oxyd wog jetzt also . . . . . 0.3394 g

nach ½stündigem starkem Glühen in Wasserstoff 0.3290 »

entwichener Sauerstoff . . 0.0104 g,

entsprechend 3.16 pCt. des reducirten Oxyds.

Nun wurde der offene schrägliegende Tiegel unter öfterem Drehen und Wenden wieder 1½ Stunden auf mässige Rothgluth erhitzt, worauf das Gewicht des Oxyds 0.3393 g war. Schon unterhalb der Glühhitze färbte es sich dabei wieder schwarz. Endlich wurde der bedeckte Tiegel noch 20 Minuten über dem Gebläse in heller Rothgluth erhalten und das Oxyd wog nun 0.3388 g.

Wird also das aus dieser Fraction erhaltene Oxyd längere Zeit an der Luft auf Rothgluth erhitzt, so geht es in ein Peroxyd über,

das in 0.3394 g 0.0104 g überschüssigen Sauerstoff enthält, also besteht aus:

Oxyd R_2O_3	96.94 pCt.
Sauerstoff	3.06 »
	100.00 pCt.

Setzt man für R das von Auer nährungsweise zu 143.6 angegebene Atomgewicht des Praseodidyms, so entspricht diese Zusammensetzung der Formel R_6O_{11}, was darauf hinzuweisen scheint, dass dies Oxyd zum grössten Theil aus den Oxyden von Elementen besteht, welche gleich dem Cer und unter denselben Bedingungen wie letzteres Dioxyde liefern. Bemerkenswerth ist dabei noch der sehr geringe Sauerstoffverlust, den das schwarze Oxyd beim Erhitzen auf hohe Temperaturen erleidet.

Da das aus der ganzen Fraction IV gewonnene Oxyd im Platintiegel heftig geglüht war, so wurde zur Bereitung der Lösung seine Zusammensetzung angenommen zu:

R_2O_3	97.1 pCt.
O	2.9 »
	100.0 pCt.

Die aus dieser und den übrigen Fractionen erhaltene Ausbeute an Oxyden, die Zusammensetzung und Farbe der letzteren, sowie die Färbung der Normallösungen ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Von den mit einem * bezeichneten Fractionen war nur ein aliquoter Theil mit Oxalsäure gefällt worden.

(Siehe tabellarische Zusammenstellung auf Seite 574.)

Aus diesen Oxyden wurden nun die Normallösungen, die ganz, oder wenigstens möglichst frei sein mussten von überschüssiger Salpetersäure, in folgender Weise bereitet.

Das abgewogene Oxyd wurde in einem Kölbchen in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung von meist in Form schwarzer Flöckchen zurückgebliebenen Spuren von Platin abfiltrirt und nach Angaben von Kiesewetter und Krüss[1]) durch Verdampfen auf dem Wasserbade von überschüssiger Salpetersäure befreit. Der zurückgebliebene zähe Krystallbrei wurde wieder in Wasser aufgenommen und die Lösung entweder im Messcylinder auf das nöthige Volum verdünnt und dann durch ein trockenes, vorher ausgewaschenes Filter

[1]) Diese Berichte XXI, 2312.

Fractions-Nummer	Gewicht des Oxyds R_2O_3	Sauerstoffüberschuss i. heftig geglüht. Oxyd	Farbe des Oxyds		Farbe der Normallösung	
			an der Luft geglüht	in Wasserstoff reducirt	bei Tageslicht	bei Gaslicht
I.	1.96 g	0 pCt.	schwarz	hellgrün		
II.	3.57 »	0 »	»	»		
III.	2.62 »	0 »	»	»		
IV.	10.08 »	2.9 »	»	»	lebhaft smaragdgrün	rein gelblichgrün
V.	10.69 »	2.5 »	»	»		
VI.	5.09 »	ber. 2.3 pCt.	»	»		
VII.	7.70 »	2.16 pCt.	»	»		
VIII.	8.32 »	ber. 2.0 pCt.	»	»	matt grün	schmutzig bräunlichgrün
IX.	5.52 »	1.79 pCt.	—	—	schmutzig bräunlichgrün	schmutzig gelb
X.	7.73 »	ber. 1.76 pCt.	—	—	schmutzig bräunlich mit röthlichem Stich	schmutzig röthlichgelb
XI.	14.62 »	1.73 pCt.	oben schwarzbraun, unten bräunlichgelb	weiss, z. Th. hell bräunlich	schmutzig bräunlichrosa	bräunlich rosa
XII.	12.55 »	0.08 »	oben kaffeebraun, unten weissgrünlich	weiss, z. Th. bräunlich	schmutzig rosa mit bräunlichem Stich	
XIII.	13.96 »	0.05 »	schwach gegl. chocoladenbraun, stark gegl. bläulichgrau	hell blaugrau	rosa, etwas bräunlich	
XIV.*	14.97 »	—	weiss, oben schwach gebräunt	—	rosa ins Violette spielend	
XV.*	16.49 »	—	wie vorstehend	—	stärker violettrosa	rosa, allmählich in violettrosa übergehend
XVI.*	13.60 »	—	grauweiss, oben schwach gebräunt	—	fast rein violettrosa	
XVII.*	10.10 »	—	hell violettrosa, oben Spuren von Bräunung	—		
XVIII.	9.52 »	—	hell blauviolett, etwas gräulich	—	violettrosa	
XIX.	12.34 »	—	wie vorstehend	—		
XX.	12.79 »	—	wie vorstehend	—		
XXI.	16.07 »	—	hell violett, etwas gräulich, oben spurweise gebräunt	—	lebhaft violettrosa	violettrosa
XXII.	8.30 »	—	wie vorstehend	—		
XXIII.	8.52 »	—	wie vorstehend	—		
Endfraction *	20.34 »	0	hell ledergelb	hell blaugrau	schwach rosenroth mit violettem Stich	schwach rosenroth
Summa Oxyde	247.45 g					

filtrirt, oder durch ein nasses Filter aus der Schale in den Messcylinder filtrirt und nach dem Auswaschen von Schale und Filter die noch fehlende Wassermenge zugesetzt. Bei den Fractionen I bis X hatte dies Verfahren keine Schwierigkeit, da die in jenen gelösten Erden so starke Basen waren, dass die Erhitzung ihrer Nitrate auf 100° tagelang fortgesetzt werden konnte, ohne dass letztere Zersetzung erlitten; aber schon von Fraction XI an machte sich dabei die Ausscheidung basischer Nitrate bemerklich, die bei den späteren Fractionen noch bedeutender wurde. Um den hierdurch veranlassten Fehler zu umgehen, wurde das abgewogene Oxyd in einer kleinen Reibschale mit Ausguss zuerst mit Wasser verrieben und dann erstere unter langsamem Säurezusatz und fleissigem Reiben auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der letzte Rest von Oxyd oder gebildetem basischen Nitrat gelöst hatte. Wenn sich hierbei schliesslich noch kleine Mengen fest an der Schale oder am Pistill haftenden ungelösten Rückstandes zeigten, so wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und durch Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, von 1.20 spec. Gew. in die heisse Schale der Rest in Lösung gebracht. Dabei verdampfte der Säureüberschuss vollständig in sehr kurzer Zeit und die zurückgebliebene feste lackartige und völlig geruchlose Masse von neutralem Nitrat löste sich in Wasser sogleich ohne Rückstand. Die Lösung wurde dann auf die richtige Stärke verdünnt und wie oben entweder vorher oder nachher filtrirt. Mehrere der so dargestellten klaren Lösungen trübten sich indessen wieder, nachdem sie einige Wochen in Flaschen mit eingeschliffenem Stöpfel gestanden hatten. Hier blieb nichts anderes übrig, als durch Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Salpetersäure von 1.20 spec. Gew. zu der meist 100 ccm betragenden Flüssigkeit die Ausscheidung wieder in Lösung zu bringen, was auch in allen Fällen schon bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe einiger Stunden gelang. Der dadurch begangene Fehler konnte jedenfalls sowohl in Bezug auf eine etwaige Aenderung der Absorptionsstreifen durch einen Säureüberschuss als auch auf die Aenderung der Concentration ohne Bedenken vernachlässigt werden.

Die Normallösungen wurden zunächst der Reihe nach in dicker Schicht vor einem Universal-Spectralapparat von A. Krüss in Hamburg mit dem einfachen Prisma qualitativ untersucht, um etwaige sehr schwach auftretende Streifen nicht zu übersehen, indem man jene in Flaschen, die meist 37 mm lichten Durchmesser hatten, in solcher Entfernung vor dem Spalt aufstellte, dass das Licht einer Petroleumflamme durch die Flüssigkeit auf der Spaltplatte zu einem schmalen Lichtband concentrirt wurde. Auf diese Weise liessen sich übrigens keine Streifen auffinden, die nicht auch mit dem Rutherfurd'schen Prisma bei 11 mm dicker Schicht der Lösungen sichtbar waren.

Hierauf wurde versucht, die Grösse der Lichtabsorption in denjenigen Spectralbezirken, in welchen die Absorption am grössten war, nach der Methode von Vierordt[1]) zu bestimmen. Es musste dazu das Rutherfurd'sche Prisma mit einer Dispersion von 7° 8′ von *A* bis *H*, Fraunhofer, benutzt werden, weil bei dem einfachen Prisma die Lichtintensität in den betreffenden Bezirken eine zu variabele war, um ein Urtheil über die mittlere Intensität zu gewinnen, selbst wenn diese Bezirke bis zur äussersten zulässigen Grenze verschmälert wurden. Die Lösungen wurden in einem aus planparallelen Glasplatten zusammengesetzten Trog von 11 mm lichter Weite mit Schulz'schem Glaskörper von 10 mm Dicke gebracht und als Lichtquelle diente eine Hincks'sche Petroleumlampe mit Doppel-Flachbrenner und Linse.

Trotz der Sorgfalt, die auf den Ausschluss aller nur denkbaren Fehlerquellen der Methode verwandt wurde, lehrten mehrere mit Lösungen von Chromalaun angestellte Vorversuche, dass sich auf diese Weise nur ganz grobe Näherungswerthe der Extinctionscoëfficienten erhalten liessen, die vollständig unbrauchbar waren zur quantitativen Bestimmung des Gehalts von Lösungen an absorbirender Substanz: sei es dass mein Auge nicht die nöthige Empfindlichkeit für Helligkeitsunterschiede besass, sei es, dass die Construction des Instruments nicht dem vorliegenden Zweck entsprach. Um indessen ein ungefähres Urtheil über die Grösse der Absorption in den Streifen der Didymlösungen zu gewinnen, und wenn möglich, Fingerzeige in Bezug auf die Zusammengehörigkeit der verschiedenen Streifen zu erhalten, wurden dennoch die Extinctionscoëfficienten für 12 unten näher bezeichnete Spectralbezirke bei den meisten Lösungen bestimmt.

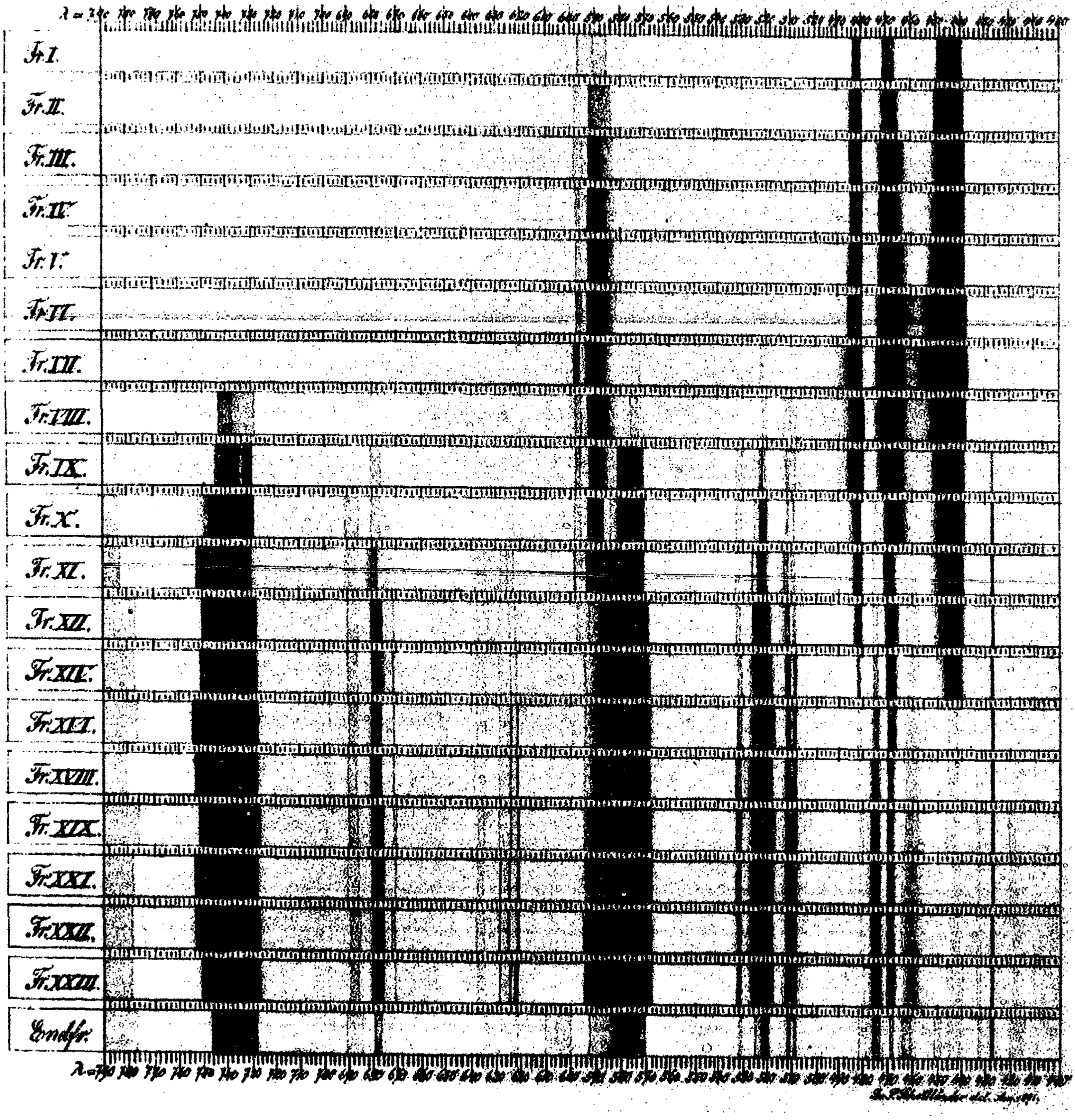
Nachdem die Lösung in den Trog eingefüllt war, wurden bei geschlossenem unteren und möglichst engem oberen Spalt zunächst sämmtliche Grenzen und sichtbaren Absorptionsmaxima der Streifen der 11 mm dicken Schicht gemessen (bei einigen Lösungen ausserdem auch umgekehrt die der 1 mm dicken Schicht vor dem unteren Spalt) und die Scalenablesungen auf Wellenlängen reducirt.

Die beigefügte Spectraltafel Taf. I ist eine Lichtdruck-Reproduction einer Tuschezeichnung, auf welcher die Spectra der 20 quantitativ untersuchten Normallösungen bei 11 mm Schichtdicke möglichst genau nach den Beobachtungsprotocollen dargestellt wurden, ohne irgend welche Correcturen an den Messungen (von denen einige evident fehlerhaft sind) anzubringen.

---

[1]) Die Anwendung des Spectral-Apparats zur Photometrie der Absorptionsspectra und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873.

Tafel I.


λ = 7600 7500 7400 7300 7200 7100 7000 6900 6800 6700 6600 6500 6400 6300 6200 6100 6000 5900 5800 5700 5600 5500 5400 5300 5200 5100 5000 4900 4800 4700 4600 4500 4400 4300 4200 4100 4000
Fr. I.
Fr. II.
Fr. III.
Fr. IV.
Fr. V.
Fr. VI.
Fr. VII.
Fr. VIII.
Fr. IX.
Fr. X.
Fr. XI.
Fr. XII.
Fr. XIV.
Fr. XV.
Fr. XVI.
Fr. XVII.
Fr. XIX.
Fr. XXI.
Fr. XXII.
Fr. XXIII.
Endfr.
λ = 7600 7500 7400 7300 7200 7100 7000 6900 6800 6700 6600 6500 6400 6300 6200 6100 6000 5900 5800 5700 5600 5500 5400 5300 5200 5100 5000 4900 4800 4700 4600 4500 4400 4300 4200 4100 4000

Unmittelbar nach der Messung der Linien wurden unter Anwendung von Rauchgläsern[1]) von bekannter lichtschwächender Kraft meist aus je 6 Einstellungen des unteren Spaltes die Extinctionscoëfficienten für die 10 mm dicke Schicht der Lösung ermittelt. Da, wo die Absorption zu stark war, mussten die Lösungen auf $^1/_2$ bis $^1/_5$ ihrer ursprünglichen Concentration verdünnt und unter Annahme der Proportionalität von Concentration und Extinctionscoëfficienten die betreffenden Coëfficienten der Normallösung berechnet werden.

Zur Reduction der Scalenablesungen auf Wellenlängen hatte man 27 sicher identificirbare und in möglichst gleichen Intervallen über das ganze Spectrum vertheilte Fraunhofer'sche Linien wiederholt gemessen (wobei zwischen 15 und 21° C kein Einfluss der Temperatur auf die Position der Linien wahrgenommen werden konnte, da die Abweichungen stets innerhalb der Einstellungsfehler lagen[2]) und aus den Mittelwerthen mit Hülfe von Ångström's Tafel des Sonnenspectrums[3]) durch Interpolation eine Reductionstabelle berechnet. Die in dieser Abhandlung für die λ angeführten Werthe bedeuten durchweg Wellenlängen in Luft, gemessen in Millionstel mm ($\mu\mu$).

Lage der Absorptionsmaxima, respective Mitte der Streifen mit gleichmässiger Absorption.

Die nachstehenden Zahlen sind Mittelwerthe aus meist 10 und mehr unter sich gut stimmenden Ablesungen. Die Differenzen zwischen dem grössten und kleinsten Werth betrugen nur in wenigen Fällen mehr als 1 $\mu\mu$. Ueber die Zuverlässigkeit der Zahlen können sichere Angaben nicht gemacht werden, doch dürfte der wahrscheinliche Fehler, mit dem dieselben behaftet sind, im allgemeinen nicht mehr betragen als $\pm 0.2\,\mu\mu$.

Bei Fraction I bis VI hatten die Streifen ziemlich genau die in der Zeichnung Auer von Welsbach's[4]) für das Spectrum des Praseodidymnitrats angegebene relative Lage. Die Maxima lagen bei:

$\lambda =$
596.7
590.0
481.1
468.9
443.9

[1]) Dieselben waren von Reinfelder & Hertel in München in gewünschter Vollkommenheit hergestellt.

[2]) vergl. G. Grüss, diese Berichte XVII, 2732.

[3]) in J. Kayer's Lehrbuch der Spectralanalyse, Berlin 1883.

[4]) loc. cit.

Die rapide Zunahme der Intensität aller dieser Streifen von Fraction I bis VI zeigte, dass in den ersten Fractionen noch ein beträchtlicher Procentsatz an Lanthan vorhanden war, der sich aber sehr rasch auf ein Minimum verminderte.

Bei Fraction VII traten bereits die ersten Spuren zweier dem Neodidym zugehöriger Streifen ($\lambda = 574.5$ und 521.9) auf, bei den folgenden Fractionen sehr schnell in der aus der Zeichnung ersichtlichen Reihenfolge auch alle übrigen nebst einigen Streifen, die wahrscheinlich anderen Erdmetallen (Sm, Ho, etc.) zukommen.

Die Spectra der Fractionen XIII bis XXIII waren bis auf den Streifen 794,8 an der äussersten Grenze des sichtbaren Roth und die beiden sehr schwachen Streifen 418 und 403 qualitativ kaum noch von einander verschieden. Die beobachteten Maxima waren ausser obigen Maximis des Praseodidyms folgende:

$\lambda =$	$\lambda =$	$\lambda =$
794.8	622.5	511.8
738	586.5	508.8
729.7	583.2	488.0*
698	580.7	479.8*
687.5	578.3	475.0
677.5	**575.6**	460.4
671.0	573.6	433.0
650 (unsicher)	571.7	428.8*
636.6	531.8	427.0
629.3	525,7	418
625,0	**521.9**	403 (Spuren)
	520.4	

Ausser den meisten der bereits aufgeführten Streifen zeigte noch die Endfraction die Maxima:

$\lambda =$
600.1 (zweifelhaft)
462.7
450.0

Die durch Klammern verbundenen Maxima liegen zusammen in Bezirken sehr starker Absorption, in welchen die einzelnen Maxima nur bei allmählicher Verdünnung der Lösung nach einander hervortreten und in dieser Weise durch eine Reihe besonderer Versuche bestimmt wurden. Die Zahlen in fetter Schrift bedeuten die besonders intensiven Maxima.

Der Zwischenraum zwischen den Streifen 729.7 und 698 und ebenso der Raum vom Maximum 671 bis etwa $\lambda = 650$ bilden bei Fraction X bis XXIII, ersterer Zwischenraum auch bei der Endfraction Regionen gleichmässiger, ziemlich schwacher Absorption.

*) in den Spectren einer 10 cm dicken Schicht der Normallösungen der letzten Fractionen bei Zirkonlicht gemessen, sonst nicht bemerkt.

Ueber die Beschaffenheit und Lage der obigen Streifen ist noch folgendes zu erwähnen:

Der Streifen 794.8 ist vielleicht identisch mit dem von Crookes[1]) angeführten Holmiumstreifen $\lambda = 803.2$. Die Gruppe der 4 Maxima 698; 687.5; 677.5 und 671 wird von Crookes[2]) gemeinsam als schwacher Didymstreifen 693.3 — 672,7 aufgeführt, während Krüss und Nilson[3]) nur die beiden Linien 690.5 (wohl identisch mit obigem Maximum 687.5) für Di_α und 679.4 (= obigem 677.5) für Di_β erwähnen. Die nächste Gruppe in Roth zwischen λ 640 und 620 besteht aus 4 äusserst feinen und charakteristischen Linien obiger Wellenlängen, die mit besonderer Schärfe bei Fraction XX bis XXII hervortraten. Beim Verdünnen der Lösung verschwindet zuerst 636.6 und die anderen 3 Linien verschwimmen allmählich zu einem Streifen, dessen Mitte Krüss und Nilson wahrscheinlich als eine schwache Didymlinie bei 626.1 beobachtet haben. Der schwache Streifen 596.7 des Praseodidyms, den ich ebenfalls nirgends erwähnt gefunden habe, besitzt ein ausgesprochenes Maximum dieser Wellenlänge, nicht aber der nächste 590.0, dessen weniger brechbare Rand scharf begrenzt, dessen anderer dagegen etwas verwaschen erscheint. Dieser Streifen, den auch Krüss und Nilson als dem Didym zugehörig mit 591.5 aufführen, bildete bei Fraction II bis X einen Raum vollkommen gleichmässiger, ziemlich starker Absorption, der im Mittel aus den 9 Messungen der Grenzen von 593.2 bis 586.7 reichte. Obwohl sich bei den folgenden Fractionen die Absorption in der benachbarten Streifengruppe ebenfalls mit scharfer Grenze nach Roth zu und gleichmässiger Intensität noch etwas über jenen Raum hinaus erstreckte, so kann man doch aus dem Zurückweichen der letzteren Grenze beim Verdünnen der Lösung mit ziemlicher Sicherheit folgen, dass derjenige Körper, welcher in den ersten Fractionen die Absorption $\lambda = 593.2$ bis 586.7 veranlasste, in den letzten Fractionen bis einschliesslich Fraction XXIII gar nicht oder nur in so geringer Menge enthalten war, dass seine Gegenwart sich nicht mehr durch Absorption bemerklich machte.

Von den 7 Maximis 586.5 bis 571.5 erwähnen Krüss and Nilson nur die beiden stärksten 579.2 und 575.4 als Di_γ-Linien, für welche hier 578.3 resp. 574.5[4]) gefunden wurde. Von den 6 Linien im Grün sind bei jenen Autoren 520.4 und 508.8 nicht angeführt.

---

[1]) Journ. chem. soc. 318, 255. (1889).

[2]) Phil. Transact. 176, 691 (1885).

[3]) loc. cit.

[4]) die beiden oben angeführten Maxima 575.6 und 573.6 erscheinen nämlich nur bei ganz bestimmter Concentration getrennt, sonst als einfaches Maximum bei 574.5.

In Bezug auf die Streifen 475.0 und 427.0 kann nicht der geringste Zweifel bestehen, dass diese identisch sind mit den Streifen 475.0 und 427.5 von Lecoq de Boisbaudran's Dysprosium[1]), eines Bestandtheils des Holmiums (= Sorets Erde X), von welchen Streifen Krüss und Nilson ersteren dem Element X_ε und letzteren dem Element X_η zuschreiben. Wir sehen also, falls nicht auch hier eine Coincidenz von Streifen verschiedener Körper vorliegt, dass die diese Streifen gebende Substanz als Ammoniumdoppelnitrat zusammen mit den Componenten des Didyms in isomorpher Mischung zu krystallisiren vermag. Auch in der völligen Unlöslichkeit ihres Kaliumdoppelsulfats in gesättigter Kaliumsulfatlösung gleicht dieselbe durchaus mehreren der Didymcomponenten.

Auch der Streifen 460.4 besitzt kein eigentliches Maximum, sondern bildet einen Raum gleichmässiger, ziemlich schwacher Absorption mit beiderseits stark diffusen Grenzen. Obwohl der Streifen hierin dem in dieser Gegend befindlichen Samariumstreifen gleicht, so scheint derselbe doch entweder dem X_ε oder einem noch unbekannten Elemente zuzukommen, denn die Grenzen des dunkelsten Theiles waren bei:

Fraction XVII	462.4—457.8
» XVIII.	462.9—458.4
» XIX	462.7—458.2
» XX	462.6—458.7
» XXII	462.5—458.8
» XXIII	462.0—458.8
im Mittel also	462.5—458.4,

während nach Crookes[2]) der betreffende Sm-Streifen von 465.7 bis 461.8 (Mitte bei 463.8), nach V. Bettendorff[3]) von 469.0 bis 461.9 (Mitte bei 465.4) reicht. Krüss und Nilson fanden 463.2.

Dagegen war der in der Endfraction beobachtete Streifen 462.7, der von 464.6 bis 460.7 reichte, jedenfalls wohl identisch mit diesem Sm-Streifen.

Der Streifen 433.0 ist als der von Krüss und Nilson für Di_ε mit 434.0 angeführte zu betrachten, während der in der Endfraction sehr schwach auftretende Streifen 450 demjenigen des Elements X_ζ dieser Autoren mit 452.6 zu entsprechen scheint. Endlich gehören die wegen ihrer Schwäche nur annähernd bestimmten Streifen 418 und 403 ohne Zweifel Elementen der Samarium-Gruppe an.

---

[1]) vergl. die citirte Abhandlung von Krüss und Nilson.
[2]) Journ. Chem. Soc. 318, 255 (1889).
[3]) Ann. Chem. Pharm. 263, 164.

Abgrenzung der Spectralbezirke, in welchen die Absorption quantitativ bestimmt werden sollte.

Wenn man aus einem durch einen möglichst schmalen Spalt entworfenen reinen Spectrum durch den Ocularschieber einen bestimmten Bezirk herausschneidet, so sind die Wellenlängen der in diesen fallenden Farben einfach zwischen denjenigen enthalten, welche der Lage der beiden Schneiden des Ocularschiebers entsprechen; wird der Eintrittsspalt aber, wie es die Vierordt'sche Methode verlangt, auf 0.1 bis 0.4 mm erweitert, so entsteht in dem abgegrenzten Bezirk eine Farbenmischung, die ausser obigen Wellenlängen noch einen Theil der zu beiden Seiten ausserhalb des Bezirks liegenden Wellenlängen enthält. Diese lassen sich in folgender Weise ermitteln.

Wir denken uns die Wellenlängen des reinen Spectrums in Scalentheilen oder deren Bogenwerth φ ausgedrückt, stellen die Achse des Beobachtungsfernrohres auf eine Farbe ein, welche das Prisma beliebiger Construction im Minimum der Ablenkung durchsetzt, schneiden aus dem reinen Spectrum symmetrisch zur Fernrohrachse einen schmalen Bezirk heraus, welcher von φ_1 bis φ_2 reicht, wo φ_1 der grösseren Wellenlänge entsprechen soll, und öffnen den Spalt (mit symmetrischer Bewegung der Schneiden) bis zur Weite 2ε.

Dann wird in dem Bezirk eine Farbenmischung entstehen, deren Wellenlängen von $\varphi_1 + \Delta\varphi$ bis $\varphi_2 - \Delta\varphi$ gehen. Wie nun eine nicht schwierige Entwicklung lehrt, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, lässt sich jene Correction $\Delta\varphi$ entweder berechnen aus $\operatorname{tg}\Delta\varphi = \frac{\varepsilon}{d}$ oder auch einfach $\Delta\varphi = \frac{\varepsilon}{d}$, wenn d die Entfernung des Spaltes von der Collimatorlinse bedeutet, oder aber direct messen, indem man den Spalt mit monochromatischem Licht der obigen Farbe beleuchtet, auf welche das Fernrohr eingestellt war. Die an der Scala gemessene Breite der Spectrallinie ist dann $= 2\Delta\varphi$.

Mit gewisser Annäherung wird diese Berechnungs- oder experimentelle Bestimmungsweise aber auch dann noch giltig sein, wenn man das Fernrohr auf eine beliebige andere Stelle des Spectrums einstellt oder den Spalt mit einer anderen monochromatischen Lichtart beleuchtet, die nicht zu weit von jener Minimumfarbe abliegt.

Für die bei dieser Untersuchung benutzten Weiten des oberen Spaltes wurde die Breite der Thalliumlinie, für einige Weiten auch die der Lithiumlinie gemessen. Obwohl die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung ziemlich bedeutende waren, so konnten wegen der Kleinheit der anzubringenden Correction unbedenklich die Mittelwerthe zwischen beiden genommen werden.

Die in den hauptsächlichsten Bezirken bestimmten Extinctions-Coëfficienten der Normallösungen für eine 10 mm dicke Schicht sind

in der Tabelle auf folgender Seite zusammengestellt. Dieselben sind, wie gesagt, nur als ganz grobe Annäherungswerthe zu betrachten und zum Theil schon in der ersten Decimale nicht mehr sicher.

Um aus den Zahlen dieser Tabelle eine Vorstellung von der ungeheuren Grösse der Absorption der Didymlösungen für manche Lichtarten zu gewinnen, wolle man sich erinnern, dass ein Extinctionscoëfficient = 5 eine Schwächung des eintretenden Lichtes auf 1 Hunderttausendstel seiner ursprünglichen Intensität bedeutet; da aber die gefundenen Werthe immer nur die mittlere Lichtintensität in den untersuchten Spectralbezirken ausdrücken, welche ausserdem in vielen Fällen noch Antheile der benachbarten wenig geschwächten Lichtarten enthielten, so folgt daraus, dass die Absorption in den eigentlichen Maximas jedenfalls noch sehr viel grösser sein muss.

Sollen aus den Extinctionscoëfficienten auf die Zusammengehörigkeit der einzelnen Streifen und den Gehalt der Lösungen an den verschiedenen Componenten Schlüsse gezogen werden, so ist der soeben erwähnte Umstand dabei nicht ausser Acht zu lassen, dass man nämlich — was für eine Art von Spectrophotometer man auch immer zur Untersuchung anwenden möge — nur im Stande sein wird, die mittlere Intensität des durch die Lösung gegangenen Lichtes für einen bestimmten möglichst schmal gewählten Spectralbezirk, nicht aber die Intensität einzelner, durch ganz bestimmte Wellenlängen charakterisirter Lichtarten zu ermitteln.

Wenn das Absorptionsgesetz wirklich für die Lösungen der seltenen Erden giltig ist, woran aber wegen der Grösse und sprungweisen Aenderung der Absorption wohl einige Zweifel berechtigt erscheinen[1]), so kann sich diese Gültigkeit doch nur auf jene elementaren Lichtarten erstrecken, und die Bestimmung der Extinctionscoëfficienten aus Messungen der mittleren Lichtstärke wird nur dann sichere Anhaltspunkte bieten, wenn sich in dem betreffenden Bezirk die Lichstärke mit der Wellenlänge nur wenig oder gar nicht ändert. Aendert sich dieselbe aber bei einer Lösung von bekanntem Gehalt = 1 an absorbirender Substanz nach irgend einem Gesetz $J = f(\lambda)$, wo J in Bruchtheilen der = 1 gesetzten Intensität des in die Lösung eintretenden Lichtes ausgedrückt sein möge[2]), und bestimmt man für

---

[1]) Man könnte sich z. B. denken, dass wenn gewöhnlich zusammengesetztes Licht auf ein Molekül der absorbirenden Substanz trifft, die Amplituden gewisser Lichtvibrationen nicht nur, wie es das Absorptionsgesetz will, eine Verminderung, sondern eine vollständige Vernichtung erfahren, bei Einwirkung eines zweiten Moleküls ebenso die Amplituden der den ersteren zunächst benachbarten Vibrationen u. s. w.; auf welche Weise die ja thatsächlich stattfindende Verbreiterung der Absorptionsstreifen bei Vergrösserung der durchstrahlten Schicht zu Stande kommen würde.

[2]) Letztere Intensität für den nur schmal gedachten Bezirk als constant vorausgesetzt.

Extinctionscoëfficienten der Normallösungen in 10 mm dicker Schicht.

No.	Spectralbezirke abgegrenzt, λ =	Spectralbezirke corrigirt, λ =	Fractionsnummern. I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIV	XVI	XVIII	XX	XXI	XXII	XXIII	Endfr
1	750.1—732.4	760.6—723.8	—	—	—	—	—	—	0.13	0.27	0.61	1.03	1.26	1.56	1.57	1.68	1.90	1.66	1.72	1.85	1.66	0.57
2	597.4—591.0	*599.0—589.5	0.32	0.46	0.59	0.65	0.66	0.70	0.71	0.71	0.54	0.44	0.30	0.20	0.10	0.20	0.19	0.06	0.11	0.18	0.13	—
3	591.6—586.1	*593.1—584.5			0.92	0.94	0.98	0.99	1.01	0.98	0.83	0.79	0.65	0.53	0.47	0.50	0.53	0.38	0.45	0.50	0.43	0.11
4	578.5—573.3	580.3—571.5	—	—	—	—	—	—	0.18	0.31	0.94	1.81	2.49	2.94	3.46	3.61	3.73	3.53	4.12	3.90	3.79	1.15
5	523 0—520.0	524.2—518.8	—	—	—	—	—	—	0.06	0.19	0.41	0.76	1.06	1.45	1.66	1.71	1.71	2.04	2.05	1.86	1.79	0.45
6	512.0—507.6	513.1—506.6	—	—	—	—	—	—	—	0.12	0.20	0.32	0.49	0.69	0.79	0.87	0.87	0.83	0.83	0.83	0.78	0.20
7	483.4—480.1	483.4—479.1	0.72	1.08	1.47	1.33	1.57	1.27	1.44	1.43	0.97	0.79	0.54	0.36	0.15	0.12	0.15	0.06	—	—	—	0.08
8	476.0—473.4	476.9—472.5	0.17	0.23	0.25	0.24	0.27	0.27	0.29	0.31	0.27	0.27	0.26	0.27	0.25	0.26	0.33	0.24	0.25	0.26	0.26	0.13
9	469.1—466.6	469.9—465.8	0.93	1.68	1.94	1.92	2.00	1.94	2.02	1.93	1.52	1.16	0.84	0.61	0.31	—	0.28	0.24	0.24	0.26	0.19	0.11
10	465.3—462.6	466.9—461.0	0.49	0.92	0.96	1.06	1.03	1.02	1.50	1.02	0.84	0.69	0.51	0.39	—	—	—	—	—	—	—	0.12
11	462.8—460.2	463.6—459.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.24	0.24	0.27	0.23	0.21	0.25	0.17	0.10
12	444.8—442.0	446.2—440.6	2.64	4.18	5.01	5.30	5.50	5.44	5.30	5.12	3.78	3.10	1.79	1.08	0.34	0.09	0.08	—	—	—	—	0.03

*) Bezirk 2 wurde von Fraction I — IX zwischen $\lambda = 599.4$ und 589.0 (corr.), von Fraction X bis zur Endfraction zwischen 598.5 und 589.9 gewählt; ebenso Bezirk 3 von Fraction I—XIV zwischen $\lambda = 593.6$ und 584.1 (corr.), von Fraction XVI bis zur Endfraction dagegen zwischen $\lambda = 592.7$ und 585.0. Hierfür sind oben die Mittelwerthe der beiderseitigen Grenzen gesetzt.

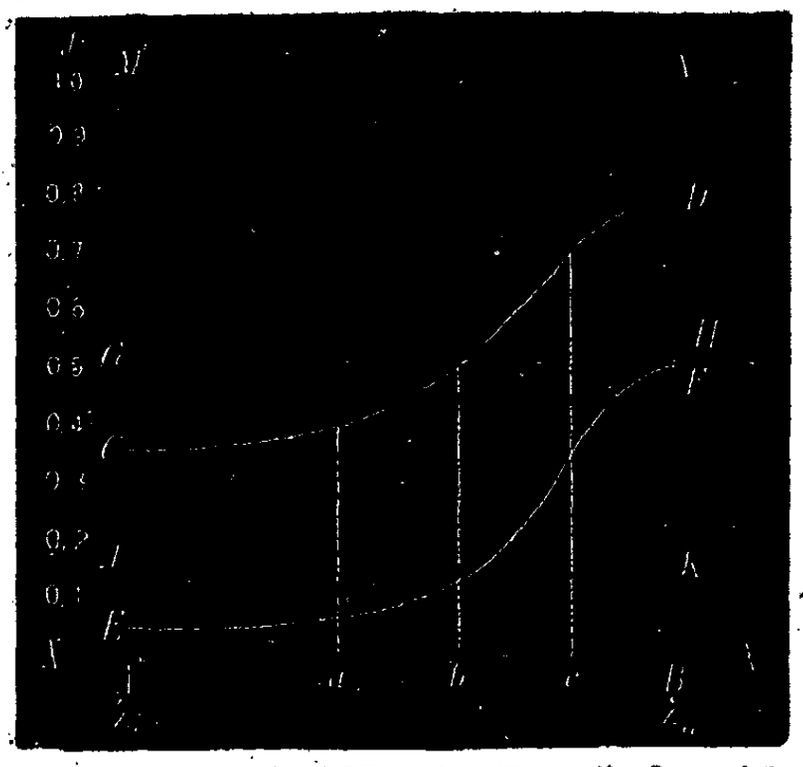
den Spectralbezirk, der von λ_0 bis λ_1 reicht, die mittlere Intensität, so wird diese ausgedrückt durch

$$J_M = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_1} f(\lambda)\, d\lambda}{\lambda_1 - \lambda_0}.$$

Wird dann eine Lösung von n facher Concentration in gleich dicker Schicht untersucht (wo n eine beliebige ganze oder gebrochene Zahl sein kann), so soll nach dem Absorptionsgesetz für jeden Werth von λ die Intensität J übergehen in J^n; also verläuft jetzt die Intensitätscurve nach dem Gesetz $J' = [f(\lambda)]^n$ und die durch den Versuch bestimmbare mittlere Intensität ist

$$J'_M = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_1} [f(\lambda)]^n\, d\lambda}{\lambda_1 - \lambda_0}.$$

Liessen sich für Licht einer ganz bestimmten Wellenlänge die Intensitäten i und i' bei beiden Lösungen ermitteln, so würde man die Verhältnisszahl n finden aus $n = \frac{\log i'}{\log i} = \frac{e'}{e}$, wenn e und e' die zu i und i' gehörigen Extinctionscoëfficienten sind. Letzterer Ausdruck ist aber nicht identisch mit $\frac{\log J'_M}{\log J_M}$, auf den man zur Berechnung von n angewiesen ist, sondern kommt demselben je nach den Verhältnissen nur mit geringerer oder grösserer Annäherung nahe. Dies lässt sich durch folgende constructive Ausführung obiger Integrationen leicht veranschaulichen.



Es seien in nebenstehender Figur die Zahlen der Wellenlängen eines reinen Spectrums in irgend einem Maassstabe auf der Linie XX' als Abscissenaxe aufgetragen, so dass die Wellenlänge λ_1 bei A, die Wellenlänge λ_0 bei B liegt. Parallel zu XX' ziehen wir im Abstande $= 1$ von dieser Linie die Gerade MN. Genannter Abstand $AM = 1$ möge die Intensität des in obige Lösung eintretenden Lichtes repräsentiren. Für die Lösung vom Gehalt $= 1$

habe das Licht der Wellenlänge λ_1 nach Durchstrahlung der angewandten Schicht die Intensität $AC = 0.35$, das Licht der Wellenlänge λ_2 die Intensität $BD = 0.8$ und die Intensitätscurve werde etwa durch die Linie CD dargestellt. Dann findet man die Intensitätscurve für die Lösung von n fachem Gehalt, indem man in einer Anzahl von Punkten a, b, c auf XX' Ordinaten errichtet, die durch deren Längen ausgedrückten Intensitätszahlen zur $n$ten Potenz erhebt, die so gefundenen Längen auf den betreffenden Ordinaten abträgt und die erhaltenen Punkte durch eine Curve verbindet. Sei beispielsweise $n = 3$ und wir wählen die Ordinaten so, dass ihre Längen 0.4; 0.5 und 0.7 sind, so ist abzutragen: von A aus $(0.35)^3 = 0.043$; von $a: (0.4)^3 = 0.064$; von $b: (0.5)^3 = 0.125$; von $c: (0.7)^3 = 0.343$ und von $B: (0.8)^3 = 0.512$. Die so construirte Curve sei mit EF bezeichnet. Die mittlere Intensität AG für erstere Lösung wird dann gefunden, indem man in solcher Höhe über XX' eine zu dieser parallele Linie zieht, dass das durch dieselbe gebildete Rechteck $AGHB$ gleichen Flächeninhalt mit der Fläche $ACDB$ hat, und ebenso für die zweite Lösung durch Construction des Rechtecks $AJKB$, welches gleichen Flächeninhalt mit der Fläche $AEFB$ hat, was beides durch Zerlegung der durch die Curven begrenzten Flächen in schmale Flächenstreifen und Ausmessung der letzteren, oder auf anderem Wege geschehen kann.

Durch Ausführung der hier angedeuteten Construction in grösserem Massstabe auf Millimeterpapier wurde für unser Beispiel mit hinreichender Genauigkeit gefunden:

$$AG = J_M = 0.5105 \text{ und } AJ = J'_M = 0.1673.$$

Daraus würde sich der relative Gehalt der zweiten Lösung ergeben zu $\frac{\log 0.1673}{\log 0.5105} = 2.66$ statt 3.

Wenn man also durch Vergleichung einer Lösung, die beispielsweise 30 pCt. an absorbirender Substanz enthält, mit einer anderen von 3-fachem Gehalt an der gleichen Substanz die Concentration der zweiten Lösung ermitteln wollte, so würde man auf diesem Wege 79.8 pCt. statt 90 pCt. finden.

Wenn nun auch bei grosser Dispersion und intensiver Beleuchtung des Spectro-Photometers die zu prüfenden Spectralbezirke schmal genug gewählt werden können, damit so grosse Intensitätsunterschiede wie die in obigem Beispiel angenommenen nicht vorkommen, so lässt sich doch ein Urtheil über die Grösse dieses in der Untersuchungsmethode selbst liegenden Fehlers nur schwer gewinnen, so lange die Natur der obigen Functionen $f(\lambda)$ unbekannt ist.

Aus diesen Gründen würde eine genaue Discussion der Tabelle der Extinctionscoëfficienten ziemlich nutzlos sein, besonders da die Zahlen selbst sehr unsichere sind, doch kann man daraus, so wie aus

der allgemeinen Beschaffenheit der Spectra, wenn man vorläufig die Krüss-Nilson'sche Theorie als richtig betrachtet, mit einiger Wahrscheinlichkeit das Nachstehende folgern.

1. Von den Bestandtheilen des Praseodidyms giebt ein als Element zu betrachtendes Metall nur einen Absorptionsstreifen, dessen Maximum bei $\lambda = 468.9$ liegt.

Dieses Element wollen wir nach jenen Autoren mit Di_η bezeichnen. Dasselbe war in allen Fractionen enthalten.

2. Die übrigen Bestandtheile des Praseodidyms bilden zwei Gruppen, welche durch den Krystallisationsprocess der Ammoniumdoppelnitrate eine Trennung zu erfahren scheinen. Die eine, welche wir mit Pr_α bezeichnen wollen, giebt die Streifen $\lambda = 596.7$ und 590.0, die andere mit Pr_β zu bezeichnende die Streifen $\lambda = 481.1$ und 443.9. Pr_α war sicher enthalten in den Fractionen I bis IX, Pr_β in allen Fractionen.

3. Die übrigen in Fraction VII bis XXIII vorhandenen Absorption zeigenden Erdmetalle erleiden durch den Krystallisationsprocess keine merkliche Trennung von einander. Die ganze Gruppe dieser Metalle, welche die Absorption auf der weniger brechbaren Seite des Spectrums bis $\lambda = 500$ und den Streifen $\lambda = 427.0$ veranlassen, wollen wir der Kürze halber mit Auer von Welsbach's Bezeichnung Nd belegen, während die 1 oder 2 Elemente, welche die Streifen 475.0 und 460.4 geben, unter dem Zeichen X_ε zusammengefasst werden sollen.

4. Die Endfraction enthielt ausser sämmtlichen vorstehenden Substanzen eine nicht bedeutende Menge von Componenten des Samariums und anderen Absorption zeigenden Elementen (X_ζ, $Di_\varkappa$ etc.), von welch letzteren sehr geringe Quantitäten auch in Fraction XIV bis XXIII vorhanden waren; ferner ausser Lanthan eine beträchtliche Menge anderer kein Absorptionsspectrum gebender Erdmetalle, vielleicht Scandium, da nach der Behandlung mit Kaliumsulfat nur dieses Metall der Yttriumgruppe als ein unlösliches Doppelsulfat bildend zurückgeblieben sein konnte.

Um uns eine Vorstellung zu bilden, in welchen procentischen Mengen die einzelnen Elementgruppen in den verschiedenen Fractionen enthalten waren, gehen wir von den Maximalwerthen der Extinctionscoëfficienten in den hauptsächlichsten Bezirken aus und machen folgende Annahmen, wobei sich die Procentzahlen auf 100 Theile des in jeder Fraction gelösten Oxydgemenges, R_2O_3, beziehen sollen.

Das Oxyd von	ist enthalten in Fraction			mit in Rechnung zu ziehender Absorption in den Bezirken
Pr_α . .	V	bis VIII	in gleicher Menge von y pCt.	3.
Pr_β . .	IV	» VI	» » » » z »	7. u. 12.
Di_η . .	III	» VIII	» » » » u »	9.
Nd . . .	XVI	» XXII	» » » » v »	1., 4. u. 5.
X_ε . . .	XIX		» grösster » » w »	11.

Dann ergeben sich aus der Tabelle folgende Mittelwerthe der Extinctionscoëfficienten für diese Maximalgehalte:

Oxyd von	Maximal-gehalt	Extinctionscoëfficienten in den Bezirken 1.	3.	4.	5.	7.	9.	11.	12.
Pr_α . .	y pCt. . .	—	0.99	—	—	—	—	—	—
Pr_β . .	z » . .	—	—	—	—	1.39	—	—	5.41
Di_η . .	u » . .	—	—	—	—	—	1.93	—	—
Nd . .	v » . .	1.76	—	3.78	1.87	—	—	—	—
X_t . .	w » . .	—	—	—	—	—	—	0.27	—

Der Gehalt der übrigen Fractionen an den einzelnen Componenten muss nach dem Absorptionsgesetz Bruchtheile dieser Maximalgehalte betragen, welche man findet, indem man für jeden Spectralbezirk die betreffenden Coëfficienten durch den entsprechenden maximalen Coëfficienten dividirt, und zwar sollten die so erhaltenen Quotienten für jede Fraction in denjenigen Bezirken einander gleich sein, in welchen die Absorption durch einen einheitlichen Körper oder durch eine Gruppe von Körpern veranlasst wird, die sich gegenüber dem angewandten Trennungsverfahren zusammen wie ein einheitlicher Körper verhalten. Diese Gleichheit der Quotienten tritt für die Pr_β-Gruppe in der That ziemlich deutlich hervor, wenigstens da, wo dieselben sich nicht zu sehr der Einheit oder der Null nähern. So waren für diese Substanz in den Bezirken 7. und 12. folgende Coëfficienten bestimmt worden:

bei Fraction	a in Bez. 7	b in Bez. 12	$\frac{a}{1.39}$	$\frac{b}{5.41}$
I	0.72	2.64	0.52	0.49
II	1.08	4.18	0.78	0.77
IX	0.97	3.78	0.70	0.70
X	0.79	3.10	0.57	0.57
XI	0.54	1.79	0.39	0.33
XII	0.36	1.08	0.26	0.20

für die Nd-Gruppe ist dagegen die Uebereinstimmung in den Bezirken 1., 4. und 5. eine sehr mangelhafte, so dass bei jeder Fraction die Mittelwerthe aus den 3 Quotienten nur einen ungefähren Schluss auf deren Nd-Gehalt gestatten. Trotz dem gelangt man mit Hülfe dieser Quotienten zur Aufstellung von 5 Gleichungen, aus denen sich für obige 5 unbekannte Grössen Werthe ergeben, die vollkommen im Bereich der Möglichkeit liegen.

Es musste nämlich sein, die Zusammensetzung der Oxyde von:

1. Fraction V und VI: $y + z + u = 100$.
2. » IX : $0.84\,y + 0.70\,z + 0.78\,u + 0.27\,v = 100$.
3. » X : $0.80\,y + 0.57\,z + 0.59\,u + 0.49\,v = 100$.
4. » XI : $0.66\,y + 0.36\,z + 0.43\,u + 0.65\,v = 100 - x$,
   wo x den Gehalt an X_t bedeutet.
5. » XIV: $0.00\,y + 0.08\,z + 0.16\,u + 0.90\,v = 100 - 0.89\,w$.

Diese Gleichungen, welche sich nicht auf gewöhnliche Art behandeln lassen, da die mit den Unbekannten verbundenen Coëfficienten nur Näherungswerthe darstellen, liefern durch ein umständliches Probirverfahren folgende Werthe, durch welche alle 5 Gleichungen etwa mit gleicher Annäherung erfüllt werden:

$$y = 8,\ z = 48,\ u = 44,\ v = 85,\ w = 14,\ x = 3.$$

Daraus ergiebt sich nach Anbringung einiger Correcturen ungefähr folgende procentische Zusammensetzung der Oxyde, wobei nur die mit einem * bezeichneten Grössen ganz willkürlich angenommen sind.

100 Thl. Oxyd von Fraction	bestehen aus den Oxyden R_2O_3 von: La	Pr_α	Pr_β	Di_η	Nd	X_ϵ	Sm, X_ε Di_χ, etc.	Sc?
I . . .	53	3	24	20	—	—	—	—
II . . .	21	4	37	38	—	—	—	—
III . . .	1	7	48	44	—	—	—	—
IV . . .	*Spur	8	48	44	—	—	—	—
V . . .	—	8	48	44	—	—	—	—
VI . . .	—	8	48	44	*Spur	—	—	—
VII . . .	—	8	47	44	*1	—	—	—
VIII . . .	—	7	45	41	7	—	—	—
IX . . .	—	7	36	34	23	—	—	—
X . . .	—	6	27	26	40	*1	—	—
XI . . .	—	5	18	19	55	3	—	—
XII . . .	—	*2	10	13	68	7	—	—
XIV . . .	—	*Spur	4	7	76	13	*Spur	—
XVI . . .	—	*Spur	2	4	83	11	*Spur	—
XVIII . . .	—	—	1	4	85	10	*Spur	—
XX bis XXII . . .	—	—	1	4	84	10	*1	—
XXIII . . .	—	—	1	4	85	9	*1	—
Endfraction . . .	*20 [1])	1	2	2	25	4	*13	33.

Wenn vorstehende Zahlen einigermaassen der Wahrheit nahe kommen, so mussten zunächst die beiden Streifen der Pr_β-Gruppe in den Bezirken 7 und 12 etwa die gleiche Beschaffenheit haben bei Fraction I und X, ebenso der Steifen des Di_η in Bezirk 9 bei Fraction I und IX, endlich die Streifen der Nd-Gruppe in den Bezirken 1, 4 und 5 etwa die nämliche Beschaffenheit in Fraction IX und der Endfraction, was, wie man aus der Spectraltafel erkennen wird, auch annähernd der Fall war; ferner mussten die Absorptionsstreifen einer bestimmten Fraction in 1 mm dicker Schicht etwa die gleiche Intensität, die gleiche Breite und dasselbe Ansehen haben, wie bei einer

[1]) Diese Zahl beruht auf einer sehr reichlichen Schätzung des in der Endfraction zurückgebliebenen Lanthanoxyds.

11 mm dicken Schicht derjenigen Fraction, in welcher der Gehalt an der fraglichen Substanz den 11. Theil des Procentgehaltes der obigen Fraction betrug. Für die Nd-Gruppe war dies auch vollkommen zutreffend: Die 3 Hauptstreifen bei Fraction XXII und XXIII in 1 mm dicker Schicht hatten fast ganz die gleiche Beschaffenheit wie bei Fraction VIII in 11 mm dicker Schicht, auch die Maxime traten in beiden Fällen ganz in gleicher Weise hervor. Für die beiden Streifen der Pr_β-Gruppe war diese Gleichheit bei der 1 mm dicken Schicht von Fraction I und der 11 mm dicken Schicht von Fraction XVI oder XVIII ebenfalls nahezu vorhanden, weniger vollständig jedoch bei Vergleichung von Fraction III bis VI mit Fraction XIV. Nur der Streifen des Di_η in Bezirk 9 zeigte ein durchaus abweichendes Verhalten, welches auf keine Weise mit dem berechneten Procentgehalt der Lösungen in Einklang zu bringen war.

Bei den Fractionen III bis VIII, die nach der Rechnung nahezu den gleichen Gehalt von etwa 44 pCt. an Di_η haben mussten, bildete nämlich der Streifen der 1 mm dicken Schicht einen Raum ziemlich schwacher Absorption, der etwa die doppelte Breite und die doppelte Lichtintensität besass, wie bei der 11 mm dicken Schicht der Fractionen XVI und XVIII, deren Procentgehalt doch nicht sehr verschieden sein konnte von $^1/_{11}$ desjenigen der obigen Fractionen.

Um über diesen Umstand nähere Aufklärung zu erhalten, wurden daher die folgenden Versuche angestellt.

Vor dem mit einfachem Platinspalt und Rutherfund'schem Prisma versehenen Spectroskop wurde ein Objecttisch aufgestellt, auf welchem dicht vor dem Spalt ein die untere Hälfte des letzteren verdeckendes Vergleichsprisma und seitlich daneben ein zweites total reflectirendes Beleuchtungsprisma montirt waren. Zwischen beiden Prismen konnte ein kleines mit 2 planparallelen Glaswänden versehenes Absorptionsgefäss von 10 mm lichter Weite aufgestellt werden und axial zum Collinatorrohr vor das Vergleichsprisma entweder ein gleiches kleines Gefäss oder ein 100 mm i. L. langes Absorptionsrohr, so dass das Licht eines Linnemann'schen Gebläses mit dem von v. Bettendorff[1]) angegebenen Zirkonstäbchen gleichzeitig durch die beiden aufgestellten Flüssigkeitsbehälter in das Spectroskop gelangte[2]).

Von den beiden über einander liegenden Spectren war das durch die untere Spalthälfte entworfene naturgemäss bedeutend lichtschwächer, als das andere (nach einer Reihe von Bestimmungen mit dem Vierordt'schen Doppelspalt war das Intensitätsverhältniss vom hellroth bis Indigo im Mittel = 0.55 : 1), um daher beide Spectra annähernd

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 256, 168.

[2]) Die Vorrichtung war von Schmidt & Haensch in Berlin in bekannter Sauberkeit ausgeführt.

von gleicher Helligkeit zu haben, wurde ein für alle Mal hinter das axial aufgestellte Gefäss ein Rauchglas, und da dieses nicht ganz genügte, vor ersteres noch eine Spiegelglasplatte gestellt.

Mit diesem Hülfsapparat wurde zunächst die Frage einer nochmaligen Prüfung unterzogen, ob die Aenderung der Concentration einer Lösung bei gleichzeitiger proportionaler Aenderung der Dicke der durchstrahlten Schicht im entgegengesetzten Sinne von irgend welchem Einflusse sei auf die Beschaffenheit der Absorptionsstreifen, obwohl bereits Crookes[1]) bei einer Reihe besonders zu diesem Zweck angestellter Versuche keinen merklichen Einfluss einer solchen Aenderung aufzufinden vermochte. Dazu wurden einerseits die Spectra einer 1 cm dicken Schicht der Normallösung von Fraction V und der zehnfach verdünnten gleichen Lösung in 10 cm dicker Schicht, und andererseits die Spectra der ebenso vorgerichteten Lösungen von Fraction XXIII mit einander verglichen. In beiden Fällen war in den über einander gelagerten Spectren nur an zwei Stellen ein geringer Unterschied zu bemerken, deren eine merkwürdiger Weise gerade die nächste Umgebung der Natriumlinien ist. Die verdünnten Lösungen zeigten nämlich hier eine etwas schwächere Apsorption, als die concentrirten, wodurch bei ersteren der Pr_α-Streifen $\lambda = 590.0$ etwas verschmälert und die beiden Maxima der *Nd*-Gruppe $\lambda = 586.5$ und 583.2 weniger intensiv erschienen. Die andere Abweichung betraf die entgegengesetzte Grenze der letzteren Streifengruppe: bei der verdünnten Lösung von Fraction XXIII erstreckte sich die Absorption mit steilerem Abfall um etwa 0.5 $\mu\mu$ weniger weit nach violet zu, als bei der concentrirten. Ob aber diese Differenzen in der That der Verdünnung zuzuschreiben sind und nicht vielmehr durch Temperatur- oder andere Einflüsse bedingt wurden, bliebe noch festzustellen. Im Uebrigen fielen in den verglichenen Spectren durchweg Linie für Linie haarscharf zusammen und die Stärke aller Streifen war absolut die gleiche.

Wir wollen deshalb zur bequemeren Ausdrucksweise das Product aus Concentration in die Schichtdicke als optische Concentration eines Körpers (gleich viel welchen Aggregatzustandes) bezeichnen und im Anschluss an das C. G. S. System von demjenigen Körper sagen, er habe die optische Concentration $c_o = 1$, welcher in 1 ccm 1 g absorbirender Substanz enthält und in 1 cm dicker Schicht zur Untersuchung gelangt. Als absorbirende Substanzen betrachten wir hier die als Nitrate in Wasser gelösten Oxyde R_2O_3 der Erdmetalle; demnach bezieht sich die obige Tabelle der Extinctionscoëfficienten auf Lösungen der optischen Concentration $c_o = 0.1$ und die Spectratafel auf solche von $c_o = 0.11$.

---

[1]) Journ. chem. soc. 318, 255.

Es wurden nun die Lösungen von Fractionen XXII und XXIII als nahe gleich zusammengesetzt mit einander zu einer Fraction vereinigt, welche von jetzt ab als Fraction XXII bezeichnet werden soll, aus der Mischung eine Normallösung hergestellt, ein abgemessener Theil der letzteren in ganz gelinder Wärme concentrirt und auf das halbe frühere Volum verdünnt. Durch Verdünnung dieser Doppelt-Normallösung, so wie der übrigen Normallösungen im Messcylinder wurden dann die Lösungen der gewünschten Concentration erhalten und mit diesen die unten angegebenen Vergleichungen vorgenommen, deren Resultate auf Tafel II und III — siehe Tafel II und III auf Seite 592 und 593 — in üblicher Weise durch Intensitäts- oder richtiger Extinctionscurven nach Schätzung der Dunkelheit an den betreffenden Stellen der Spectra dargestellt sind. Hierbei mag eine Ordinatenhöhe von 5 mm etwa einem Extinctionscoëfficienten = 1 entsprechen.

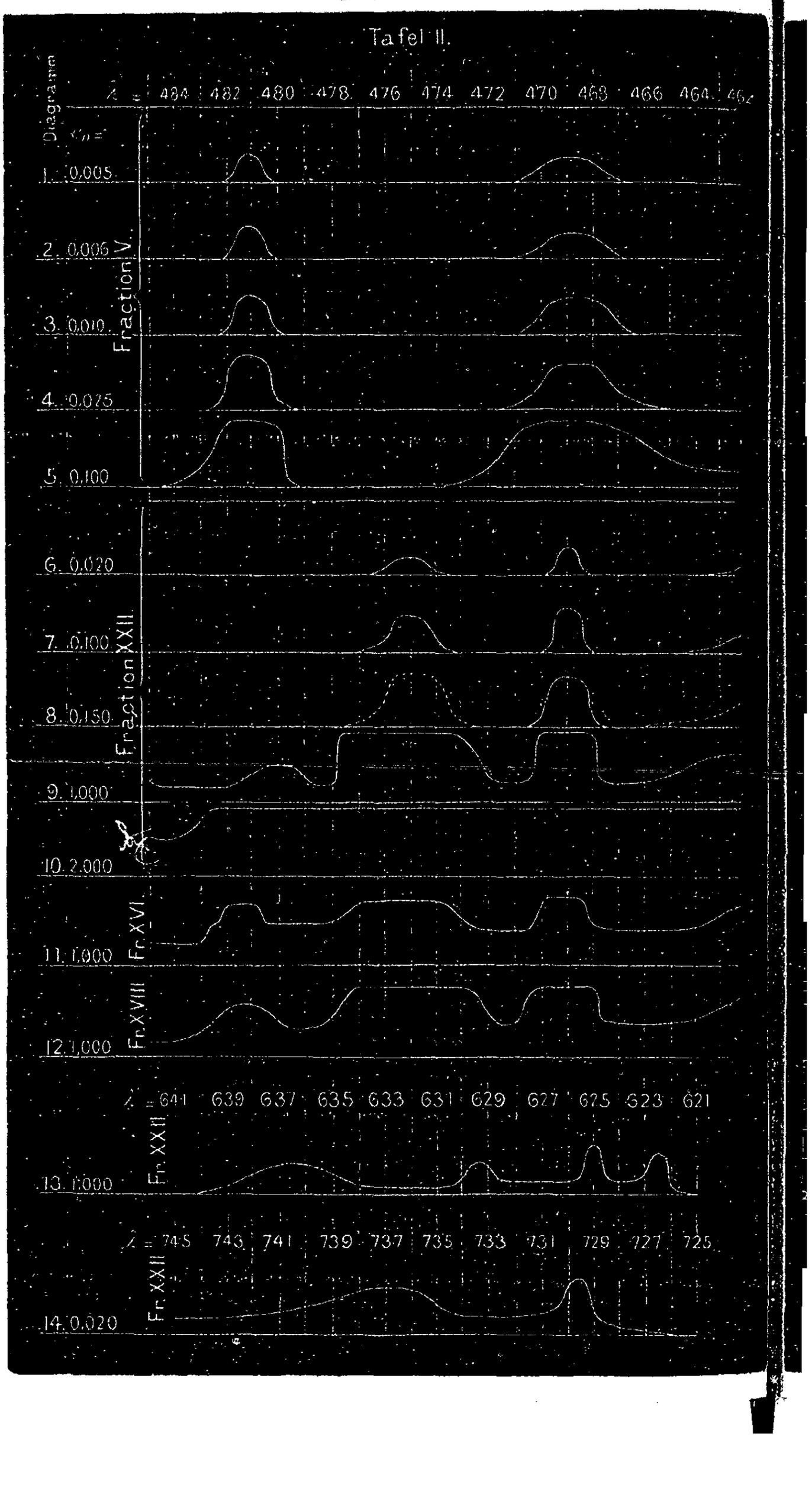
Ueber die Beurtheilung der Stärke der Absorptionsstreifen sei es erlaubt, an dieser Stelle einige Worte einzuschalten. Bei solchen Streifen, welche einen breiteren Raum von annähernd constanter Lichtintensität enthalten, sind die Extinctionscoëfficienten ohne Zweifel für jene Beurtheilung maassgebend, und zwar kann auf Grundlage des Fechner'schen Gesetzes für ein mittleres Auge, das Helligkeitsunterschiede von $^1/_{50}$ wahrzunehmen vermag, also einen Absorptionsstreifen eben noch als solchen erkennen wird, wenn seine Lichtintensität 0.98 von derjenigen der nächsten Umgebung beträgt, entsprechend den gebräuchlichen Bezeichnungen folgende Scala der Extinctionscoëfficienten aufgestellt werden, welche man für die obige Gattung von Streifen durch die Erfahrung bestätigt finden wird:

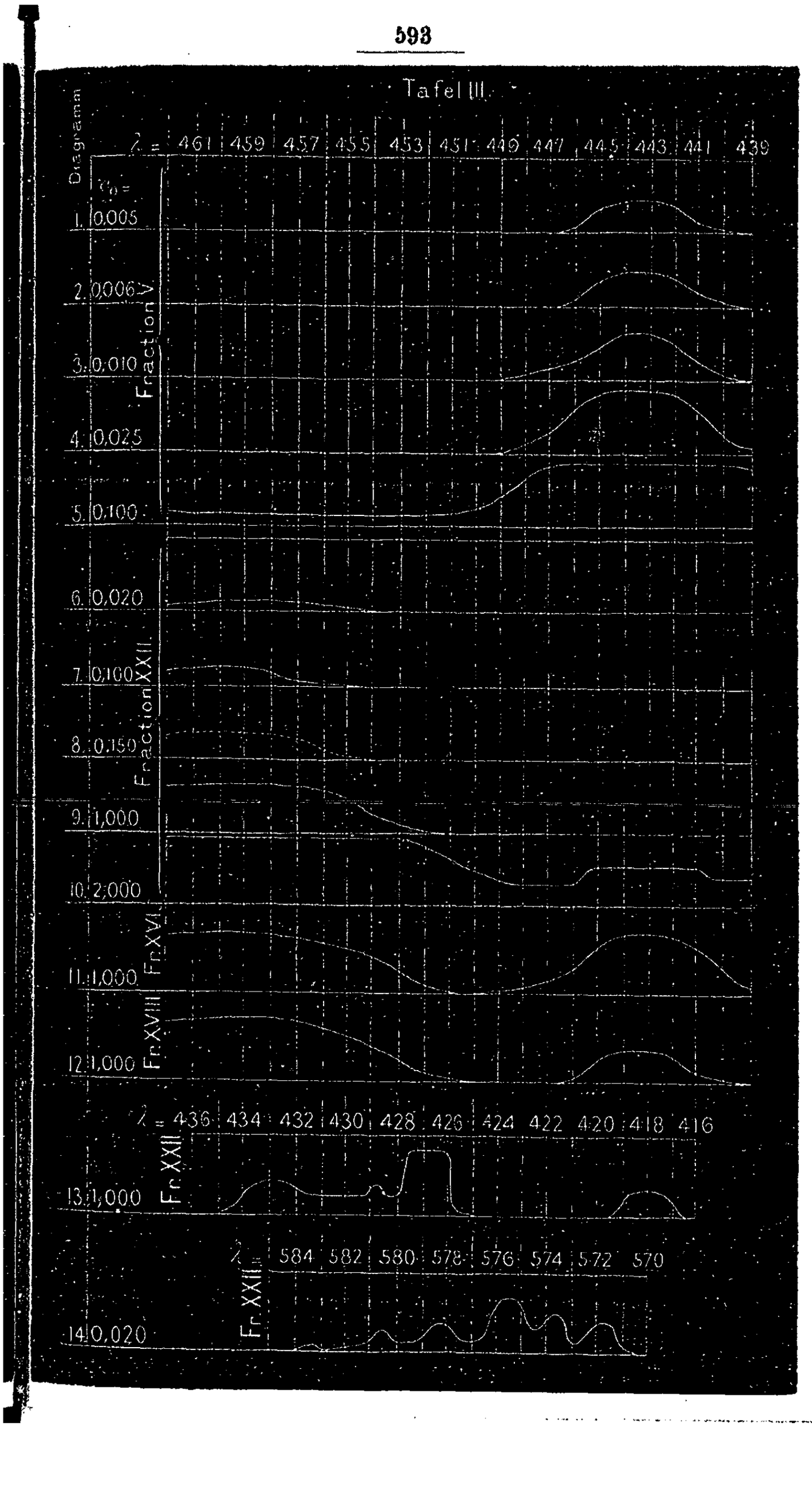
Bezeichnungen	Uebrig gebliebene Lichtstärke	Relative Reizgrösse	Extinctions-coëfficient
Grenzen der Wahrnehmbarkeit	0.980	1	0.0088
sehr schwach	0.494	1.983	0.3062
ziemlich schwach	0.249	3.934	0.604
ziemlich stark	0.125	7.800	0.900
fast sehr stark	0.063	15.470	1.198
sehr stark	0.032	30.680	1.496

Wie man sieht, betragen die den Bezeichnungen entsprechenden Lichtstärken sehr nahe $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$ und $^1/_{32}$ der ursprünglichen.

Für die Streifen mit einem oder mehreren stark hervortretenden Maximis erscheint es indess noch fraglich, ob das Auge deren Stärke nach den Extinctionscoëfficienten an den einzelnen Stellen zu schätzen vermag. Die in den erwähnten Curven angesetzten Werthe scheinen nicht gerade dafür zu sprechen.

Tafel II.


Diagramm
λ = 484 482 480 478 476 474 472 470 468 466 464 462
1. 0,005
2. 0,006
3. 0,010
4. 0,075
5. 0,100
Fraction V
6. 0,020
7. 0,100
8. 0,150
9. 1,000
10. 2,000
Fraction XXII
11. 1,000
Fr. XVI.
12. 1,000
Fr. XVIII
λ = 641 639 637 635 633 631 629 627 625 623 621
13. 1,000
Fr. XXII
λ = 745 743 741 739 737 735 733 731 729 727 725
14. 0,020
Fr. XXII


Tafel III
Diagramm
λ = 461 459 457 455 453 451 449 447 445 443 441 439
1. 0,005
2. 0,006
3. 0,010
4. 0,025
5. 0,100
6. 0,020
7. 0,100
8. 0,150
9. 1,000
10. 2,000
11. 1,000
12. 1,000
λ = 436 434 432 430 428 426 424 422 420 418 416
13. 1,000
λ = 584 582 580 578 576 574 572 570
14. 0,020
Fraction XXII
Fr. XVI
Fr. XVIII
Fr. XXII
Fr. XXII

Die angestellten Vergleichungen waren folgende:

Versuchs-No.	Fraction V	mit	Fraction XXII	Tafel II und III Diagramme
1.	bei $c_o = 0.010$		bei $c_o = 0.100$	3 und 7
2.	» » $= 0.025$		» » $= 1.000$	4 « 9
3.	» » $= 0.025$		» » $= 0.150$	4 » 8
4.	» » $= 0.005$		» » $= 0.020$	1 » 6
	Fraction V	mit	Fraction XVI	
5.	bei $c_o = 0.025$		bei $c_o = 1.000$	4 » 11
	Fraction V	mit	Fraction XVIII	
6.	bei $c_o = 0.025$		bei $c_o = 1.000$	4 » 12
7.	» » $= 0.006$		» » $= 1.000$	2 » 12.

Ausserdem sind auf Tafel II und III noch folgende Theile der Spectra von Fraction XXII dargestellt:

In Diagramm 10 der hauptsächlich in Frage kommende Theil im Blau und Violet bei einer optischen Concentration von 2.000; in Diagramm 13 die Details der früher erwähnten charakteristischen Streifengruppe im Roth so wie der Streifen im äussersten Violet bei $c_o = 1.000$; endlich in Diagramm 14 das Aussehen der beiden starken Maxima im dunkeln Roth, so wie der Maxima im *D*-Streifen, wie sie im Spectrum einer 1 cm dicken Schicht der 5 fach verdünnten Normallösung bei Zirkonlicht erschienen. Das 7. Maximum $\lambda = 586.5$ dieses Streifens wird erst bei stärkerer Concentration sichtbar, bei welcher die übrigen Maxima nicht mehr so deutlich gesondert erscheinen.

Ein Blick auf diese Diagramme genügt, um zu erkennen, dass mehrere der früher in Bezug auf die 3 Streifen $\lambda = 481.1$, 468.9 und 443.9 gemachten Voraussetzungen falsch waren. Die Absorption in den entsprechenden Bezirken 7, 9 und 12 soll daher im Einzelnen etwas näher betrachtet werden.

1. Absorption in Bezirk 7. Aus Diagramm 9 (Tafel II) ist zu entnehmen, dass die in den letzten Fractionen früher bei Petroleumlicht und $c_o = 0{,}110$ beobachtete äusserst schwache Absorption gar nicht durch einen Gehalt an der gleichen Substanz bedingt wurde, wie die starke Absorption in den ersten Fractionen, sondern wahrscheinlich durch denjenigen Körper, welchem der Streifen $\lambda = 475.0$ zukommt. In den Fractionen XVI und XVIII war dagegen sicher noch jene Substanz der Prβ-Gruppe enthalten und wir sehen dem entsprechend aus Diagramm 11 und 12 deutlich, wie sich hier beide Absorptionen über einander lagern.

2. Absorption in Bezirk 9. Wenn die Absorption in diesem Bezirk bei allen Fractionen durch den gleichen Körper veranlasst

wurde, und die obigen Procentzahlen auch ganz falsch berechnet waren, so musste doch bei schrittweiser Verminderung der optischen Concentration von Fraction V und gleichzeitiger Vergrösserung derjenigen von Fraction XXII irgendwo ein Punkt eintreten, in welchem der Streifen bei beiden Lösungen die gleiche Stärke und die gleiche Breite hatte. Dies war aber nicht der Fall. Bei Versuch 3 (Diagramm 4 und 8) besassen die Streifen in ihrem mittleren Theile etwa die gleiche Stärke, ebenso bei Versuch 4 (Diagramm 1 und 6); aber der Streifen von Fraction V hatte im ersteren Falle gegenüber dem Streifen von Fraction XXII mehr als die doppelte, und im letzteren sogar fast die 3fache Breite. Um diese Erscheinung zu erklären, könnte man annehmen, dass die Absorption dieser oben mit Di_η bezeichneten Substanz durch die Anwesenheit einzelner in Fraction XXII enthaltener Körper, etwa der X_ε Gruppe in so bedeutender Weise modificirt wird. Nun hat man aber bei den Lösungen der seltenen Erden bisher niemals eine solche gegenseitige Beeinflussung der Absorptionsstreifen beobachtet und auch bei dieser Untersuchung zeigte sich nirgends eine solche. Ueberdies wurde noch der folgende Versuch angestellt, bei welchem keine Spur einer derartigen Beeinflussung zu bemerken war: Zwischen die beiden Prismen des Objecttisches wurden hinter einander zwei der 1 cm-Gefässchen in den Weg der Lichtstrahlen geschaltet, deren eines die Normallösung von Fraction IV und deren anderes die Normallösung von Fraction XIX enthielt; andererseits wurden je 5 ccm dieser Lösungen im Messcylinder mit einander vermischt, die Mischung auf 50 ccm verdünnt und damit das 10 cm-Rohr gefüllt. Auch hier konnte in den beiden Spectren nur an den zwei oben erwähnten Stellen ein Unterschied im gleichen Sinne, aber mit noch grösserer Deutlichkeit wahrgenommen werden; sonst erwiesen sich beide Spectra in jeder Beziehung als absolut identisch. Die einzig mögliche Erklärung ist daher die, dass die Absorption in der Umgebung des Maximums $\lambda = 468.9$ bei den ersten und letzten Fractionen durch zwei verschiedene Körper verursacht wurde. Von diesen enthielten die ersten Fractionen sicher nur den einen und die letzten entweder nur den andern, oder höchstens noch Spuren des ersteren, die mittleren Fractionen aber beide Körper. Die Diagramme 11 und 12 haben in dieser Region auch in der That dasjenige Ansehen, wie es durch Uebereinanderlagerung beider Absorptionen entsprechend dem verschiedenen Procentverhältniss beider Körper in Fraction XVI und XVIII hervorgerufen werden muss.

Die Frage, ob die Lage des Absorptionsmaximums dieser beiden Substanzen eine etwas verschiedene sei, konnte wegen der diffusen Grenzen des Streifens der Praseodidymgruppe und der dadurch ausserordentlich erschwerten genauen Fixirung jener Lage nicht sicher entschieden werden, doch scheint aus den zahlreichen Messungen so

viel hervorzugehen, dass bei letzt genanntem Streifen das Maximum um etwa 0.1—0.2 $\mu\mu$ weiter nach Violet hin liegt als das Maximum des anderen. Wir wollen daher vorläufig für den Körper der Praseodidymgruppe das Maximum bei $\lambda = 468.9$ und für den in den letzten Fractionen enthaltenen bei $\lambda = 469.0$ annehmen.

3. **Absorption in Bezirk 12.** In den Spectren der Normallösungen der letzten Fractionen von $c_0 = 0.110$ waren bei Petroleumlicht an der Stelle dieses Streifens schwache Spuren von Absorption bemerkt worden, bei Zirkonlicht konnte aber eine solche bei Fraction XXII selbst bei $c_0 = 1.000$ nicht aufgefunden werden. Erst bei einer optischen Concentration von 2.000 trat neben der sehr bedeutenden allgemeinen Absorption bei $\lambda = 443.9$ der in Diagramm 10 (Tafel III) verzeichnete schwache Streifen auf. Es ist aber nicht ganz sicher, ob dieser Streifen wirklich durch einen Gehalt an Pr_β bedingt wurde, oder vielmehr zur Klasse jener Streifen, wie $\lambda = 479.8$ und 428.8 gehört, welche erst bei sehr starker optischer Concentration in der Nähe anderer Streifen (hier 460.4) gewissermaassen als secundäre Maxima[1]) zum Vorschein kommen. Jedenfalls konnte der etwaige Gehalt von Fraction XXII an Pr_β, wie aus Nachfolgendem ersichtlich wird, nur ein ganz minimaler sein.

In Fraction XVIII, $c_0 = 1.000$ (Diagramm 12, Tafel III) documentirte sich der Gehalt an Pr_β schon mit vollster Deutlichkeit, und zwar hatte der Streifen sehr nahe dieselbe Stärke und Breite wie bei Fraction V, $c_0 = 0.005$ (Diagramm 1). Dies beweist, dass, wenn der Gehalt der Normallösung von Fraction V an Pr_β 48 pCt. betrug, derjenige der Normallösung von Fraction XVIII $\frac{0.005}{1.000} \cdot 48 = 0.24$ pCt. statt des früher angenommenen Gehaltes von 1 pCt. betragen musste. Endlich hielt bei Fraction XVI, $c_0 = 1.000$ (Diagramm 11) der Streifen nach Stärke und Breite etwa die Mitte zwischen den Streifen von Fraction V in Diagramm 3 und 4, folglich musste der Gehalt der Normallösung zwischen $\frac{0.010}{1.000} \cdot 48 = 0.48$ und $\frac{0.025}{1.000} \cdot 48 = 1.2$ pCt. liegen, also etwa 0.8 pCt. statt der oben berechneten 2 pCt. betragen.

Wir müssen demnach folgern, dass es zur sicheren Identificirung eines Absorptionsstreifens nicht in allen Fällen genügt, mit den in unseren Laboratorien gebräuchlichen spectrometrischen Vorrichtungen die Lage seiner Maxima zu bestimmen, sondern dass dazu auch unter Umständen die Feststellung der Aenderungen nöthig ist, welche die Intensitätsverhältnisse des Streifens bei wechselnder optischer Concentration der Lösung erleiden.

---

[1]) Ob diese der spurweisen Gegenwart anderer Erden ihren Ursprung verdanken, müssen spätere Untersuchungen lehren.

Mit vorstehenden Resultaten steht nun auch der Gang der Quotienten, welche den relativen Gehalt der Lösungen ausdrücken, in ziemlich guter Uebereinstimmung. Der Uebersichtlichkeit halber sind diese Quotienten in den Bezirken 7, 9 und 12 in Folgendem zusammengestellt, unter Fortlassung derjenigen, welche wegen fehlerhafter Bestimmung der Extinctionscoëfficienten absurde Werthe darstellen:

Quotienten in	Fractionsnummern									
	I.	II.	IV. bis VI.	IX.	X.	XI.	XII.	XIV.	XVI.	XVIII.
Bezirk 7	0.52	0.78	1	0.70	0.57	0.39	0.26	0.11	0.08	0.11
» 9	0.47	0.86	1	0.78	0.59	0.43	0.31	0.16	—	0.14
» 12	0.49	0.77	1	0.70	0.57	0.33	0.20	0.06	0.02	0.01

Die Quotienten in Bezirk 9 sind, abgesehen von Fraction II, wo vermuthlich auch eine sehr fehlerhafte Bestimmung vorliegt, in den ersten Fractionen bis Fraction VIII als wesentlich gleich zu betrachten mit den Quotienten in Bezirk 7 und 12; bei den späteren Fractionen sind dieselben wegen Hinzutretens der Absorption des zweiten Körpers mit dem Streifen $\lambda = 469.0$ stets höher als die beiden anderen. Wir sind daher berechtigt, jenen ersten Körper mit dem Streifen $\lambda = 468.9$ der Pr_β-Gruppe hinzuzurechnen, während der zweite Körper dem Charakter seines Absorptionsstreifens nach mit zu der X_ϵ-Gruppe gerechnet werden kann.

Bezeichnen wir daher jetzt die Elementgruppe

mit den Streifen 596.7 und 590 . . . . . durch Pr_α,
» » » 481.1, 468.9 und 443.9 . . . » Pr_β,
» » » 479.8, 475.0, 469.0 und 460.4 . » X,
» » » 462.7, 450.0, 433.0, 418 und 403 » Sm, u.s.w
» allen übrigen Streifen . . . . . » Nd,

so erhalten wir als richtigeren Ausdruck der Zusammensetzung der einzelnen Fractionen folgende Zahlen:

100 Theile Oxyd von Fraction	bestehen aus den Oxyden R_2O_3 von						
	La	Pr_α	Pr_β	Nd	X	Sm, u.s.w.	Sc?
I.	53	3	44	—	—	—	—
II.	21	4	75	—	—	—	—
III.	1	7	92	—	—	—	—
IV.	Spur	8	92	—	—	—	—
V.	—	8	92	—	—	—	—
VI.	—	8	92	Spur	—	—	—
VII.	—	8	91	1	—	—	—

100 Theile Oxyd von Fraction	bestehen aus den Oxyden R_2O_3 von						
	La	Pr_α	Pr_β	Nd	X	Sm, u.s.w.	Sc?
VIII.	—	7	86	7	—	—	—
IX.	—	7	70	23	—	—	—
X.	—	6	52	40	2	—	—
XI.	—	5	34	55	6	—	—
XII.	—	2	20	68	10	—	—
XIV.	—	Spur	7	76	17	Spur	—
XVI.	—	Spur	1	83	16	Spur	—
XVIII.	—	—	0.5	84	14.5	1	—
XX. bis XXIII.	—	—	—	85	14	1	—
Endfraction	20	1	1	25	7	13	33

Es erübrigt nun noch darzuthun, wie das nachgewiesene Zusammenfallen je eines Absorptionsstreifens verschiedener Körper die Herren Krüss und Nilson zu Fehlschlüssen führen konnte.

Dies kann am besten durch ein einfaches Beispiel geschehen. Zu dem Zweck wollen wir gemäss dem früher Gesagten die Stärke der Absorptionsstreifen durch ihre Extinctionscoëfficienten ausdrücken und zugleich durch den Platz, an welche wir die Zahl setzen, die Lage des Streifens im Spectrum andeuten.

Gesetzt also, ein Element A, von welchem 100 Theile in der Volumeinheit der in einem bestimmten Absorptionsgefäss untersuchten Lösung enthalten sind, habe bei a einen Streifen vom Coëfficienten 3, bei b einen zweiten vom Coëfficienten 1, und ein anderes Element B, wenn ebenfalls 100 Theile desselben in der Volumeinheit der ebenso untersuchten Lösung enthalten sind, bei b und c die beiden Streifen vom Coëfficienten 2.

	a	b	c
100 A	3	1	—
100 B	—	2	2

Dann wird eine Mischung, die beispielsweise in der Volumeinheit 30 Theile A und 70 Theile B enthält, folgende drei Streifen zeigen:

bei a den Streifen vom Coëfficienten $\frac{30}{100} \cdot 3 = 0.90$,

» b » » » » $\frac{30}{100} \cdot 1 + \frac{70}{100} \cdot 2 = 1.70$,

» c » » » » $\frac{70}{100} \cdot 2 = 1.40$.

In dieser Weise liefern folgende Mischungen je drei Streifen mit den an den betreffenden Stellen angegebenen Extinctionscoëfficienten:

	a	*b*	*c*
5 *A* + 95 *B*	0.15	1.95	1.90
30 *A* + 70 *B*	0.90	1.70	1.40
50 *A* + 50 *B*	1.50	1.50	1.00
70 *A* + 30 *B*	2.10	1.30	0.50
95 *A* + 5 *B*	2.85	1.05	0.10

Wie hieraus zu ersehen ist, ändert sich mit jeder Aenderung des Mengenverhältnisses beider Substanzen auch das Intensitätsverhältniss der 3 Streifen, und doch sind es nicht 3, sondern nur 2 Elemente, die in all' diesen Mischungen vorkommen.

Die oben angeführten Fälle von Uebereinanderlagerung der Absorption verschiedener Körper stehen nun bei den Nitratlösungen der seltenen Erden durchaus nicht vereinzelt da. So fällt der Erbiumstreifen $\lambda = 523.1$ (nach Krüss und Nilson) mit in den Raum der so ausserordentlich starken Absorption in der Umgebung der Streifen 525.7 und 521.9 der Neodidymgruppe, die charakteristische Thuliumlinie 465.0 (nach Krüss und Nilson) liegt im Bereich des Samariumstreifens 463.2 (nach Krüss und Nilson), der letztere Streifen überdeckt theilweise den neu beobachteten Streifen 460.4 u. s. w. Dies legt die Vermuthung nahe, dass die Herren Krüss und Nilson ausser in den Fällen, bei welchen die beiden Streifen 468.9 und 469 betheiligt waren, auch in einigen anderen Fällen die Absorption ein und demselben Körper zugeschrieben haben, wo letztere in Wirklichkeit durch verschiedene Körper veranlasst wurde.

Daher dürfte die Theorie dieser Forscher bei einer Revision ihres umfangreichen Beobachtungsmaterials im angedeuteten Sinne vielleicht noch manche Einschränkung erfahren und dabei könnte es sich möglicher Weise auch herausstellen, dass kein Grund vorliegt, die hier zuletzt als Pr_β-Gruppe bezeichnete Substanz als aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt zu betrachten.

Charlottenburg, im Januar 1892.

90. Karl Kopp: Ueber Substitutionsproducte des Stilbens und des Thionessals.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der polymere Thiobenzaldehyd liefert, wie Laurent[1]) vor längerer Zeit gezeigt hat, bei der Destillation Stilben und Thionessal (Tetraphenylthiophen). Später erhielt Klinger bei der Destillation von Trithiobenzaldehyd mit Kupfer nur Stilben.[2])

E. Baumann und Klett haben kürzlich gezeigt, dass der polymere Thiobenzaldehyd schon beim Erhitzen auf 150° langsam in Stilben und Schwefel gespalten wird, und dass durch eine zweite Reaction, welche bei höherer Temperatur verläuft, durch Einwirkung von Schwefel auf das zuerst gebildete Stilben Thionessal entsteht.[3]) In ganz ähnlicher Weise erhielten E. Baumann und Fromm aus dem Thiofurfurol das Furfurostilben.[4])

Auf Veranlassung von Herrn Professor Baumann habe ich es unternommen die Bildung von Derivaten des Stilbens und Thionessals aus einer grösseren Zahl von aromatischen Aldehyden zu untersuchen, wobei besonders die Aufmerksamkeit darauf gerichtet wurde, ob bei diesen Reactionen stereoisomere Stilbene erhalten werden können.

Da die Stilbene immer sehr gut charakterisirte Verbindungen darstellen, welche durch grosse Krystallisationsfähigkeit sich auszeichnen, durfte man erwarten, dass auf diesem Wege die Frage nach der Existenz stereoisomerer Stilbene zur Entscheidung gebracht werden könne. Bei den bisher untersuchten Körpern hat sich gezeigt, dass bei der in Frage stehenden Reaction immer je ein Stilben entsteht. In einzelnen Fällen erfolgt ausserdem die Bildung von Thionessal so leicht, dass das zugehörige Stilben nur in geringen Mengen erhalten wird, und seine Gegenwart in den Reactionsproducten leicht ganz übersehen werden kann.

Indem ich im Folgenden über einige bis jetzt erzielte Resultate berichte, behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor, die aus meinen Versuchen sich ergebenden Schlüsse über stereoisomere Silbene an der Hand eines grösseren Beobachtungsmaterials darzulegen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 38, 320.

[2]) Diese Berichte X, 1878.

[3]) Diese Berichte XXIV, 3307, vergl. auch E. Baumann und Fromm, diese Berichte XXIV, 1455; ferner Barbaglia und Marquardt, diese Berichte XXIV, 1881.

[4]) Diese Berichte XXIV, 3591.

Di-ortho-methoxy-stilben,

$$(CH_3O)C_6H_4\,CH$$
$$\|$$
$$(CH_3O)C_6H_4\,CH.$$

Der polymere Methyl-Thiosalicylaldehyd wurde nach der von E. Baumann und Fromm gegebenen Vorschrift dargestellt.[1]) Dieser Körper wurde 12 Stunden lang auf dem Oelbad auf 150° erwärmt. Dabei entstand eine intensiv rothgefärbte, pflasterartige Masse, während sich langsam Schwefelwasserstoff entwickelte. Aus diesem Product konnte keine krystallinische Substanz abgeschieden werden. Bei stärkerem Erhitzen auf 170—180° wurde eine geringe Menge von Krystallen, welche in kaltem Aether schwer löslich sind, gewonnen, welche mit dem weiter unten beschriebenen Tetramethoxythionessal identisch waren. Bei einem weiteren Versuche wurden 20.0 g Thiomethylsalicylaldehyd nur 5 Stunden lang auf 145° erwärmt. Auch hier entstand eine durchsichtige rothe Masse. Als diese in wenig Aether gelöst wurde, bildeten sich in kurzer Zeit durchsichtige Krystalle, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblosen Säulen erhalten wurden. Die Krystalle schmelzen bei 136°. Sie sind in Chloroform, Alkohol, Benzol leicht, etwas schwerer in Aether, in Wasser garnicht löslich. Ihre Analyse ergab folgende für das Dimethoxystilben stimmenden Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C_{16}	80	79.81 pCt.
H_{16}	6.67	6.95 »
O_2	13.33	—
	100.00	

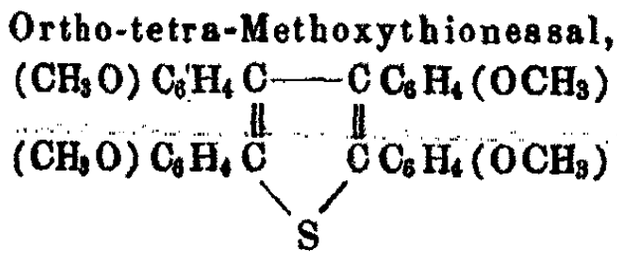
Durch wiederholte Krystallisation und Aufarbeitung aller Mutterlaugen konnte festgestellt werden, dass in diesen Reactionsproducten kein *isomeres* Methoxystilben enthalten war. Die Ausbeute an Dimethoxystilben wurde stets erheblich beeinträchtigt dadurch, dass der Uebergang dieses Körpers in ein substituirtes Thionessal so ausserordentlich leicht erfolgt, dass bei längerem Erhitzen auf wenig über 150° der grössere Theil des Stilbens in das substituirte Thionessal verwandelt wird. Die Trennung der beiden Substanzen von einander wird aber besonders dadurch erschwert, weil nicht nur ihre Löslichkeit, sondern auch ihre Schmelzpunkte beinahe dieselben sind. In grösserer Menge lässt sich das Dimethoxystilben nach dem Klinger'schen Verfahren gewinnen, indem der polymere Thiosalicylaldehyd in kleiner Retorte mit Eisenpulver destillirt wird. Hier erhält man neben einem sehr übelriechenden Oele nur das Dimethoxystilben. Führt man die Destillation mit Zinkstaub aus, so sind dem substituirten Stilben erhebliche Mengen von dem Thionessalkörper beigemengt.

[1]) Diese Berichte XXIV, 1448.

Die Krystalle des Dimethoxystilbens sind ausgezeichnet durch eine prachtvoll blaue Fluorescenz, welche jedenfalls nicht durch eine Verunreinigung des Körpers bedingt ist, sondern der Substanz selbst zukommt; auch in ätherischer Lösung zeigen sie dieselbe Fluorescenz.

Das freie Di-orthooxystilben ist kürzlich von F. Tiemann[1]) durch Reduction von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig erhalten worden. C. D. Harries[2]), welcher diesen Körper weiter untersuchte, beobachtete, dass die alkalische Lösung dieser Substanz auch eine blaue Fluorescenz zeigt.

Ortho-tetra-Methoxythionessal,



Das Ortho-tetra-Methoxythionessal lässt sich sehr viel leichter darstellen als das Di-orthomethoxystilben. Es wird schon gebildet, sobald beim Erhitzen des Thiosalicylaldehyds die Temperatur etwas höher als 150° C steigt. In reichlicher Menge erhält man diesen Körper, wenn man den Thiomethylsalicylaldehyd kurze Zeit auf 250 bis 260° C erhitzt. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff in Strömen. Die anfangs durchsichtige rothe Masse wird bei längerem Stehen in der Kälte krystallinisch. Beim Verreiben mit absolutem Alkohol geht der Farbstoff, nicht die krystallisirte Substanz in Lösung. Sie wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig oder aus Alkohol gereinigt; der so gereinigte Körper bildet wollige Nadeln, welche bei 136° schmelzen, sie lösen sich in Benzol und Chloroform leicht, etwas schwierig in kaltem Aether; in heissem Eisessig sind sie etwas schwerer löslich als das Dimethoxystilben, mit dem sie sonst gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Die Analyse ergab die von dem Tetramethoxythionessal geforderten Werthe.

	Berechnet	Gefunden	
C_{32}	75.59	75.207	— pCt.
H_{28}	5.51	5.73	— »
S	6.29	—	6.26 »
O_4	12.59	—	— »
	99.98		

Da das Thionessal, wie Baumann und Fromm (loc. cit.) und Klett (loc. cit.) kürzlich gezeigt haben, nichts anderes als das Tetraphenylthiophen ist, ist für den hier vorliegenden Körper die analoge Constitution als bewiesen anzusehen.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3175.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3179.

Di-para-methoxystilben.

$$(C^{4}H_3O)\,C_6H_4\,C^{1}H$$
$$(C^{4}H_3O)\,C_6H_4\,C^{1}H$$

Wird der polymere Thioanisaldehyd auf 150° erwärmt, so findet dabei noch kaum eine Abspaltung von Schwefel statt. Diese Abspaltung tritt in erheblichem Maasse erst ein, wenn man auf 160 bis 170° erwärmt. Erhitzt man den Thioanisaldehyd etwa 3 Stunden lang auf diese Temperatur, so erstarrt die geschmolzene Masse blättrig krystallinisch. Aus dem Reactionsproduct gewinnt man nach Auflösen in heissem Benzol neben Schwefel eine grössere Menge von dem substituirten Stilben, welches durch 2 maliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt wird. Dieser Körper ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in merklichen Mengen wird er nur von siedendem Chloroform und Benzol aufgenommen. Er bildet weisse glänzende Blättchen, welche bei 211° schmelzen und keine Fluorescenz zeigen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C_{16}	80	79.93 pCt.
H_{16}	6.67	6.75 »
O_2	13.33	—
	100.00	

Wenn man die in Benzol leichtlöslichen Producte der Schmelze, welche beim Erhitzen des polymeren Thioanisaldehyds resultirt, nach Entfernung des Benzols von neuem erhitzt, so werden immer neue Quantitäten von dem Para-methoxystilben gebildet. Dieses Stilben ist immer frei von schwefelhaltigen Körpern erhalten worden. Selbst beim raschen Erhitzen des Thioanisaldehyds auf weit über 200° wurde nur der Stilbenkörper, welchem schwefelhaltige Substanz nicht beigemengt war, erhalten. Die Einwirkung des Schwefels auf das Paroxystilben erfolgt somit viel schwieriger als es bei dem Orthoxystilben-Derivate der Fall ist.

Aus dem bisher Mitgetheilten ist ersichtlich, dass Substitutionsproducte des Stilbens sowohl als des Thionessals auf dem hier befolgten Wege in grosser Zahl gewonnen werden können. Ueber die weiteren Ergebnisse meiner Versuche, welche mit verschiedenen andern aromatischen Aldehyden begonnen worden sind, wird später berichtet werden.

Universitätslaboratorium (Prof. Baumann) Freiburg i./Brsg.

91. W. Autenrieth und O. Hinsberg: Ueber einige Derivate des *o*-Toluylendiamins.

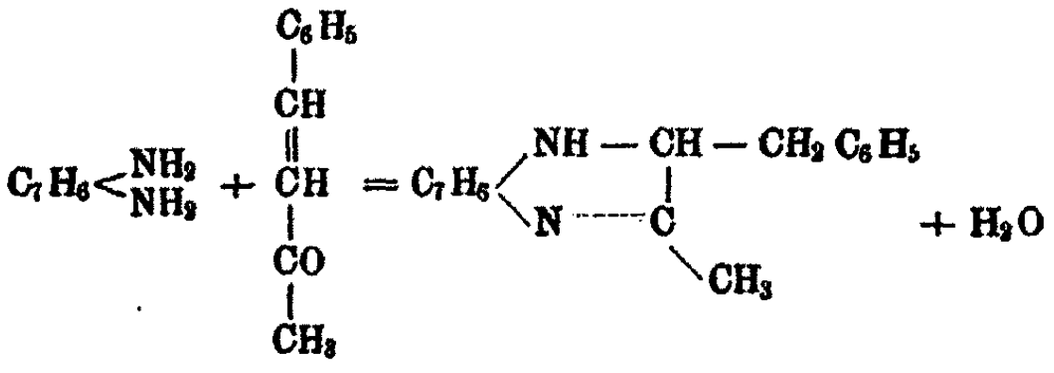
(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Sauerstoff-, oder Halogen- und Sauerstoff in α-Stellung enthaltenden Verbindungen, welche mit Orthodiaminen unter Bildung von Chinoxalinen und Azinen reagiren, wurden von dem Einen von uns[1]) in fünf Klassen eingetheilt, nämlich α-Diketone (Glyoxal), α-Ketonsäuren (Oxalsäure), α-Halogenketone, α-Halogencarbonsäuren und Orthochinone.

Dieses Schema ist in neuerer Zeit in verschiedenen Richtungen erweitert worden. Witt[2]) wies nach, dass auch monoalkylirte Orthodiamine von der Formel $C_xH_g<^{NHR}_{NH_2}$ mit α-Diketonen und Orthochionen reagiren und zwar unter Bildung von Azoniumbasen. Dagegen scheinen die symmetrisch dialkylirten Orthodiamine von der Formel $C_xH_g<^{NHR}_{NHR,}$ nicht mehr zur Azinbildung geeignet zu sein.[3])

Ferner zeigte Otto Fischer,[4]) dass α-Oxyketone zur Bildung von Azinen und Chinoxalinen befähigt sind, während Nietzki und Kehrmann[5]) denselben Nachweis für α-Oxy-Parachinone führten. v. Pechmann[6]) erwähnt schliesslich in seiner Abhandlung über α-Isonitrosoketone, dass auch Vertreter dieser Körperklasse mit Orthodiaminen unter Chinoxalinbildung reagiren können.

Die vorliegende Abhandlung bringt einige Versuche mit Substanzen, welche neuen Körperklassen angehören, bezüglich ihrer Fähigkeit Chinoxaline zu bilden. Es ergab sich, dass die Mandelsäure, eine α-Oxysäure, anscheinend nicht im Stande ist, sich mit Toluylendiamin zu dem Hydrooxyphenyltoluchinoxalin zu condensiren. Auch das Benzalaceton, das nach folgender Gleichung reagiren könnte:



erfüllte die gehegten Erwartungen nicht. Einige weitere Versuche mit

---

[1]) O. Hinsberg: Ann. Chem. Pharm. 237, 328.
[2]) O. N. Witt, diese Berichte XX, 1183.
[3]) O. Hinsberg: Ann. Chem. Pharm. 265, 192.
[4]) O. Fischer, diese Berichte XXIV, 719 und 1870.
[5]) Nietzki und Kehrmann, diese Berichte XX, 3150.
[6]) v. Pechmann, diese Berichte XX, 2544.

Oxalessigester aus der Klasse der α-Ketonsäuren und mit Chloracetessigester, der sowohl als α-Chlorketon wie als α-Chlorcarbonsäure reagiren könnte, ergaben, dass der erstere Körper in normaler Weise reagirt, während der zweite eigenthümlicher Weise nicht in ein Chinoxalinderivat überzuführen war.

Mandelsäure und Toluylendiamin.

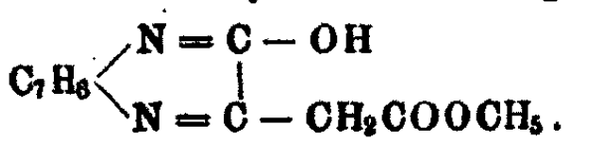
Schmilzt man äquivalente Mengen der beiden Substanzen längere Zeit bei 100°, so resultirt eine Schmelze, welche sich in Säuren auflöst, ein Beweis dafür, dass ein basischer Körper gebildet worden ist. Derselbe wird durch Natronlauge in amorphen Flocken gefällt, welche durch Auflösen in Alkohol nicht in krystallinische Form gebracht werden konnten. Das ganze Verhalten der Substanz zeigt, dass sie nicht zu der Klasse der hydrirten Chinoxaline gehört, denn sie lässt sich weder durch Kaliumbichromat, noch durch Eisenchlorid oder salpetrige Säure in das schon bekannte Oxyphenyltoluchinoxalin überführen. Eine weitere Untersuchung des Körpers haben wir, als nicht in den Plan unserer Untersuchung gehörend, bisher nicht vorgenommen.

Toluylendiamin und Benzalaceton.

Aequivalente Mengen der beiden Substanzen vereinigen sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur (230°), wie auch beim Kochen mit Eisessig. Das Reactionsproduct ist in beiden Fällen ein braunes halbfestes Harz. Salzsäure entzieht demselben etwas unverändertes Diamin, sowie grössere Mengen von Benzenyltoluylendiamin (Schmp. 240°). Der zurückbleibende, in Salzsäure unlösliche Theil ist harzartig und nicht krystallisirbar. Der Verlauf der Reaction ist hiernach sehr complicirt und von dem theilweisen Zerfall des Moleküls des Benzalacetons begleitet, wie das Auftreten der Benzenylbase beweist. Chinoxalinderivate entstehen, wie schon erwähnt, bei der Reaction nicht.

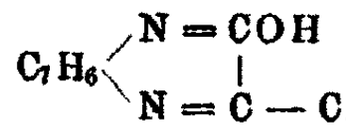
Toluylendiamin und Oxalessigester.

Die Vereinigung der beiden Substanzen geht schon in der Kälte, am besten in essigsaurer Lösung, vor sich. Das entstehende Product ist gelb gefärbt und hat den Schmelzpunkt 172—73°; seine Analysen stimmen für die Formel des Oxytoluchinoxalinessigsäureesters



	Gefunden	Berechnet
C	63.51	63.41 pCt.
H	5.96	5.69 »

Die Substanz ist in Wasser kaum, in Alkohol und Eisessig mässig löslich; von Aether wird sie nur in geringem Maasse aufgenommen. Sie zeigt das Verhalten eines Phenols, da sie von verdünnter kalter Natronlauge, und zwar farblos, aufgenommen wird, während Sodalösung in der Kälte nicht einwirkt. Beim längeren Kochen mit Natronlauge wird nicht nur Alkohol, sondern auch Kohlendioxyd abgespalten und es resultirt eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Oxymethyltoluchinoxalins



	Gefunden	Berechnet
C	68.61	68.96 pCt.
H	5.96	5.75 »

Unser Präparat zeigte den Schmelzpunkt 217—18°, während für ein, durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf Toluylendiamin entstehendes Product früher der Schmelzpunkt 220° angegeben wurde.[1]) Da Letzteres wahrscheinlich ein Gemenge der beiden Isomeren: *m*-Methyl-*α*-Oxy-*β*-Methylchinoxalin und *p*-Methy-*α*-Oxy-*β*-Methylchinoxalin ist,[2]) muss man annehmen, dass auch die Einwirkung des Oxalessigesters auf Toluylendiamin unter Bildung der beiden möglichen Isomeren verläuft, dass also das eben beschriebene Product vom Schmelzpunkt 172—73° ein zusammenkrystallisirendes Gemenge derselben darstellt.

Toluylendiamin und Chloracetessigester.

Die beiden Substanzen vereinigen sich unter Wasseraustritt zu einem Condensationsproducte, welches leicht erhaltbar ist, wenn man moleculare Mengen in kaltem Alkohol auflöst und die Mischung ruhig stehen lässt. Die Flüssigkeit erfüllt sich dann ziemlich rasch mit farblosen Nadeln der neuen Verbindung, welche nach dem Auswaschen mit Alkohol analysenrein sind:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{12}H_{17}N_2O_3Cl$
C	58.76	—	58.11 pCt.
H	7.07	—	6.33 »
N	10.66	10.4	10.43 »

In den Mutterlaugen findet sich etwas salzsaures Toluylendiamin, wenig Aethenyltoluylendiamin, sowie eine weitere Menge des Condensationsproductes.[3])

---

[1]) Hinsberg: Ann. Chem. Pharm. 327, 351.
[2]) Hinsberg: Ann. Chem. Pharm. 248, 79.
[3]) Ausserdem ist noch eine rothgefärbte harzige Substanz vorhanden.

Dasselbe schmilzt beim raschen Erhitzen auf 110° zu einer farblosen Flüssigkeit; es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in heissem Alkohol, sowie in Aether. Durch Mineralsäuren wird die Substanz in Chloracetessigäther und ein Salz des Tolylendiamins gespalten. Alkalien rufen dieselbe Zersetzung hervor, doch ist hier der Chloracetessigäther, da er weiter verändert wird, nicht nachweisbar. Diese leichte Spaltbarkeit der Substanz, sowie die Ergebnisse der Analyse machen es sehr wahrscheinlich, dass ihre Constitution die folgende ist:

$$C_3H_{17}N_2O_2Cl = C_7H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CHCl-COOC_2H_5\end{matrix},$$

dass sie also analog dem Condensationsproduct aus Acetessigester und Tolylendiamin zusammengesetzt ist.[1]) In der That können beide Körper auch sehr leicht in dasselbe Umsetzungsproduct, Aethenyltolylendiamin, übergeführt werden. Bei der Acetessigesterverbindung gelingt dies nach Ladenburg und Rügheimer durch Schmelzen bei 108°, bei dem Chloracetessigestertolylendiamin dagegen schon durch Kochen der verdünnt alkoholicher Lösung. Die Zersetzung ist in letzterem Falle offenbar zunächst die folgende:

$$C_7H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CHCl-COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$= C_7H_6\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C-CH_3 + CH_2Cl-COOC_2H_5$$

Der bei der Reaction gebildete Chloressigester macht sich auch leicht durch den Geruch bemerkbar. Da aber die Aethenylbase theilweise in Form des Chlorhydrates in der alkoholischen Lösung vorhanden ist, muss ein Theil des Esters unter Abspaltung von Salzsäure weiter verändert worden sein.

Dieselben Producte, nämlich Aethenyltolylendiamin, Salzsäure, Chloressigester und ausserdem unverändertes Tolylendiamin lassen sich leicht nachweisen, wenn man Tolylendiamin (3 Mal) mit Chloracetessigester (2 Mal) für sich oder bei Gegenwart von Alkohol einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Ueberführung des Condensationsproductes in ein Chinoxalinderivat ist bisher nicht gelungen; es scheint, dass die Bildung eines Sechsringes nicht mehr möglich ist, wenn einmal die Atomgruppirung des Fünfringes vorhanden ist.

Freiburg i. Brsg. Prof. Baumann's Laboratorium.

[1]) Ladenburg und Rügheimer, diese Berichte XII, 953.

92. C. Willgerodt: Zur Kenntniss des *m*-Dinitrobenzols.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Das *m*-Dinitrobenzol geht unter dem Einflusse von alkoholischer Zinnchlorürlösung und ebenso beim Kochen einer alkoholischen Lösung in Gegenwart von Zinkstaub in das zuerst von Klinger und Pitschke auf anderem Wege dargestellte *s-m*-Dinitroazoxybenzol der Formel



über [1]). — Die Reduction des *m*-Dinitrobenzols vollzieht sich nach meiner Auffassung nach und nach; ich bin aus diesem Grunde damit beschäftigt, auch hier die Verbindungen der ersten Reductionsstufen aufzufinden. — Man erhält eine zufriedenstellende Ausbeute von dem Azoxykörper, wenn man auf ein Molekül des Ausgangsmaterials 2 Atome Zink oder 2 Moleküle Zinnchlorür bei der Reduction verwendet.

Beim Analysiren des *m*-Dinitroazoxybenzols wurden folgende Daten gefunden:

Ber. auf $C_{12}H_8N_4O_5$;		Gefunden:	
C	50.00	C a)	49.9 pCt.
		C b)	50.4 »
H	2.77	H a)	3.0 »
		H b)	2.8 »
N	19.44	N	19.8 »

Das *s-m*-Dinitroazoxybenzol ist in reinem Zustande fast weiss, nur grössere Krystalle haben einen gelben Anflug; es schmilzt gegen 145° und löst sich fast in allen organischen Lösungsmitteln; für gewöhnlich krystallisirt es in Nadeln, aus Toluol wird es aber auch in wohl ausgebildeten Prismen gewonnen.

Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass Kali- und Natronlaugen nur dann scheinbar als empfindliche Reagentien auf alkoholische Lösungen des *m*-Dinitrobenzols wirken, wenn dasselbe Dinitrothiophen enthält; selbst Spuren letzterer Verbindung lassen sich, wie V. Meyer und Stadler [2]) gezeigt haben, noch nachweisen, wenn man gedachte Lösung vorsichtig mit verdünnten Laugen versetzt: es entsteht dabei eine prachtvolle rosenrothe Färbung. Erwärmt man die rothgefärbten Lösungen mit wenig Zinnchlorür oder auch mit Zinkstaub, so schlägt die Farbe in eine blauviolette um; aber auch diese Reaction rührt vom Dinitrothiophen her. — Das Dinitrothiophen lässt sich aus

[1]) Diese Berichte XVIII, 2552.

[2]) Diese Berichte XVII, 2780 und XVIII, 533.

dem *m*-Dinitrobenzol dadurch entfernen, dass man das Gemisch in Alkohol auflöst, mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt und erwärmt, um das Dinitrothiophen in Lösung zu bringen. Die mit Wasser ausgefällte Krystallmasse liefert, bis zur Entfärbung ausgewaschen und darauf aus Alkohol umkrystallisirt, ein *m*-Dinitrobenzol, das vollständig frei ist von Dinitrothiophen. Das so gereinigte *m*-Dinitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in langen, fast weissen Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 91° (uncorr.); alkoholische Lösungen desselben geben weder mit Laugen, noch mit Laugen und Reductionsmitteln rothe oder violette Farbreactionen. Löst man dagegen das reine *m*-Dinitrobenzol in Aceton, so veranlasst dasselbe auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge eine prachtvolle violette Farbe, die, wie Janovsky [1]) richtig andeutete, nicht von einer Beimischung von Dinitrothiophen herrühren kann. — Ich muss indessen darauf hinweisen, dass die erste Reaction dieser Art schon im Jahre 1881 von mir [2]) am *α*-Dinitrochlorbenzol wahrgenommen und veröffentlicht wurde; auch die Aether des *α*-Dinitrophenols geben eine solche; unter ihnen zeichnet sich ganz besonders der *α*-Dinitrophenyl-phenyläther durch prachtvolle Bläuung der Acetonlösung aus.

Freiburg i. B., den 23. Februar 1892.

---

93. G. Andres und A. Andreef: Untersuchungen über das russische Pfeffermünzöl und das Menthylamin.

[Mitgetheilt der Russischen Chemischen Gesellschaft am 29. November 1890.][3])

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das ätherische Oel der Pfeffermünze ist schon öfters untersucht worden; diese Untersuchungen jedoch berührten wenig die chemische Natur aller in diesem Oele enthaltenen Theile, sondern das Interesse war hauptsächlich auf den quantitativen Gehalt an Menthol, $C_{10}H_{20}O$, und die Erkennung etwaiger Beimischungen gerichtet. Von rein chemischem Standpunkte sind nur die sauerstoffhaltigen Verbindungen genügend untersucht worden, nämlich das Menthol und das Menthon, $C_{10}H_{18}O$; die Kohlenwasserstoffe aber, welche die niedrig siedenden Theile repräsentiren, sind fast gar nicht studirt worden, wie wir gleich

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 971.

[2]) Diese Berichte XIV, 2459.

[3]) Journ. d. Russ. Physico-Chemischen Gesellschaft XXIII, pag. 26.

aus einem Ueberblicke über die diesen Gegenstand betreffende Literatur erfahren werden. Indessen bieten diese bei niedriger Temperatur siedenden Theile ein nicht geringeres Interesse, als die sauerstoffhaltigen Bestandtheile; da Menthol und Menthon als Derivate des Methylpropylnaphtens, $C_6H_{10}<\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}$, angesehen werden, ist die Annahme, dass in dem Oele ein dem Dekanaphten entsprechender Kohlenwasserstoff enthalten ist, nicht ohne Grund. Untersuchungen über diesen letzteren würden ein grosses Interesse bieten, da bis jetzt die Anwesenheit von Naphtenen in keinem Naturproducte (ausser in der Naphta) bekannt ist. Ausserdem war es von Interesse, das Terpen des Pfeffermünzöls näher zu untersuchen, da die Aussagen über dasselbe unklar waren und sich widersprachen.

Obgleich das Hauptziel unserer Arbeit die Untersuchung der Kohlenwasserstoffe im Pfeffermünzöle war, benutzten wir, da wir uns nun eines russischen Fabrikates bedienten, diese Gelegenheit, um gleichzeitig ein eingehendes Studium der Bestandtheile und Eigenschaften des russischen Oeles im Vergleich mit den ausländischen Sorten auszuführen.

Hier folgt eine Tabelle der physikalischen Eigenschaften verschiedener Sorten, derer es uns gelungen ist, im Handel habhaft zu werden.

Pfeffermünzöl	Siedetemperatur	Spec. Gew. bei 15°	Drehungsvermögen α_D
Deutsches	160—232°	0.910	— 24.59°
Englisches	160—220°	0.901	— 27.70°
Amerikanisches	175—233°	0.912	— 30.2°
Russisches[1])			
aus frischem Kraut . .	165—225°	0.915	— 17.13°
aus trockenem Kraut .	165—225°	0.912	— 18.26°

Noch viel mehr variirt die Zusammensetzung. So besteht z. B. das japanische Oel hauptsächlich aus Menthol, mit einer geringen Beimischung von Menthon, und enthält keine Kohlenwasserstoffe. Bei der fractionirten Destillation erhielt Moss[2]) zwei Portionen: I. 206—210° und II. 210—218°. Aus der zweiten Portion wurde in grossen Mengen krystallisirtes Menthol ausgeschieden. Die Fraction 206—210° jedoch gab beim Abkühlen keine Krystalle mehr, und den Zahlen der Analyse von Bekett und Wright[3]) gemäss vermuthet man in ihr die Gegenwart von Menthon.

---

[1]) Die Eigenschaften des russischen Oeles sind an einem Producte bestimmt worden, welches ausschliesslich für die gegenwärtige Arbeit im Gouvernement Kasan bestellt worden ist.

[2]) Jahresberichte 1874, pag. 918.

[3]) Journ. of the Chem. Soc. 1876, pag. 1.

Ausserdem fanden diese Forscher in dem hoch siedenden Theile 245—255° ein Condensationsproduct des Menthons, $C_{30}H_{50}O$. Diese Formel leiten sie aus der Analyse desselben ab und erklären seine Entstehung nach der Gleichung $3C_{10}H_{18}O - 2H_2O = C_{30}H_{50}O$.

Das englische Oel enthält nach Flückiger und Power [1]) ausser Menthol zwei Terpene, bei 165—170° und bei 173—176° siedend, und noch Sesquiterpen Siedepunkt 250—257°. Die Gegenwart von Menthon wird geleugnet.

Moriya [2]) untersuchte das amerikanische Oel vom specifischen Gewicht 0.9165 mit einem Drehungsvermögen von — 39.5°. Den Hauptbestandtheil bildete das Menthol. Nach Ausscheidung desselben wurde der flüssige Theil der fractionirten Destillation mit einem Deflegmator unterworfen und gab folgende Portionen: 1. 198—205° und 2. 206—210° und eine unbedeutende dritte 211—216°. Die letzte schied Menthol sogar bei starker Kühlung nicht mehr aus.

Nur die erste von den drei Portionen, 198—205°, wurde analysirt. Sie enthält:

Kohlenstoff 77.18 pCt. und Wasserstoff 12.40 pCt.

Aus diesen Zahlen zog Moriya die Schlussfolgerung, dass das Pfeffermünzöl aus Menthol und Menthon bestehe. Da aber das Menthon bei 206—208° siedet, ist es sehr wahrscheinlich, dass jenes Menthon noch Kohlenwasserstoffe enthielt.

Brühl [3]) fand einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, dem er die nicht glücklich gewählte Bezeichnung — Menthen gab. Seinen Eigenschaften zufolge nähert er sich den Pinenen, deshalb schreibt Brühl demselben eine doppelte Bindung zu, was der von ihm gefundenen Grösse der Molecularrefraction vollständig entspricht, die Siedetemperatur 173 bis 175° ist jedoch verschieden von der des Pinens. Brühl identificirt diesen Kohlenwasserstoff mit dem Lauren, Wallach aber zeigte, dass das Lauren eine Mischung von Pinen mit Cymol ist. Im italienischen Oele fand Schimmel [4]) kein Menthol, im russischen nur wenig.

Daraus ist zu ersehen, dass die chemische Natur der in dem Pfeffermünzöle enthaltenen Kohlenwasserstoffe beinahe gar nicht untersucht worden ist, und nur in seltenen Fällen sind die Analysenzahlen gegeben, welche dem Terpen entsprechen. Doch haben diese Angaben über die Zusammensetzung der verschiedenen Oelsorten für die Beurtheilung des Vorkommens und des quantitativen Verhältnisses verschiedener Bestandtheile im russischen Oele einen untergeordneten

---

[1]) Archiv. der Pharm. 1881, pag. 222.
[2]) Journ. of the Chem. Soc. 1881, pag. 77.
[3]) Diese Berichte XXI, 157.
[4]) Ph. Centr. 30, pag. 241.

Werth, denn man weiss ja, wie sehr Klima, Bodenverhältnisse und die Kultur einer Pflanze die Zusammensetzung der aus ihr erhaltenen Producte beeinflussen.

Als Arbeitsmaterial diente uns ein Oel, welches aus dem Gouvernement Kasan uns zugeschickt wurde. Das Pfeffermünzöl wird gewöhnlich durch Destillation der getrockneten Pflanzen mit Wasserdampf dargestellt, doch interessirte es uns, zu erforschen, ob ein Product aus frischen Pflanzen dieselben Eigenschaften besitzen werde. Wir vermutheten, dass in einem solchen vielleicht eine grössere Menge von Kohlenwasserstoffen enthalten sein werde, da dieselben noch nicht Zeit gehabt hätten, oxydirt zu werden oder bei dem Trocknen sich zu verflüchtigen. Daher wurde für uns auch Oel aus frischen Pflanzen präparirt. Anfangs wurden beide Oele zu drei Pfunden von jedem getrennt untersucht.

Beide Sorten wurden über calcinirtem Natriumsulfat getrocknet und erstarrten bei — 13°; nach Abdestilliren der Hälfte erstarrte der Rest bei — 4° (beide Sorten).

Die ganze Menge des Oeles wurde nun zum ersten Male ohne Deflegmator fractionirt und folgende Portionen isolirt:

1) 195—205°, 2) 205—215°, 3) 215—225°.

Im Kolben blieb ein dicker brauner Rückstand.

Nach zweimaligem Fractioniren mit Deflegmator wurden dem Volumen nach erhalten:

	Temperatur	Aus getrockneten Pflanzen	Aus frischen Pflanzen
1)	165—190°	9.79	12.01 pCt.
2)	190—200°	6.92	4.70 „
3)	200—204°	4.22	4.87 »
4)	204—207°	3.12	4.70 »
5)	207—210°	12.33	9.16 »
6)	210—214°	26.85	25.79 »
7)	214—217°	9.46	7.64 »
8)	217—225°	6.90	5.13 »
	Summa . . .	79.48	74.00 pCt.

Der nicht mehr übergehende, dickflüssige braune Rest wurde mit ebensolchen von früheren Destillationen vereint und mit Wasserdampf destillirt, wobei ein bedeutendes Quantum Oel überging, welches getrocknet fractionirt wurde, eine ganze Reihe Portionen gebend, welche den entsprechenden vorhergegangenen hinzugefügt wurden. Das Sieden fing bei ungefähr 207° an und hörte bei 225° auf. Die Destillation beider Sorten wurde unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt. Aus dem Vergleiche der Siedetemperaturen des Oeles aus trockenen Pflanzen sowie aus frischen ist zu sehen, dass beide Sorten bei gleichen

Temperaturen zu sieden anfangen und aufhören. Auch die Mengen der correspondirenden Fractionen sind annähernd gleich, doch ist das Oel aus trockenem Kraut an sauerstoffhaltigen Portionen verhältnissmässig reicher; die weitere Behandlung geschah mit den vereinigten Portionen aus trockenem und aus frischem Kraut. Um eine möglichst grosse Ausbeute an Kohlenwasserstoff zu erzielen, wurde das Menthol aus den Fractionen 210—214° und 214—217° durch Ausfrieren und Absaugen der Flüssigkeit ausgeschieden. Nach wiederholtem Fractioniren richteten wir nun unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf diejenigen Theile, welche unter 205° siedeten, und erhielten nach achtmaliger Destillation die Portionen: 1) 160—165° (sehr wenig), 2) 165—170°, 3) 170—175°, 4) 175—180°, 5) 200—205°. Letztere enthielt hauptsächlich rechtes Menthon, in den übrigen jedoch zeigte die Analyse einen nur geringen Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen. Deshalb wurden alle Fractionen (ausser 200—205°) einzeln mit metallischem Natrium an Rückflusskühlern sechs Stunden lang gekocht und gaben bei erneuertem Fractioniren die Theile: 1) 158—160°, 2) 160—163°, 3) 163—166°, 4) 166—169°, alle ziemlich gering, grösser jedoch sind die Portionen von 5) 169—172°, 6) 172—175°, 7) 175—178°. Die Fractionen bis 169° änderten sich etwas bei dem Kochen über Natrium, wurden deshalb zusammengegossen und 12 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren mit Natrium bis 200° erhitzt. Die Bräunung war gering und die Siedetemperaturen blieben unverändert. Das Fractioniren wurde solange wiederholt, bis eine jede einzelne Fraction ihre Siedetemperatur beibehielt. Schliesslich erhielten wir die Fractionen: 1) 158—160°, 2) 160—163°, 3) 163—165°, 4) 165—170°, 5) 170—173°, 6) 173—175°. Letztere bildete die Hauptfraction.

Ihr Geruch ist schwach terpentinartig. Das Rotationsvermögen (durchschnittlich von 6 Beobachtungen) bei 100 mm und $t^0 = 20^0$, $\alpha_D = -35.22$. Spec. Gewicht $d\frac{0}{4} = 0.8667$ und $d\frac{20}{4} = 0.8571$. Folglich $[\alpha]_D = -41.09^0$.

Die Analysen gaben:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	87.56	87.89	88.23 pCt.
H	11.83	11.76	11.77 »
	99.39	99.65	100.00 pCt.

Den physikalischen Eigenschaften zufolge nähert sich dieses Terpen dem Typus des Limonens; jedoch zeigt letzteres nach Wallach $[\alpha]_D = -105^0$. Am ähnlichsten ist unser Kohlenwasserstoff mit dem

Terpene von Kariloff[1]) aus dem Tannenharze; letzteres siedet bei 176.7°, besitzt ein specifisches Rotationsvermögen von — 47.5° und ein specifisches Gewicht $d\frac{0}{4} = 0.8667$ und $d\frac{20}{4} = 0.8529$. Deshalb war es interessant, sein Verhalten zum Brom zu untersuchen. Die Darstellung des Bromids wurde nach Wallach's Methode[2]) in Eisessig ausgeführt. Ueber Nacht schieden sich in der Kälte Krystalle des Bromids aus, welche, zweimal aus Essigäther und einmal aus gewöhnlichem Aether umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 102° zeigten, welcher dem des Limonentetrabromids entspricht. Dieses Bromid ist optisch activ, wie dasjenige des Limonens; in alkoholischer Lösung bei 200 mm, $t^0 = 20^0$ durchschnittlich von 6 Beobachtungen ist das Rotationsvermögen $= -1.16^0$. Daraus folgt für $[\alpha]_D = -18.71^0$.

Die Analyse ergab:

Gefunden: 70.12 pCt. Brom, 0.1426 g Substanz, 0.235 g Bromsilber; berechnet für $C_{10}H_{16}Br_4$ 70.19 pCt. Brom.

Das Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}2HCl$, wurde nach Flavitzky dargestellt, da nach Wallach's Methode sich keine Krystalle bildeten. Ganz trockene Salzsäure wurde in das trockene Terpen geleitet, welches sich in einem Probirglase befand und mit Eis und Salz gekühlt wurde. Die Flüssigkeit erstarrte schliesslich zu einer krystallisirten Masse, aus welcher es gelang, in der Kälte auf einem Thonteller vollständig weisse Krystalle auszuscheiden, die, aus Aether umkrystallisirt, bei 49.5—50.° schmolzen.

0.1252 g Substanz gaben 0.1712 Chlorsilber = 33.78 Chlor; berechnet für $C_{10}H_{16}2HCl$ = 33.98 pCt. Chlor.

Dieses Chlorid ist optisch inactiv.

Sodann wurde das Nitrosylchlorid des Terpens dargestellt, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser und darauf folgendem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 103° zeigte. Dasselbe besitzt ein Rotationsvermögen (von 8 Beobachtungen durchschnittlich in Chloroformlösung) bei 100 mm. $t^0 = 20^0$, $\alpha_D = -1.12^0$. Also $[\alpha]_D = -205.28^0$.

0.0832 g Substanz gaben 0.0576 g Chlorsilber = 17.30 pCt. Chlor; berechnet für $C_{10}H_{16}.NO.Cl$ = 17.59 pCt. Chlor.

Darauf wurde das Nitrosylchlorid durch Kochen mit alkoholischem Kaliumhydroxyd bis zur vollständigen Lösung der Substanz in das Nitrosoterpen, $C_{10}H_{15}NO$, übergeführt; zu der klaren Lösung wurde Wasser hinzugefügt und das Nitrosoterpen mit Aether aufgenommen. Dasselbe schmolz bei 72°. Aus allen diesen Versuchen schliessen

---

[1]) Journ. d. Russ. Chem. Gesellschaft 21, pag 366.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 239, 39.

wir, dass die Fraction 173—175° das linke Limonen enthält, da es alle seine charakteristischen Derivate giebt.

Fraction 170—173°.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	88.23	88.23 pCt.
H	11.78	11.77 »

Spec. Gewicht $D\frac{0}{4} = 0.8681$ und $D\frac{20}{4} = 0.8536$; $[\alpha]_D = -30.64°$.

Aus dieser Fraction wurde nach oben erwähnter Methode weniger Tetrabromid erhalten, es schmolz ebenfalls bei 49.5°.

Das Nitrosylchlorid und die Nitrosoverbindung erwiesen sich mit derjenigen der früher bearbeiteten Portion identisch. Daraus ist klar zu sehen, dass diese Portion gleichfalls Limonen enthält, mit einer kleinen Beimischung eines anderen Kohlenwasserstoffes, welcher keine ähnlichen Verbindungen liefert und das Drehungsvermögen herabdrückt.

Fraction 165—170°.

	Gefunden	
	I.	II.
C	87.62	87.75 pCt.
H	11.94	11.95 »

Diese Zahlen zeigen, dass in dieser Portion ein an Wasserstoff reicherer Kohlenwasserstoff enthalten ist. Spec. Gewicht $D\frac{0}{4} = 0.8684$ und $D\frac{20}{4} = 0.8567$, $[\alpha]_D = -21.24°$ (durchschnittlich von 8 Beobachtungen). Das Rotationsvermögen fährt fort abzunehmen.

Das Bromiren wurde ebenso wie früher ausgeführt; es zeigten sich bei langem Stehen keine Krystalle, sondern es schied sich ein Oel aus, welches sogar beim Hinzubringen eines kleinen Tetrabromidkrystalles nicht erstarrte. Dieses Oel wurde vom Eisessig durch Kaliumhydroxyd befreit und über Natriumsulfat getrocknet. Es ergab folgende Resultate:

I. 0.2858 g Substanz gaben 0.3584 g Bromsilber.
II. 0.2912 g Substanz gaben 0.3602 g Bromsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{18}Br_2$
Br	53.69	53.16	54.05 pCt.

Diese Fraction gab kein Nitrosylchlorid.

Fraction 160—165°.

Auch hier weist die Analyse auf eine Beimischung eines an Wasserstoff reicheren Kohlenwasserstoffes hin.

C 87.50 pCt. H 12.28 pCt.

Berechnet für eine Mischung von ungefähr 60 pCt. $C_{10}H_{18}$ und 40 pCt. $C_{10}H_{16}$: Kohlenstoff 87.46 pCt. und Wasserstoff 12.54 pCt.

Bei Sättigung dieser Fraction mit gasförmiger Salzsäure bei starker Abkühlung schieden sich sehr wenig Krystalle aus.

In der Meinung, dass wir es hier mit einem Monochlorhydrate des Menthens ($C_{10}H_{18}$) und einem Dichlorhydrate des Terpens [1]) zu thun hätten, unterwarfen wir das Product der fractionirten Destillation unter vermindertem Drucke, in der Absicht, das Dichlorhydrat hauptsächlich im Destillationsrückstande zurückzubehalten. Bei einem Druck von 100 mm fing die Flüssigkeit an bei 90° zu sieden, sodass es uns nur gelang, eine Fraction von grosser Ausdehnung zu erhalten. Es ging 1) etwas von 90°—110° über, noch weniger 2) von 110—130°, der grösste 3) Theil destillirte bei 130—140°.

Nach der Destillation wurde, nachdem die erste und zweite Portion des Productes übergegangen waren, der Rest mit Schnee abgekühlt, um zu sehen, ob sich darin nicht etwas krystallinisches ausscheiden würde. Das war jedoch nicht der Fall. Die Fractionen 1) und 2) konnten des geringen Quantums wegen nicht untersucht werden, die dritte, welche Salzsäure enthielt und stark rauchte, wurde über Nacht mit einem Stückchen Aetzkali sich selbst überlassen und darauf über Chlorcalcium getrocknet. Sie stellte eine ölige Flüssigkeit von schwach gelber Färbung vor. Das Verbrennen des Chlorids mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{19}Cl$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{19}Cl$	Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$
C	68.96	68.84	69.64 pCt.
H	10.54	10.84	9.85 »
Cl	19.98	20.27	20.51 »

Somit enthielt weder dieser noch der von 165—170° siedende Theil ein Dichlorhydrat gebendes Terpen.

Die letzte, äusserst geringe Fraction 158—160° bot folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{18}$	Berechnet für $C_{10}H_{16}$
C	87.04	87.04	86.95	88.23 pCt.
H	12.44	12.67	13.05	11.77 »

Es ist klar, dass wir es hier mit einem nicht vollständig reinen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ zu thun haben. Es wurde wiederum nach oben erwähnter Art das Bromid dargestellt, welches folgende Zahlen gab:

0.1306 g Substanz gaben 0.1632 g Bromsilber = 53.29 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$ = 54.06 pCt. Br. für $C_{10}H_{18}Br_2$ = 53.69 pCt. Br.

---

[1]) oder einem Dichlorhydrate des Terpens und des Dekanaphtens.

Obgleich das Vorhandensein von Menthen neben Menthol in Anbetracht der Verwandschaft dieser beiden Körper natürlich erscheint, unterscheidet sich dennoch unser Kohlenwasserstoff von dem schon bekannten, bei 167—168 übergehenden Menthen, durch seine Siedetemperatur.

Näher steht er dem Dekanaphtylene von Markownikoff und Oglobliu mit der Siedetemperatur 155—160°.

Wir muthmaassen jedoch, dass hier ein Menthen, mit Beimischung einer geringen Menge eines niedrig siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ vorliegt, welcher das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ giebt.

Die äusserst kleine Ausbeute an diesem Producte erlaubte uns nicht die beiden Körper durch Fractioniren von einander zu trennen; die Untersuchungen des vorausgehenden Destillats sprechen auch dafür, dass in demselben hauptsächlich Menthen enthalten ist.

In den niedrigsiedenden Fractionen des Oeles ist das Vorhandensein eines Dekanaphtens nicht zu constatiren. So sehen wir, dass, wenn auch kein Naphten $C_{10}H_{20}$ der Grenzreihe im Pfeffermünzöl gefunden worden ist, die Gegenwart eines Naphthylens $C_{10}H_{18}$ keinem Zweifel unterliegt. Soweit uns bekannt, ist das der erste Fall, dass ein derartiger Kohlenwasserstoff in einem ätherischen Oele gefunden wird.

Von dem Menthol des russischen Pfeffermünzöles kann man nur sagen, dass es sich durch nichts von dem bis jetzt bekannten Menthol aus anderen Menthaölsorten unterscheidet.

Untersuchung der Fractionen 200 bis 205° und 20 bis 210°. Auf Grund der Angaben in der Literatur über diesen Gegenstand konnte man die Anwesenheit von Menthon ($C_{10}H_{18}O$) in diesen Fractionen voraussetzen, was auch durch die weiteren Nachforschungen bestätigt wurde. Um das Menthon auszuscheiden, wurden diese Fractionen zahlreichen Destillationen mit einem Winsinger'schen Deflegmator unterworfen und die Destillate von 3 zu 3 Grad gesammelt. So wurden folgende Portionen erhalten:

1) 200—203°, 2) 203—206°, 3) 206—209° und 4) 209—212°; die letzte Fraction enhielt hauptsächlich Menthol.

Analyse der Fraction 206—209°:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}O$	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$
C	78.06	76.92	77.92 pCt.
H	12.06	12.82	11.69 »

Die Anwesenheit des Menthons ist ausserdem durch die Darstellung des Menthoxims in Form eines dicken Oeles bestätigt worden. Das rechte Menthon, wie auch eine Mischung von rechtem und linkem gaben flüssiges Menthoxim.

Die saure Lösung dieses Oeles führt, mit schwefelsaurem Kupferoxyd gekocht, dasselbe in das Oxydul über, was auf das Vorhandensein von Hydroxylamin hinweist.

Bei dem ungefähr einstündigen Erwärmen der sauren Lösung auf dem Wasserbade, schied sich ein Oel aus, welches über Natriumsulfat getrocknet bei 206—208° siedete und bei der Analyse folgende Zahlen gab: Kohlenstoff 77.57 pCt. Wasserstoff 11.74 pCt. specifisches Gewicht $D_0^{20} = 0.8998$, $[\alpha]_D = +8.04°$.

Das Beckmann'sche Menthon aus Menthol siedet bei 208° (das rechte), bei 207° (das linke). Specifisches Gewicht 0.9000 (das rechte), 0.8960 (das linke). Specifisches Rotationsvermögen — 28.46° und + 28.14°. Es ist klar, dass wir hier eine Mischung beider Menthone, vorzüglich aber rechtes vor uns hatten. Da jedoch optisch isomere Menthone nach den Beobachtungen von Beckmann und Berkenheim leicht in einander übergehen, so kann man nicht positiv behaupten, dass beide im Pfeffermünzöl vertreten sind.

Resümiren wir alle erhaltenen Resultate, so können wir sagen, dass das russische Pfeffermünzöl zwischen 158 und 225° siedende Substanzen enthält. Der erhebliche Destillationsrückstand giebt nach der Destillation mit Wasserdämpfen ein Oel, das keine höher als 225° siedenden Producte enthält. Den Hauptbestandtheil des Pfeffermünzöles bilden gewöhnliches Menthol und Menthon. Der Umstand, dass das specifische Rotationsvermögen des Menthols 49.6° und dasjenige des reinen russischen Oeles ungefähr — 20° beträgt und dessen Complex von Kohlenwasserstoffen auch nicht unbedeutend nach links rotirt, lässt uns vermuthen, dass in dem Oele vorzüglich rechtes Menthon, welches das flüssige Menthoxim lieferte, enthalten ist. Eine quantitative Bestimmung des Menthols im Menthaöle, welche einen grossen Werth für den Handel hätte, ist unmöglich, da es sogar nach fractionirter Destillation nicht gelingt, das Menthol durch Ausfrieren vollständig auszuscheiden. Wir vermuthen, dass das Quantum an Kohlenwasserstoffen 17 pCt. des Volumens nicht übersteigt und dass diese hauptsächlich aus linkem Limonen, sehr wahrscheinlich gewöhnlichem Menthon und vermuthlich einer kleinen Beimischung von Pinen zusammengesetzt sind.

Das Menthylamin wurde zum ersten Male von Moriya[1]) durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn- und Schwefelsäure dargestellt. Das Nitroproduct wurde durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Menthol erhalten, konnte aber seiner Explosibilität wegen nicht analysirt werden. Das Amin stellte ein bei 185—190° siedendes

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1881, 77.

Oel vor, welches sich an der Luft röthete. Auf diese Anzeichen beschränkten sich unsere Kenntnisse. Indessen würde eine nähere Bekanntschaft mit einem solchen Amine von grösstem Interesse sein, da bis zur heutigen Zeit nur wenige Amine der Polymethylene bekannt sind.

Beckmann sagt, dass es ihm nicht gelungen sei, Menthylamin durch Reduction des Menthoxims in kochendem Alkohol mit Natrium darzustellen.

Deshalb versuchten wir die Reduction des krystallinischen Menthoxims nach der von Goldschmidt[1]) empfohlenen Methode, durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu bewerkstelligen. Unter diesen Bedingungen erhielten wir jedoch sehr wenig Amin, sodass 10 g Menthoxim, in zwei Portionen verarbeitet, eine für eine Analyse kaum genügende Quantität Chloroplatinat gaben. Bei dem zweiten Versuche wurde eine um dreimal grössere Menge Natriumamalgam, als Goldschmidt angiebt, angewandt, aber auch hier blieb der grösste Theil des Oxims unverändert.

Die Reduction mit metallischem Natrium gab im Gegentheil vollständig genügende Resultate. Wir bedienten uns dabei eines vollständig reinen, krystallinischen, nach Beckmann aus linkem Menthon dargestellten Oxims.

10 g Oxim wurden zuerst in 40 g 97 procentigem Alkohol gelöst und das Natrium, dreifach gegen die berechnete Menge, nach und nach in die kochende Lösung eingetragen. Wenn das Natriumalkoholat sich nicht mehr löst, so setzt man in kleinen Portionen noch Alkohol hinzu. Während des Verlaufes der Reaction war ein starker Amingeruch bemerkbar. Das Product der Reaction schied nach Verdünnen mit Wasser eine kleine Schicht Oel aus, welches bei der Hinzugabe von Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction verschwindet, wobei eine Ausscheidung von Menthoximkrystallen nicht bemerkt wurde. Um das durch die Spaltung des Oxims gebildete Menthon zu entfernen, wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt; nach Verjagen desselben blieb ein Oel zurück, das sich als oximfreies Menthon erwies. Aus der wässrigen Lösung wurden Aether, Spiritus und ein Theil Wasser abgetrieben. Der Rückstand trübte sich nicht bei dem Erkalten, was wiederum auf die Abwesenheit des nicht flüchtigen Oxims hinweist. Nach Eindampfen der Lösung bis zur Krystallisation wurde überschüssiges Kaliumhydroxyd zugefügt und es bildete sich eine Aminschicht, welche mit Aether aufgenommen wurde. Der ätherische Auszug wurde über geschmolzenem Kaliumhydroxyd getrocknet, der Aether verjagt und nach nochmaligem Trocknen der Destillation unterworfen. Fast alles ging bei 204° über (752 mm Druck, Thermometer ganz im Dampfe). Es wurden 4 g reinen Productes erhalten.

[1]) Diese Berichte XIX, 3232.

Das Menthylamin ist eine vollkommen farblose Flüssigkeit mit starkem an das Conin erinnerndem Geruche. Während zwei Wochen langen Aufbewahrens in einem Kölbchen änderte sich die Farbe nicht. An der Luft absorbirt es begierig Kohlensäure und geht in das krystallinische Salz über. Menthylamin ist merklich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Sein specifisches Gewicht ist $D\frac{0}{0} = 0.8685$.

Das Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung bestimmt. Durchschnittlich von 6 Beobachtungen $[\alpha]_D = -33.6^0$. Die Analyse gab:

0.2670 g Substanz gaben Kohlensäure.
0.2670 g Substanz gaben Wasserstoff.

	Gefunden		Berechnet
C	0.7557	77.20	77.42 pCt.
H	0.2368	13.60	13.55 »

Mit verdünnter Salzsäure wurde nach Eindampfen ein weisses krystallinisches Salz erhalten, das in kaltem Wasser löslich ist und aus einer heissen Lösung in Form langer dünner Nadeln sich ausscheidet. Das trockne Salz verändert sich beim Erhitzen bis 205° nicht, beim weiteren Erhitzen färbt es sich braun. Mit Platinchlorid wurde das Doppelsalz gewonnen, welches in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem leicht löslich ist und aus demselben in schönen goldfarbenen Krystallblättchen ausgeschieden werden kann.

0.2058 g Substanz gaben 0.555 Platin = 26.95 pCt. Platin; berechnet für $(C_{10}H_{19}NH_2 . HCl)_2$ Platinchlorid = 27.08 pCt. Platin.

Im Anschlusse an diese Untersuchung hat Hr. Negoworoff unternommen, diese Reductionsmethode auf das rechte Menthoxim anzuwenden, um es in das correspondirende Amin überzuführen, und wir theilen in Folgendem die Resultate dieser Versuche mit.

Das rechte Menthon, dargestellt nach der Methode, die in der Arbeit des Hrn. Beckmann angegeben ist, mit einem specifischen Rotationsvermögen von + 21.6° wurde durch Einwirkung von Hydroxylamin und doppelkohlensaurem Natrium in alkoholischer Lösung ins Oxim übergeführt. Das so dargestellte Oxim zeigte $\alpha = -1.51^0$ bei 100 mm langer Röhre. Die Rotationsbestimmungen wurden in alkoholischer Lösung von der Concentration 1 : 5 bestimmt. Das specifische Gewicht der Lösung war = 0.8199, woraus $[\alpha]_D = -9.21^0$.

45 g Menthon gaben ungefähr 30 g Oxim, von welchen 17½ g in zwei Portionen zur Reduction in das entsprechende Menthylamin benutzt wurden. An rohem Amin wurden 7 g erhalten, was 40 pCt. der theoretischen Ausbeute repräsentirt.

Aus ihnen wurden ungefähr 4 g reinen Productes erhalten, mit dem Siedepunkt 206—207° (corrigirt bei 747.22 mm Druck, Thermometer ganz im Dampfe). Es besitzt das Aussehen und den Geruch des Amins von Andreeff. 0.539 g wurden in 5 ccm 99procent. Alkohols gelöst, um das Drehungsvermögen zu bestimmen. Bei 50 mm langer Röhre $\alpha = -0.5°$. Nach der Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha . v}{l . p}$, wo v das Volumen der Lösung, p das Gewicht der gelösten Substanz bezeichnen, $[\alpha]_D = -9.26°$. Die Bestimmung des specifischen Gewichts gab: $D\frac{0}{0} = 0.8749$ und $D_{20}^{20} = 0.8560$.

Der Luft ausgesetzt absorbirt das Amin begierig Kohlensäure und bildet ein festes kohlensaures Salz. Das Chlorwasserstoffsalz krystallisirt aus einer heissen wässrigen Lösung in verlängerten Platten mit parallelen Auslöschungen, scheinbar dem rhombischen System angehörend. Platinchlorid scheidet aus der wässrigen Lösung des Chlorwasserstoffsalzes des Amins einen flockigen, jedoch mit krystallinischer Structur versehenen Niederschlag des Chloroplatinats aus, welches leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich ist; in Aether ist es ganz unlöslich. Aus heissem Wasser scheidet sich das Chloroplatinat in seidenartigen gelben Nadeln aus.

0.1399 g Substanz gaben 0.0377 Platin = 26,95 pCt.; berechnet für $(C_{10}H_{19}NH_2 . HCl)_2$ Platinchlorid — Platin = 27.03 pCt.

Bestimmungen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs des Amins wurden nicht vorgenommen, da das Entstehen desselben aus Menthoxim genügend für die Formel $C_{10}H_{19}NH_2$ bürgt, was auch durch die Analyse des Chlorplatinats bestätigt wurde.

Nach diesen wenigen Versuchen scheinen zwischen diesen beiden Menthylaminen ähnliche Isomerieverhältnisse wie bei den Menthonen obzuwalten. Ein genaueres Studium der optischen Eigenschaften der Menthonderivate wird jedenfalls bestimmte Anhaltspunkte über die Art der Isomerie der Amine geben. Ein besonderes Interesse würden in dieser Hinsicht die weinsauren Salze des Menthylamins bieten und auch die Menthole, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Menthylamin sich bilden werden.

Das Menthylamin aus dem linken Menthon scheint seinem Drehungsvermögen nach das linke Isomere zu sein, während das Menthylamin aus dem rechten Menthon wahrscheinlich ein Gemenge des linken und des rechten vorstellt, welches letztere in reinem Zustande noch nicht isolirt worden ist.

Diese Untersuchung ist auf Veranlassung des Hrn. Markownikoff unternommen und unter dessen Leitung ausgeführt worden. Es ist uns eine angenehme Pflicht, demselben hiermit unseren Dank auszusprechen.

Neuerdings hat Wallach auf andere Weise Menthylamin erhalten und beschreibt dasselbe als erstes Amin mit einem vollständig hydrogenisirten Kohlenstoffringe. Indessen sind ausser den oben beschriebenen Aminen, die bereits vor einem Jahr in der chemischen Literatur ihren Platz gefunden haben, noch Suberonylamin von Markownikoff, Nononaphtenamin von Konowaloff und Heptonaphtenamin von Aschan bekannt.

Die Untersuchung über das Amin wird fortgesetzt, wobei hauptsächlich die Rückverwandlung des Menthylamins in das Menthol in Aussicht genommen ist.

94. Franz Freyer und Victor Meyer: Ueber den Siedepunkt des Chlorzinks und Bromzinks und die Entzündungstemperatur des Knallgases.

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

Einleitung. Rückblick auf frühere Untersuchungen.

In den beiden ausführlichen Abhandlungen, welche der eine von uns gemeinschaftlich mit A. Krause und P. Askenasy unter dem Titel: »Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen« in Liebigs Annalen[1]) veröffentlicht, ist eine Anzahl von Thatsachen mitgetheilt, welche für die Untersuchung der Reactionsverhältnisse von Gasgemischen von allgemeinerer Bedeutung sind und auf welche wir in dieser und späteren Publicationen wohl häufig werden Bezug nehmen müssen. Es möge daher gestattet sein, ehe wir im Folgenden unsere neuen Beobachtungen mittheilen, einige der früher erhaltenen Resultate hier kurz zusammenzufassen:

I. Die Angabe von Mallard und Le Chatelier[2]), dass Knallgas bei einer Temperatur, die zwischen 500 und 600° liegt, explodirt, ist nur richtig, wenn das Knallgas sich in hermetisch verschlossenen Gefässen befindet. Knallgas, welches eine in kochendem Zinnchlorür erhitzte, kirschroth glühende Röhre (606°) langsam durchstreicht, explodirt weder, noch erzeugt es erhebliche Mengen von Wasser; nur

[1]) Krause und V. Meyer, Liebigs Annalen 264, 85; die zweite Abhandlung von P. Askenasy und V. Meyer befindet sich seit längerer Zeit bei der Redaction der Annalen.

[2]) Annales des Mines, 1883, T. IV, 274.

wenn man zugeschmolzene Gefässe, welche Knallgas enthalten, rasch in lebhaft kochendes Zinnchlorür einführt, erfolgt Explosion.

II. Knallgas kann durch Erhitzen in geschlossenen Glasgefässen langsam in Wasser übergeführt werden, und zwar findet die Reaction noch nicht statt bei 305° (Diphenylamindampf), äusserst langsam bei 448° (Schwefeldampf), rascher bei 518° (Schwefelphosphordampf). Verwendet man hierbei zwei völlig gleichartige, gleich grosse, aus derselben Glasröhre hergestellte Kugeln, welche mit jeder denkbaren Sorgfalt gereinigt und mit einem, im subtilsten Sinne reinem Knallgase gefüllt sind, so werden doch beim gleich langen Erhitzen auf dieselbe Temperatur in beiden ganz verschiedene Mengen von Wasser gebildet. Die Differenzen sind von solcher Ordnung, dass man zuweilen bei zwei gleichzeitig im selben Schwefelphosphorbade angestellten Versuchen in zwei Stunden in einem Gefässe kaum 10—20, im anderen 90—100 pCt. Wasser erhält. Ganz ähnliche Differenzen wurden erhalten, wenn man ein und dieselbe Glaskugel benutzte. Dieselbe wurde mit reinstem Knallgase gefüllt, dann zwei Stunden im Schwefelphosphordampfe erhitzt und die gebildete Wassermenge bestimmt. Dann wurde sie gereinigt, getrocknet, frisch mit Knallgas gefüllt und wieder in derselben Weise erhitzt. Auch bei diesen, äusserst umständlichen Versuchen (die Füllung mit »reinstem Knallgas« dauert jedes Mal ca. 10 Tage) wurden in je zwei Experimenten gänzlich verschiedene Wassermengen gefunden. Alle Versuche wurden in zugeschmolzenen Gefässen, die mit luftfreiem Knallgas gefüllt waren, angestellt; das Zuschmelzen gelingt leicht, ohne Entzündung, wenn das Lumen der kapillaren Stiele der Gefässe nicht weiter als $^1/_3$ mm ist.

III. Das für die erwähnten Versuche benutzte, von uns stets als »reinstes Knallgas« bezeichnete Gas war jedesmal in folgender Art dargestellt: es wurde entwickelt durch Elektrolyse von heissem, angesäuertem Wasser; es passirte zunächst ein leeres Kügelchen; dann ein während der ganzen Durchströmungeperiode (10 Tage und Nächte) ununterbrochen auf 518° (im Dampfe von Schwefelphosphor) erhitztes Gefäss; darauf Waschgefässe mit Jodkalium, Kali und concentrirter Schwefelsäure; dann trat es in die Versuchsgefässe, meist eine Serie von 21, mittelst Kapillaren an einander geschmolzener Kugeln oder Röhrchen, welche mit den übrigen Theilen des Apparates durch Anschmelzen verbunden waren. Der ganze, äusserst komplizirte Apparat, welcher a. a. O. (II. Abhandlung) abgebildet ist, bestand ausschliesslich aus aneinander geschmolzenen Glastheilen, nur an einer Stelle, an welcher er von Zeit zu Zeit geöffnet werden musste, um das zersetzte Wasser durch neues, frisch ausgekochtes zu ersetzen, war die Verbindung durch ein Glasschliffstück hergestellt. Irgend welche Verbindungstheile aus organischer Substanz

waren am Apparat nirgend vorhanden. Um das Knallgas im strengsten Sinne luftfrei zu erhalten, wurde dasselbe stets 9—10 Tage und Nächte ununterbrochen durch den Apparat geleitet, ehe die Kugeln abgeschmolzen wurden.

IV. Während reinstes Knallgas, wie erwähnt, im zugeschmolzenen Glasgefässe sich erst bei 448° sehr langsam zu Wasser verbindet, bei 305° (Diphenylamindampf) jedoch selbst bei vieltägigem Erhitzen keine Reaction eintritt, liegen die Verhältnisse ganz anders, wenn statt der Glaswände solche von Silber angewendet werden. Wird reinstes Knallgas in gleichartigen und gleichgrossen Glaskugeln, welche inwendig versilbert sind, erhitzt, so findet die Verbindung recht rasch schon im Anilindampf statt (182°). Auch hier erhält man bei gleichzeitiger Erhitzung zweier Gefässe mit Knallgasfüllung von derselben Herstellung äusserst abweichende Resultate. So erhielten wir bei 2stündiger Erhitzung im Anilindampfe in 3 Versuchen bei 6 Kugeln, von denen je 2 gleichzeitig erhitzt wurden, folgende Ergebnisse:

Es verbanden sich beim

I. Versuch	19.8 pCt.	und 97.7 pCt.	Knallgas zu Wasser.
II. Versuch	7.5 pCt.	und 92.9 pCt.	
III. Versuch	15.6 pCt.	und 35.2 pCt.	

Von den zahlreichen Versuchen, die in Glasgefässen angestellt wurden, greifen wir hier ebenfalls einige heraus, um den völlig regellosen, zeitlichen Verlauf der Reaction zu kennzeichnen.

Es vereinigten sich beim

I. Versuch	32.0 pCt.	und 24.8 pCt.	Knallgas zu Wasser.
II. Versuch	43.5 pCt.	und 34.6 pCt.	
III. Versuch	16.9 pCt.	und 35.9 pCt.	
IV. Versuch	28.2 pCt.	und 100 pCt.	
V. Versuch	53.7 pCt.	und 57.2 pCt.	
VI. Versuch	63.3 pCt.	und 100 pCt.	

Die Mittheilung dieser Ergebnisse vorauszuschicken, schien uns angemessen, da man aus denselben entnehmen kann, mit welcher Vorsicht die älteren Angaben aufzunehmen sind, bei welchen ausgesagt wird, dass bestimmte Gasgemische bei einer gewissen Temperatur reagiren oder wirkungslos bleiben. Solche Angaben haben gar keine Beweiskraft, wenn dabei das Material der Gefässwandung nicht angegeben ist. Nicht minder wichtig aber ist es, auch die Zeitdauer der Erhitzung zu berücksichtigen und endlich stets eine grössere Anzahl von Versuchen auszuführen, wie das zuletzt angeführte Beispiel des Erhitzens von Knallgas im Anilindampf in Silbergefässen deutlich zeigt, wie es aber auch viele unserer in Glasgefässen vorgenommenen Versuche kaum weniger klar hervor-

treten lassen. Wenn von 2 gleichartigen Kugeln bei gleichzeitiger Erhitzung auf dieselbe Temperatur die eine 10, die andere 100 pCt. Wasser erzeugten, so kann recht gut auch einmal der Fall eintreten, dass bei einer Temperatur, bei welcher unter Umständen durchgreifende Reaction eintritt, in einem Versuche dieselbe ganz ausbleibt oder wenigstens in so geringem Betrage eintritt, dass das Stattfinden derselben übersehen werden kann.

Ueber die Ursachen dieser merkwürdigen Erscheinung wollen wir uns hier nicht aussprechen, verweisen vielmehr auf die Ueberlegungen, welche van t'Hoff in seinem Buche »Etudes de dynamique chimique« (Amsterdam 1884) niedergelegt hat, sowie auf die Eingangs citirten Abhandlungen von V. Meyer, Krause und Askenasy.

Neue Versuche.

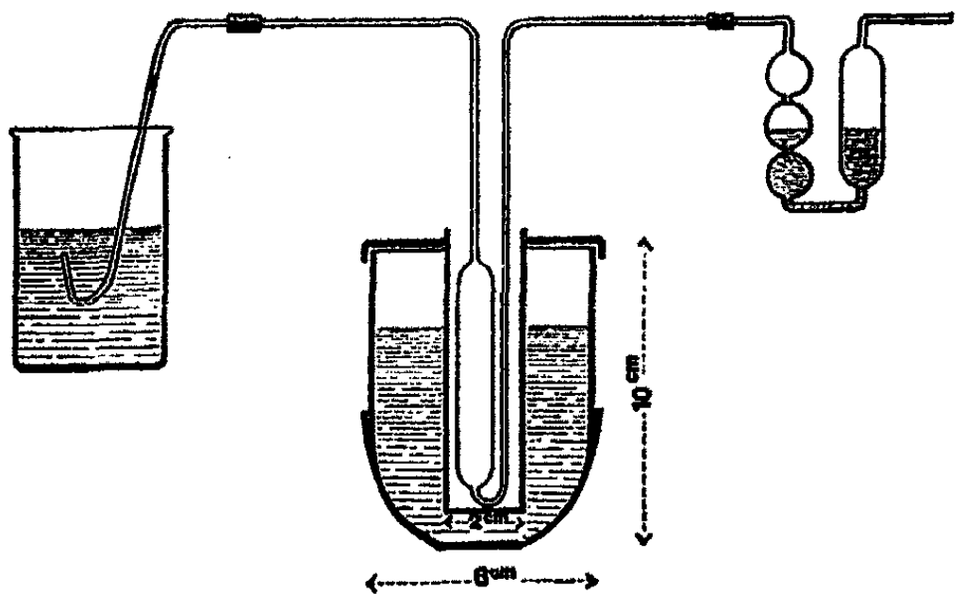
Wie in der Einleitung erwähnt, fanden Mallard und Le Chatelier, welche in Porcellangefässen im Perrot'schen Ofen operirten, die Entzündungstemperatur des Knallgases bei ca. 550°C[1]), indess nach unseren Versuchen Knallgas im Zinnchlorürdampf (606°) nur explodirt, wenn es in zugeschmolzenen Gefässen rasch eingeführt wird, während langsam strömendes Knallgas bei dieser Temperatur in gläsernen Gefässen nicht explodirt. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, die wirkliche Explosionstemperatur des Knallgases, welches langsam durch ein gläsernes Gefäss strömt, also nicht unter erhöhtem Drucke steht, zu ermitteln. Nachdem gezeigt war, dass die Explosion bei 606° noch nicht eintritt, erschien es geboten, eine höher und constant siedende Heizflüssigkeit zu finden. Unser Augenmerk richtete sich nach längerem Suchen auf das Chlorzink, welches ja bei starker Rothglühhitze lebhaft siedet, dessen Kochpunkt wir aber noch nicht als sicher bekannt ansehen können[2]). Unsere erste Aufgabe war daher, zu ermitteln, ob Knallgas, welches eine im kochenden Chlorzink erhitzte Röhre langsam passirt, explodirt; und im Falle der Bejahung

[1]) Bei den Versuchen von Mallard und Le Chatelier konnte einerseits die Temperatur im Momente des eigentlichen Vereinigungsactes nur schätzungsweise ermittelt, andererseits zwischen dem Eintritte »allmählicher Vereinigung« und »Explosion« des Knallgases nicht unterschieden werden. Lansame Vereinigung findet aber, wie der Eine von uns mit Krause und Askenasy gezeigt hat, sehr reichlich schon bei 518° statt.

[2]) Zwar haben Carnelley und Williams (J. B. 1878, 36 u. 1879, 58) die Siedepunkte einer grossen Anzahl anorganischer Körper bei Glühhitze auf einem indirecten Wege annähernd ermittelt, indem sie Körper von bekannten (früher von ihnen bestimmten) Schmelzpunkten in die Dämpfe der siedenden Körper eintauchten und prüften, ob dieselben schmelzen oder nicht. Da es aber an einem leicht ausführbaren, zuverlässigen Verfahren, die Schmelzpunkte

unsere zweite, den Kochpunkt des Chlorzinks mit Schärfe zu bestimmen. Die Durchführung selbst des ersten dieser Versuche gestaltete sich keineswegs so einfach, als man zunächst erwarten konnte. Es lag uns daran, das Innere des Erhitzungsgefässes und das Aussehen des darin befindlichen, siedenden Chlorzinks möglichst gut beobachten zu können und deswegen suchten wir Schmelzöfen mit Deckeln oder mit verschliessbarer Oeffnung zu vermeiden. Das Erhitzen einer grösseren Menge Chlorzink zum wallenden Sieden ist aber in freistehenden, mit der Flamme von unten erhitzten Tiegeln nicht ganz leicht zu erreichen. Nach verschiedenen Vorversuchen blieben wir bei folgendem Verfahren stehen, welches sich für diese und ähnliche Fälle als sehr empfehlenswerth erwies: Ein Tiegel von 6 cm Dmr. aus dünnwandigem Eisenblech, wie sie die Firma Desaga in den verschiedensten Grössen, als Glühtiegel, Oelbäder u. s. w. verkauft, wird durch »Anfalzen« eines cylindrischen Stückes Eisenblech nach oben hin verlängert, so dass ein hoher Tiegel von der beistehenden Gestalt

Fig. 1.



resultirt. Dieser wird mit ungefähr ½ K geschmolzenen Chlorzinks beschickt. Der Tiegel ist mit einem übergreifenden Deckel versehen, an welchen ein aus Eisenblech gefertigtes Rohr von 2 cm Dmr. mit

---

der Substanzen bei Glühhitze zu bestimmen, vorläufig noch fehlt, so können, wie wir glauben, die von ihnen erhaltenen Zahlen nicht als endgültige Bestimmungen gelten, wenngleich manche derselben, wie der Eine von uns dies früher fand und wie sich auch bei einem Theil unserer neuen Versuchen zeigte, der Wahrheit ziemlich nahekommen. Ich beabsichtige, mit Hülfe des in dieser Abhandlung beschriebenen Lufthermometers genaue Schmelzpunktsbestimmungen hochschmelzender Körper auszuführen. Die beiden interessanten Methoden, welche ebenfalls Carnelley für die annähernde Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte angegeben hat (J. B. 1876, 30 und 1877, 52), können ihrer Natur nach nicht als scharfe Bestimmungsmethoden angesehen werden.

V. Meyer.

Messing angelöthet ist. Dies Rohr ist oben offen, unten verschlossen und reicht bis nahe an den Boden des Tiegels. Dasselbe ist zur Aufnahme des Erhitzungsgefässes bestimmt, welches aus Glas gefertigt ist und dessen Einrichtung sich ebenfalls aus der Figur ergiebt. Dasselbe ist oben mit Hülfe von Asbestpapier in die Röhre eingepasst und gegen die Luft abgeschlossen. Um das Chlorzink zum Kochen zu bringen, wird der Tiegel über einen Fünfzehnbrenner gestellt und ausserdem mittelst der Stichflammen zweier Glasbläserlampen, welche von rechts und links gegen denselben gerichtet sind, erhitzt. Auf diese Weise erreicht man, dass das Chlorzink in heftiges Kochen versetzt wird, wobei der Anblick der lebhaft rothglühenden, im wallenden Sieden begriffenen Flüssigkeit einen schönen Anblick gewährt, wenn man den Deckel von Zeit zu Zeit lüftet und von oben in den Tiegel blickt. Die Operation muss selbstredend unter einem gut ziehenden Abzuge ausgeführt werden, um die massenhaft entweichenden dicken, weissen Chlorzinkdämpfe zu bewältigen. Die Menge des angewandten Chlorzinks ist so gross, dass nach Beendigung der Versuche der Tiegel noch ca. zur Hälfte angefüllt ist. Das Chlorzink wird vor dem Versuch durch längeres Erhitzen entwässert und im Erhitzungstiegel selbst im Exsiccator aufbewahrt. Auf sorgfältige vorherige Entwässerung ist besonders zu achten, da das käufliche geschmolzene Chlorzink noch reichliche Mengen von Wasser enthält und beim Erhitzen weit unter dem Siedepunkte in ein scheinbares lebhaftes Kochen geräth, welches von entweichenden Wasserdämpfen herrührt.

Durch ein gläsernes Rohr wird nun, nachdem das glühend flüssige Chlorzink in lebhaft wallendes Sieden gebracht ist, ein langsamer Strom elektrolytisch entwickelten Knallgases geleitet. Das austretende Gas lässt man in eine Sperrflüssigkeit eintreten, deren Bewegung uns das regelmässige Entweichen oder das Eintreten der Explosion anzeigte. Die Zu- und Ableitungsröhren des Glasgefässes sind aus Capillaren von $^1/_3$ mm Weite gefertigt, um der Fortpflanzung einer Explosion möglichst vorzubeugen. Während nun, wenn der entsprechende Versuch mit Zinnchlorür (606[9]) angestellt wird[1]), das Knallgas im wesentlichen unverändert den Apparat durchfliesst, findet bei wallend siedendem Chlorzink sogleich Explosion statt, welche sich durch die gewaltsame Erschütterung und das gleich darauf folgende Zurücksteigen des vorgelegten Sperrwassers zu erkennen giebt. Durch ein genügend langes Ausstrittsrohr ist dafür zu sorgen, dass das Zurücksteigen des Sperrwassers nicht bis in das Erhitzungsgefäss fortschreiten kann. Die Explosion tritt mit derselben Leichtigkeit ein, gleichviel ob das Knallgas feucht oder trocken angewandt

[1]) V. Meyer. Diese Berichte XXIV, pag. 4239.

wurde, und sah man dieselbe sich nicht nur in das vorgelegte Sperrwasser fortpflanzen, sondern eine fahle Flamme schlug auch in das vor dem Erhitzungsgefässe befindliche, je nach Umständen mit Schwefelsäure oder Wasser gefüllte Waschgefäss zurück.

Es ist dies der einzige Fall, bei welchem wir das Wandern einer Knallgasflamme durch eine $^1/_3$ mm weite Capillare beobachtet haben. Das heftig unter Druck aus dem Explosionsgefässe geschleuderte, in Verbrennung begriffene Knallgas vermag also diesen Widerstand zu überwinden. Unsere frühere Angabe, dass das Zuschmelzen von $^1/_3$ mm weiten Capillaren, die mit reinem Knallgas gefüllt sind, ohne Fortpflanzung der Entzündung verläuft, wird dadurch nicht modificirt, da hierbei die Mitwirkung einer bereits in Explosion befindlichen, grösseren Knallgasmasse fortfällt. — Mit Bezug auf das Eintreten einer wirklichen Explosion ist noch zu bemerken, dass dieselbe sogleich und sicher nur stattfindet, wenn man das Knallgas erst in den Apparat leitet, sobald das Chlorzink im lebhaften Sieden befindlich ist. Leitet man dasselbe früher ein und erhitzt erst dann zum Sieden, so stellt sich dagegen eine langsame, ohne Explosion verlaufende Bildung von Wasser ein. Unterbricht man bei einem solchen Versuche das Einleiten, erhitzt das Chlorzink bis zum wallenden Sieden und leitet dann von neuem Knallgas ein, so erfolgt sogleich Explosion.

Somit hat sich ergeben: Der Entzündungspunkt des nicht comprimirten, langsam eine Glasröhre frei durchfliessenden Knallgases liegt zwischen dem Siedepunkte des Zinnchlorürs und dem des Chlorzinks. Um einen numerischen Werth angeben zu können, musste nun noch der Kochpunkt des letzteren bestimmt werden. Wie weiter unten mitgetheilt wird, liegt derselbe bei 730°, und somit die gesuchte Entzündungstemperatur zwischen 606° und 730°C.

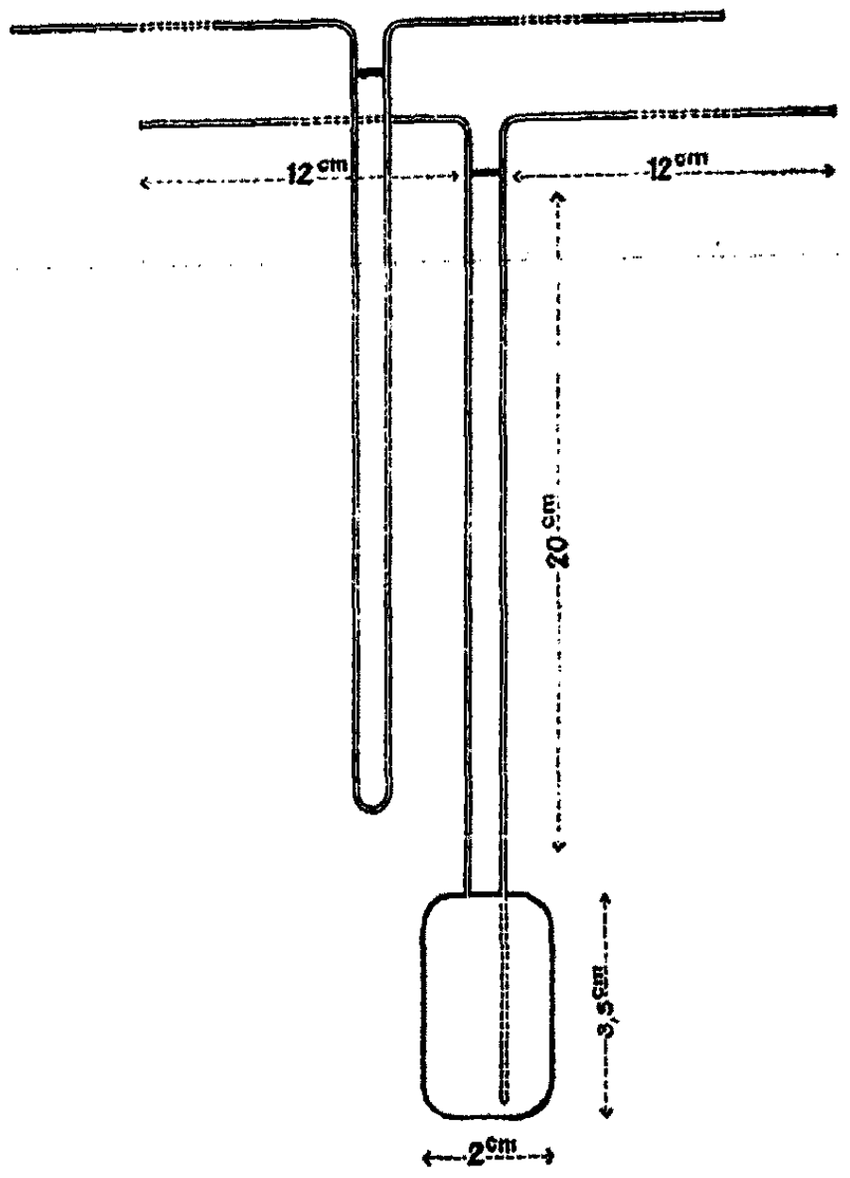
Der Siedepunkt des Chlorzinks.

Der vorstehend beschriebene Apparat bietet zugleich ein Hülfsmittel, um den Siedepunkt des Chlorzinks zu bestimmen, nur fehlte es noch an einem Luftthermometer, welcher bei der herrschenden Temperatur sein Volumen nicht ändert. Wir stellten eine grosse Anzahl von Versuchen mit thüringischem leicht schmelzbaren und dann weiter mit »halb schwer schwelzbarem« Glase an, fanden aber stets die Luftthermometer bedeutend deformirt und in ihrem cubischen Inhalt verändert. Ganz schwer schmelzbares Glas konnte wegen der Kapillaren nicht verwendet werden. Wir haben uns daher für unsere Zwecke ein kleines Luftthermometer aus Platin construirt, dessen Leistung uns in jeder Hinsicht zufrieden stellte und welches, wie wir hoffen, sich in der Pyrometrie dauernd nützlich erweisen wird. Dasselbe unterscheidet sich im Principe von den von Crafts, H. Gold-

schmidt und V. Meyer[1]) angewandten Lufthermometern durchaus nicht, das Neue ist nur seine Kleinheit, welche erlaubt, es in sehr wenig geräumigen Apparaten anzuwenden und daher mit viel einfacheren Hülfsmitteln, als sie früher angewendet werden konnten, zu arbeiten.

Im Folgenden ist eine Skizze desselben gegeben. Dasselbe hat ein Gewicht von 51.5 g, der Compensator wiegt 35 g, das Gesammt-

Fig. 2.

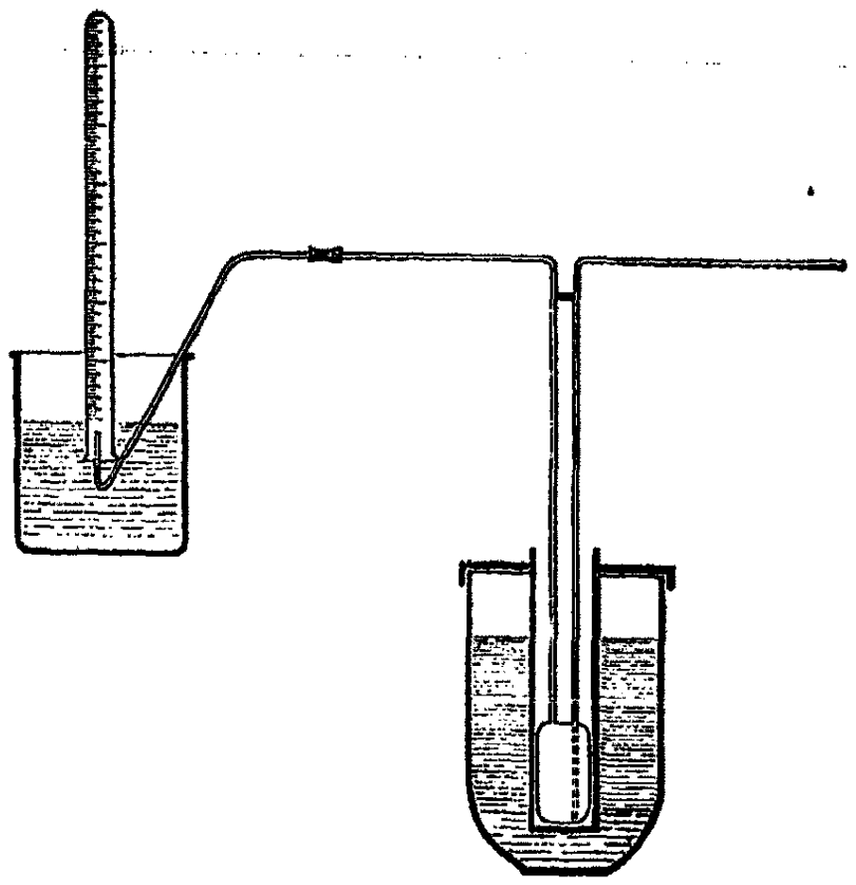


gewicht beträgt also 86.5 g. Der kleine Apparat wurde uns von der Firma Heräus in Hanau für den Preis von 156 Mark geliefert, doch wird derselbe sich später erheblich niedriger stellen, da bei dem ersten Modelle mehrfache Umänderungen und Umformungen des Instrumentes nöthig waren. — Bei den Versuchen ist das Thermometer mit Asbestpapier gut umwickelt und durch eine starke Asbestpackung in das eiserne Rohr des Tiegeldeckels eingeschlossen und gegen die Atmosphäre abgesperrt. Die Temperaturmessung geschieht auch hier in der bekannten Weise; nachdem der Luft-

[1]) Diese Berichte XVa, 141.

[bei noch höheren Temperaturen Stickstoff-] Inhalt des Gefässes constante Temperatur angenommen hat, wird derselbe mittelst trockenen Salzsäuregases, das sich seit einer oder mehreren Stunden in einem Kipp'schen Apparate aus Salmiak und Schwefelsäure lebhaft entwickelt, aus dem Apparate verdrängt, in einem Messrohre über Wasser aufgesammelt und gemessen. Die Bedeutung des in Fig. 2 abgebildeten »Compensator-Rohres«, welches bestimmt ist, die Wirkung des nicht erhitzten Stieles des Platinapparates zu compensiren, ist wohl ohne besondere Erklärung verständlich. — Die Ausführung des Versuches gestaltete sich demnach folgendermaassen. Das Compen-

Fig. 3.



sator-Rohr wurde mittelst Draht an dem Lufthermometer so befestigt, (in Fig. 3 weggelassen), dass beide gleichweit aus dem Erhitzungsgefässe herausragten und sich so unter genau den gleichen Bedingungen befanden und hierauf der ganze Apparat — in der oben beschriebenen Weise mit Asbestpapier umwickelt — in das eiserne Rohr des Tiegeldeckels gesteckt. Die Ableitungsröhren des Apparates tauchten in das Sperrwasser, das andere Ende war mit einem Stückchen Schlauch verschlossen und nun wurde so lange erhitzt, bis das Chlorzink zum lebhaften Kochen gebracht und die Temperatur constant geworden, was daran zu erkennen war, dass aus dem Apparat keine Luft mehr entwich. Sodann wurde das Verschlussstück von der Oeffnung des Apparates entfernt, noch eine kurze Zeit erhitzt und nun, nachdem über die Ableitungsröhre sowohl des Thermometers als auch des Com-

pensators eine Messröhre gebracht worden war, ein lebhafter Strom trockenes Salzsäuregas zuerst durch das Thermometer und unmittelbar darauf durch den Compensator geleitet und so die Luft aus dem Apparate verdrängt. Es wurde darauf Bedacht genommen, dass das Durchleiten des Salzsäuregases bei dem Thermometer und dem Compensator gleich lange Zeit (1—2 Minuten) geschah, um so einen etwaigen Fehler durch einen spurenweisen Luftgehalt des Salzsäuregases zu eliminiren. Nach Beendigung des Versuches wurde anhaltend trockene Luft durch die Apparate gesaugt und dieselben sofort wieder zu einem zweiten Versuche bereit gemacht.

Bei der Kleinheit des Thermometers, welche eben eine besondere Brauchbarkeit für Fälle, wie der vorliegende, bedingt, ist eine Anzahl von Vorsichtsmaassregeln zu beachten, die eine möglichst fehlerfreie Bestimmung des Volumens bedingen. Die beiden Messröhren sind schmal, mit einer feinen Theilung versehen, welche $\frac{1}{100}$ ccm noch sicher zu schätzen erlaubt, und werden so gewählt, dass sie die Luftvolumina von mehreren hintereinander angestellten Versuchen zu fassen vermögen, um so das Gesammtvolumen noch einmal ablesen zu können und für eine Reihe von — untereinander übereinstimmenden — Versuchen einen genauen Mittelwerth zu erhalten. Die Messung geschieht, um Meniscusfehler zu vermeiden, immer in der Weise, dass zuvor ein kleines, beliebiges Luftvolumen in das Messrohr gebracht wird und dessen Raumzunahme nach Entfernung des Luftinhaltes der Platinbirne bezw. des Compensators bestimmt wird. In beiden Fällen wird der untere scharfe Meniscus abgelesen und so eine grosse Genauigkeit der Ablesung erreicht. Das Sperrwasser ist frisch ausgekochtes destillirtes Wasser, aus welchem also durch die Ausstrahlung des heissen Apparates, welche das Wasser in der Messröhre oft beträchtlich erhitzte, keine Luftbläschen entwickelt werden können.

Die Berechnung erfolgt nach den oft erläuterten Formeln:

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}$$

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}$$

$$v = \frac{(H - h)(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)}$$

Die Bedeutung der einzelnen Buchstaben ist die in diesen Berichten XV a, p. 141 angegebene.

Einige zur Probe vorgenommene Bestimmungen der Siedetemperatur des Schwefels ergaben im Mittel 442° C. (statt 448° nach Regnault.).

Die Versuche mit Chlorzink ergaben nun folgende Resultate:

Luftinhalt (A) des Platinapparates bei 15° C., feucht gemessen bei 17° und 743 mm Barometerstand, in 6 genau übereinstimmenden Versuchen: 8.35 ccm.

Luftinhalt (a) des Compensators unter denselben Bedingungen: 0.685 ccm.

Eine Reihe von 5 Versuchen im kochenden Chlorzink ergab folgende Luftinhalte (H) des erhitzten Apparates:

I. . . . . 2.67 ccm
II. . . . . 2.70 »
III. . . . . 2.65 »
IV. . . . . 2.70 »
V. . . . . 2.67 »

Mittel: 2.66 ccm, feucht gemessen bei 16° C. und 743 mm Barometerstand.

Luftinhalt des Compensators (h) unter denselben Bedingungen im Mittel 0.43 ccm. Hieraus berechnet sich die gesuchte Temperatur T. zu 784°.

Eine zweite Reihe von 3 Versuchen ergab für den Platinapparat:

VI. . . . . 2.65 ccm
VII. . . . . 2.70 »
VIII. . . . . 2.68 »

Mittel: H = 2.68 ccm, feucht gemessen bei 14° C. und 747 mm Barometerstand; für den Compensator unter denselben Bedingungen im Mittel h = 0.45 ccm; folglich die Temperatur T = 780°.

Sonach ergeben acht gut untereinander stimmende Versuche für den Siedepunkt des Chlorzinks den Werth 780° C. Der grösste gefundene Werth beträgt 738° (Versuch II. IV.) der kleinste 716° C. (Versuch III). —

Was den Genauigkeitsgrad der Bestimmungen anbelangt, so wird derselbe am besten nach dem beim Schwefel gefundenen Mittelwerthe zu beurtheilen sein; bemerkt sei indess noch, dass ein Ablesungsfehler von $\frac{1}{100}$ ccm nur eine Differenz von 4.5° C. im Endwerthe bedingt.

Nach dem Mitgetheilten explodirt also frei strömendes Knallgas bei 730° C., noch nicht aber bei 606°. Da diese Temperaturen noch ziemlich weit auseinander liegen, suchten wir nach einer Substanz von constantem, zwischen diesen beiden Temperaturen liegenden Siedepunkt und fanden eine solche im **Bromzink.**

Der Kochpunkt desselben wurde unter Anwendung von ca. ¾ Kg. Substanz genau in der beim Chlorzink beschriebenen Weise bestimmt; hierbei erhielten wir folgende Zahlen, deren Bedeutung sich aus den dort angegebenen Daten ergiebt.

I. Versuchsreihe.		II. Versuchsreihe.		III. Versuchsreihe.	
3.00 cc	bei 17° und	2.95 cc	bei 16° und	2.90 cc	bei 14° und
3.00 cc	747 mm	2.95 cc	647 mm	2.93 cc	750 mm
2.98 cc	Druck	2.95 cc	Druck	2.94 cc	Druck

Luftinhalt des Compensators im Mittel 0.53.

Hieraus berechnet sich die Temperatur: nach I. zu 642°, nach II. zu 652.4° und nach III. zu 652° C., im Mittel also rund 650°.

Der Siedepunkt des Bromzinks liegt demnach in der That zwischen dem des Chlorzinks und dem des Zinnchlorürs und somit erwies sich dasselbe für unsere Versuche über das Knallgas als Heizflüssigkeit brauchbar.

Die Versuche, welche genau in der beim Chlorzink angegebenen Weise angestellt wurden, ergaben, dass langsam durch ein Glasgefäss strömendes Knallgas im lebhaft kochenden Bromzink noch nicht explodirt, sondern, wie beim Zinnchlorür, den Apparat ohne erhebliche Veränderung ruhig durchfliesst.

In Bezug auf das Knallgas ist somit festgestellt, dass seine Explosionstemperatur beim langsamen, freien Durchströmen eines Glasgefässes zwischen 650° und 730° liegt, also rund bei 700° C., d. i. ca. 100° bis 200° C. höher als bisher angenommen wurde[1]). Eine ganz scharfe Angabe des Entzündungspunktes ist wohl nicht möglich, erstens, weil zwischen langsamer Vereinigung und Explosion eine scharfe Grenztemperatur wahrscheinlich ebenso wenig besteht, wie bei der Entzündungstemperatur anderer Körper, welche immer nur innerhalb gewisser Grenzwerthe angegeben werden kann; aber weiter auch, weil eine Methode der scharfen Bestimmung von Explosionstemperaturen bei Gasgemischen, welche auf das Erhitzen in constant siedenden Flüssigkeiten verzichtet, z. Z. nicht bekannt ist. Schon das Ergebniss der Arbeit von Mallard und Le Chatelier deutet dies an, noch deutlicher zeigen es unsere, direct darauf abzielende Versuche. Wird ein eiserner Tiegel mit zwei Einsatzröhren, wie wir sie beschrieben haben, mit einer Metalllegirung angefüllt, und in dieser gleichzeitig einerseits unser Luftthermometer, andererseits langsam strömendes Knallgas erhitzt, so wird wegen des

---

[1]) In Mendelejeff's soeben vollendetem geistvollen Werke »Grundlagen der Chemie« deutsch von Jawein & Thillot, heisst es auf S. 191. »Das Knallgas explodirt, wie durch besondere Versuche festgestellt worden, nur bei Temperaturen, welche zwischen 450° und 560° liegen.« Diese Angabe zeigt besonders deutlich, welch' irrige Meinungen zur Zeit über das Verhalten des Knallgases verbreitet sind.

Eintretens langsamer Vereinigung entweder gar keine wirkliche Explosion erreicht, oder dieselbe wird, wenn sie überhaupt eintritt, in verschiedenen Versuchen bei ganz verschiedenen Temperaturen gefunden. Während der Dauer der luftthermometrischen Messung steigt oder sinkt in solchen Versuchen die Temperatur genügend rasch, um Differenzen von mehr als 100 Graden Celsius bei der Messung finden zu lassen.

Nach dem obigen besitzen wir in dem Chlorzink und Bromzink wiederum zwei neue, werthvolle Mittel um bei Glühhitze eine constante Temperatur längere Zeit zu erhalten.

Die Skala der leicht zugänglichen, als Heizflüssigkeiten brauchbaren Substanzen gestaltet sich demnach heute folgendermaassen:

Anthrachinon	373° C.	(Crafts),
Schwefel	448° »	(Regnault),
Schwefelphosphor . .	518° »	(Hittorf, H. Goldschmidt),
Zinnchlorür	606° »	(Biltz und V. Meyer),
Bromzink	650° »	(Freyer und V. Meyer),
Chlorzink	730° »	(Freyer und V. Meyer).

Mit Bezug auf die drei letzten Werthe ist zu bemerken, dass die Carnelley-Williams'schen Schätzungen von den wirklichen Siedepunkten theilweise nicht allzuweit abweichen, insofern diese Forscher die Siedetemperaturen für Zinnchlorür zwischen 617 und 628° C., für Chlorzink zwischen 708 und 719° C. annehmen. Weniger zutreffend ist ihre Angabe beim Bromzink, dessen Siedepunkte sie zwischen 695° und 699° annehmen.

Bei der Sicherheit, mit welcher das beschriebene Verfahren hochliegende Siedepunkte zu bestimmen erlaubt, gedenken wir in dieser Richtung noch weitere Versuche anzustellen. Von besonderem Interesse erscheint es, den Siedepunkt hochsiedender Elemente sowie derjenigen von Metall-Chloriden und den entsprechenden Bromiden zu bestimmen, um eine anscheinend zwischen anorganischen und organischen Verbindungen bestehende Anomalie näher zu untersuchen. Bekanntlich steigt bei analogen organischen Verbindungen der Siedepunkt mit dem Moleculargewicht — Jodide sieden höher als die analogen Bromide, diese wieder höher als die Chloride. Nach den bekannten Untersuchungen Bunsen's über die Verflüchtigungszeit der Perlen von Metallhalogeniden in der Bunsen'schen Flamme gilt aber bei den schwerflüchtigen anorganischen Verbindungen gerade das Umgekehrte. Dem gegenüber sieden aber wiederum die leichter flüchtigen unorganischen

Bromide stets höher als die Chloride, so z. B. Bromphosphor bei weitem höher als Chlorphosphor u. s. w. Diese Verhältnisse regen zu genauerem Studium an und es soll daher, wenn möglich, eine Anzahl vergleichender Versuche über die Siedepunkte schwer flüchtiger Chloride und Bromide durchgeführt werden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

95. Hans Vogtherr: Ueber die Einwirkung von *p*-Amidodimethylanilin auf Ketone und über die Rückbildung von Benzaldehydverbindungen aus solchen des Benzoïns.

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

Im Jahre 1881 zeigten Calm[1]) und Nuth[2]), dass das Amidodimethylanilin sich mit Aldehyden nach der allgemeinen Gleichung:

$$R.CHO + H_2N.R_1 = H_2O + RCH = NR_1$$

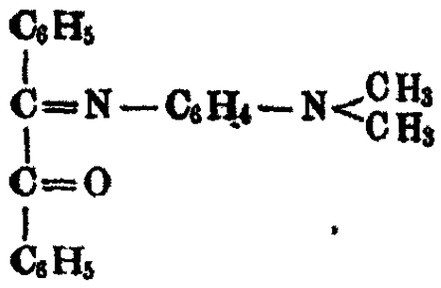
condensirt. Die Versuche sollten auch auf Ketone ausgedehnt werden, kamen aber anscheinend nicht zur Ausführung, wenigstens ist über deren Ergebniss nichts bekannt. Auf Veranlassung des Herrn Prof. V. Meyer stellte ich einige Verbindungen der Base mit Ketonen dar und lasse ihre Beschreibung hier folgen. Ein besonderes Interesse beansprucht das eigenartige Verhalten des Benzoïns, welches zu einer Anzahl weiterer, mit dem Gegenstande nicht unmittelbar zusammenhängender Versuche Anlass gab.

Amidodimethylanilin und Benzil.

Moleculare Mengen der Base und Benzil wurden in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Auf Zusatz weniger Tropfen Kalilauge schied sich sofort ein dunkelrother Körper in kleinen Krystallen ab. Ein Erwärmen war nicht nothwendig. Ohne Alkalizusatz trat keine Reaction ein. Der Körper wurde in Alkohol in der Hitze gelöst, woraus er sich beim Erkalten in hübschen rubinrothen Krystallen abschied, die bei 138—139° C. schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Geringe Mengen verdünnter Säuren

[1]) Diese Berichte XVII*b*, 2988.
[2]) Diese Berichte XVIII*a*, 573.

spalten ihn schon in der Kälte in Benzil und die Base. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Körper besitzt die Formel:



Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.2162 g Substanz gaben bei 9° C und 752 mm Druck 18.5 cbcm feuchten Stickstoff.

II. 0.3583 g Substanz gaben 1.0524 g Kohlensäure und 0.2150 g Wasser.

	Ber. für $C_{32}H_{30}N_2O$	Gefunden
N	8.53 pCt.	8.69 pCt.
C	80.48 »	80.10 »
H	6.09 »	6.64 »

Versuche, ein zweites Molekül Base an das Benzil anzulagern, gelangen nicht.

Amidodimethylanilin und Benzoylaceton.

Es wurden wieder moleculare Mengen der Base und des Ketons in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Auf Zusatz weniger Tropfen Alkali fiel das Condensationsproduct sofort aus. Aus Alkohol umkrystallisirt bildete es citronengelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 135—136° C schmelzen. In Alkohol und Aether ist der Körper leicht löslich. Durch verdünnte Säuren wird er schon in der Kälte wieder in das Keton und die Base gespalten. Auch hier gelang es nicht, ein zweites Molekül der letzteren anzulagern.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0.1282 g Substanz gaben bei 19° C und 751 mm Druck 11.6 cbcm feuchten Stickstoff.

II. 0.1566 g Substanz gaben 0.4453 g Kohlensäure und 0.1105 g Wasser.

	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O$	Gefunden
C	77.14 pCt.	77.52 pCt.
H	7.14 »	7.79 »
N	10.00 »	10.27 »

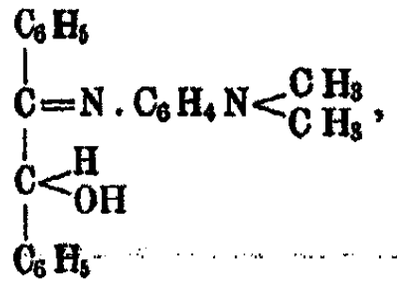
Amidodimethylanilin und Benzoïn.

Bringt man moleculare Mengen Benzoïn und Amidodimethylanilin in alkoholischer Lösung zusammen, so erfolgt beim Hinzufügen von etwas Alkali keine Krystallabscheidung. Erhitzt man die Lösung, so

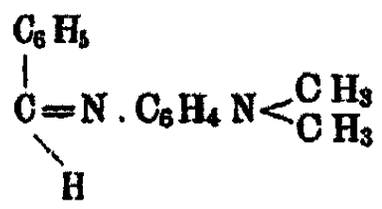
färbt sich die Flüssigkeit erst dunkel, dann wird sie allmählich heller und beim Erkalten scheidet sich ein in gelben Blättchen oder Nadeln krystallisirter Körper aus. Derselbe schmilzt bei 90° C. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1375 g Substanz gaben bei 17° C und 757 mm Druck 15.2 cbcm feuchten Stickstoff = 12.72 pCt.

Dieser Werth stimmt nicht auf ein Derivat des Benzoïns von der Formel:



denn dieses müsste einen Stickstoffgehalt von 8.48 pCt. haben. Er stimmt aber auf das von Calm[1]) dargestellte Condensationsproduct der Base mit Benzaldehyd von der Formel:



Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 93° C, der Stickstoffgehalt beträgt 12.5 pCt. Zersetzt man das aus Benzoïn erhaltene Product mit Säure, so tritt ein intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf. Die Identität beider Körper war somit erwiesen, zugleich aber auch die Frage gestellt: wird das Benzoïn durch die Base zerlegt oder wirkt die hinzugefügte kleine Menge Alkali so spaltend, dass Benzaldehyd gebildet wird und sich dieser dann mit der Base vereinigt, so dass der von Calm aus letzterem dargestellte Körper entsteht.

Um dies genau festzustellen, machte ich denselben Versuch mit Benzoïn und Phenylhydrazin. Das Phenylhydrazin ist ein in seinem Verhalten dem Amidodimethylanilin sehr ähnlicher Körper. Durch E. Fischer[2]) ist zwar das Benzylidenphenylhydrazin seit Jahren bekannt, und von Pickel[3]) ist ein Benzoïnphenylhydrazin ebenfalls erhalten. Diese beiden Körper stellte ich mir noch einmal nach den gegebenen Vorschriften dar und bestimmte ihren Gehalt an Stickstoff. Sie stimmten beide mit den Producten von Fischer resp. Pickel überein und die Resultate der Analysen waren folgende:

---

[1]) Diese Berichte XVII*b*, 2938.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 135.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 232, 229.

I. Benzylidenphenylhydrazin

0.2372 g Substanz gaben bei 17° C und 744 mm Druck 30 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
14.5	14.33 pCt.

II. Benzoïnphenylhydrazin

0.1493 g Substanz gaben bei 15° C und 759 mm Druck 11.8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
9.27	9.25 pCt.

Hiermit war zunächst bewiesen, dass beide Verbindungen in der That ganz verschieden sind. Da hiernach zu vermuthen war, dass der Zusatz jener Spur Alkali bei Gegenwart einer condensirenden Base auf das Benzoïn spaltend wirkt und nicht die Base selbst, erhitzte ich Benzoïn mit Phenylhydrazin längere Zeit unter Zusatz von etwas Kalilauge. Das so erhaltene Product war wirklich nicht Benzoïnphenylhydrazin sondern das Fischer'sche Benzylidenphenylhydrazin. Es hatte also auch hier die kleine Menge Alkali bei Gegenwart der Base spaltend auf das Benzoïn eingewirkt.

Da nun aber ein Benzoïnderivat des Phenylhydrazins existirt und kein Grund vorlag, dass ein solches des Amidodimethylanilins nicht darstellbar sei, versuchte ich auf alle mögliche Weise zu diesem zu gelangen.

Benzoïn wurde mit überschüssiger Base längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Es erfolgte keine Krystallabscheidung, wenigstens erhielt ich keinen stickstoffhaltigen Körper, sondern immer wieder Benzoïn zurück. Fügte ich Alkali hinzu und erhitzte weiter, so schied sich beim Erkalten eine rothe Krystallmasse aus. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt war nie scharf, er schwankte zwischen 120 und 130° C, Unter der Lupe waren anscheinend zweierlei Krystalle zu beobachten. Beim Zersetzen mit Säuren wurde ein in gelben Nadeln krystallisirter Körper erhalten, der bei 90° C schmolz, während Benzoïn bei 133—134° C schmilzt. Dies liess direct Benzil vermuthen und in der That gab der Körper auch mit alkoholischem Kali die bekannte Benzilreaction. Obgleich nun eine Elementaranalyse zur Unterscheidung des Benzoïn- sowie des Benzil-Derivates wenig beiträgt, da das Molekül des einen von dem des anderen nur durch zwei Wasserstoffatome unterschieden ist, wurde dennoch eine solche ausgeführt. Sie ergab:

I. 0.1498 g Substanz gaben bei 12° C und 753 mm Druck 11.2 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1358 g Substanz gaben 0.3989 g Kohlensäure und 0.0793 g Wasser

	Berechnet für Benzilderivat $C_{22}H_{20}N_2O$	Berechnet für Benzoïnderivat $C_{22}H_{22}N_2O$	Gefunden
C	80.48	80.00	80.04 pCt.
H	6.09	6.66	6.55 »
N	8.53	8.48	8.74 »

Jedenfalls war das Product ein Gemisch des Benzilkörpers und eines noch näher zu beschreibenden Derivates aus Benzoïn. Der reine Benzilkörper konnte nicht vorliegen, da der Schmelzpunkt zu tief lag, aber für den reinen Benzoïnkörper lag, wie sich später zeigte, der Schmelzpunkt zu hoch.

Moleculare Mengen Benzoïn und Amidodimethylanilin wurden in einer kleinen Porzellanschale zusammen geschmolzen und etwa 15—20 Minuten über freier Flamme wenig erhitzt. Die Schmelze färbte sich dunkelroth und nach dem Erkalten blieb eine zähe, durchsichtige Masse zurück. Dieselbe wurde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle ausgekocht. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten orange gefärbte Blättchen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein waren, bei 126—127° C schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Verdünnte Säuren spalten diese Verbindung, im Gegensatz zu den früher beschriebenen, nicht in Benzoïn und die Base, sondern der Körper löst sich in Säuren glatt auf.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe, welche zu der Formel des gesuchten Benzoïn-Derivates passen:

I. 0.1027 g Substanz gaben bei 13° C und 759 mm Druck 7.7 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1135 g Substanz gaben 0.0717 g Wasser und 0.3328 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{22}H_{22}N_2O$	Gefunden
C	80.00	79.91 pCt.
H	6.66	6.96 »
N	8.48	8.76 »

Amidodimethylanilin und Desoxybenzoïn.

Das Desoxybenzoïn verhält sich der Base gegenüber sehr ähnlich wie Benzoïn. Moleculare Mengen in alkoholischer Lösung mit etwas Alkali geben keine Einwirkung. Wird mit überschüssiger Base längere Zeit unter Zusatz von etwas Kalilauge erhitzt, so entsteht auch hier seltsamerweise der Benzilkörper.

Schliesslich gelang es doch, ein Derivat des Desoxybenzoïns darzustellen, indem hier ähnlich verfahren wurde wie bei dem Benzoïn.

In einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit Steigrohr wurden moleculare Mengen der Base und Desoxybenzoïn etwa eine Stunde lang

auf dem Sandbade zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten blieb eine gelbe, zähe Masse zurück. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und kurze Zeit mit Thierkohle gekocht. Aus der Lösung schieden sich nach dem Erkalten gelbe Nadeln ab, die zur Analyse noch einmal aus Alkohol sehr schnell und vorsichtig umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 138—139° C. Man erhält den Körper auch, wenn man beide Substanzen aus einem Fractionirkölbchen mit kurzem, weitem Ansatzrohr destillirt, jedoch ist die Ausbeute eine weit geringere. Das Product ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren spalten es in Desoxybenzoïn und die Base.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0.1556 g Substanz gaben bei 14° C und 741 mm Druck 11.8 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1326 g Substanz gaben 0.4065 g Kohlensäure und 0.0921 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{22}N_2$		Gefunden
C	84.07	83.56 pCt.
H	7.00	7.69 »
N	8.91	8.67 »

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

96. Carl Hell und Robert Poliakoff: Ueber Amido- und Anilidoderivate der Bernsteinsäure.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Im Jahre 1888 hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Gorodetzky[1]) einige Versuche über die Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäureester mitgetheilt. Ausser dem Dianilidobernsteinsäureester, welcher gleichzeitig von Lopatine[2]) durch die gleiche Reaction erhalten wurde, wurde hierbei auch ein gelber Körper beobachtet, dessen Zusammensetzung festzustellen bei der zur Verfügung stehenden relativ kleinen Menge damals nicht möglich war.

Seit dieser Zeit wurde in dem hiesigen Laboratorium wiederholt die Einwirkung anderer Aminbasen, wie verschiedener Toluidine etc. auf den Dibrombernsteinsäureester untersucht, hauptsächlich auch in der Erwartung, dadurch eine Aufklärung über den bei der Einwirkung des Anilins resultirenden gelben Körper zu erhalten.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1795.

[2]) Compt. rend. 105, 230.

Als einen Theil dieser Untersuchungen mögen auch die folgenden Mittheilungen gelten, welche ein genaues Studium der Einwirkung des Ammoniaks und Anilins auf Mono- und Dibrombernsteinsäureäthylester zum Gegenstand haben.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf gebromte Bernsteinsäuren und verwandte Verbindungen ist wiederholt ausführlich untersucht worden, zum Theil mit widersprechenden Resultaten.

Claus und Völler[1]) hatten zuerst das Verhalten des Chlormaleïnsäureesters gegen Ammoniak näher studirt und dabei je nach der Menge des angewandten Ammoniaks verschiedene Körper erhalten. Bei Anwendung von einem Molekül Ammoniak erhielten sie den Chlormaleaminsäureester von der Formel:

$$\begin{matrix} ClC—CONH_2 \\ \| \\ HC—COOC_2H_5 \end{matrix},$$

Mit 2 Molekülen Ammoniak den Amidomaleïnsäureäthylester,

$$\begin{matrix} CH—COOC_2H_5 \\ \| \\ C(NH_2)COOC_2H_5 \end{matrix},$$

und nebenbei den Amidomaleaminsäureester:

$$\begin{matrix} CH—CONH_2 \\ \| \\ C(NH_2).COOC_2H_5 \end{matrix},$$

und mit 3 Molekülen Amidomaleïnsäurediamid,

$$\begin{matrix} CH.CONH_2 \\ \| \\ C(NH_2)CONH_2 \end{matrix}.$$

Kurze Zeit darauf untersuchten Claus und Helpenstein[2]) auch die Einwirkung des Ammoniaks auf Dibrombernsteinsäureester und constatirten, dass hierbei im Gegensatz zu den Resultaten, die mit Chlormaleïnsäureester erhalten wurden, zuerst die beiden Bromatome durch Ersatz der Amidogruppen unter Bildung des Diamidobernsteinsäureesters und erst bei grösseren Mengen von Ammoniak auch der Ersatz der Oxäthylgruppen durch Amidogruppen möglich sei.

Zu ganz anderen Resultaten gelangte Lehrfeld[3]), welcher eine Untersuchung von Lindner weiter fortsetzend durch Einwirkung von Ammoniak auf freie Dibrombernsteinsäure eine geringe Menge eines

---

[1]) Diese Berichte XIV, 150.
[2]) Diese Berichte XIV, 624.
[3]) Diese Berichte XV, 1816.

Körpers von der Zusammensetzung der Diamidobernsteinsäure erhielt, die aber ganz andere Eigenschaften besass, als wie sie Claus und Helpenstein für das bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Dibrombernsteinsäureester erhaltene Product beschrieben.

Claus [1]) zieht zwar auf wiederholte, in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen die Angaben von Lindner und Lehrfeld in Zweifel und ist geneigt, die von den genannten Chemikern erhaltenen Producte auf Beimengungen ihrer Dibrombernsteinsäure zurückzuführen.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Monobrombernsteinsäureester liegen Beobachtungen von Körner und Mennozzi [1]) vor, Beim Erhitzen einer Mischung von Monobromester mit alkoholischem Ammoniak auf eine Temperatur von 105—110° während 5—6 Stunden bekamen sie dabei wahrscheinlich ein Imid der Asparaginsäure, das bei weiterer Behandlung mit wässerigem Ammoniak in Asparagin verwandelt werden soll. Das so synthetisch dargestellte Asparagin besitzt denselben Krystallwassergehalt, unterscheidet sich aber dadurch von dem natürlichen, dass es keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübt.

Angesichts der verschiedenen widersprechenden Resultate schien es daher der Mühe werth, die Einwirkung des Ammoniaks auf Mono- und Dibrombernsteinsäureester nochmals einer sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen.

Einwirkung von wässerigem Ammoniak in der Kälte.

Ueberlässt man 10 g des durch Destillation im Vacuum rein gewonnenen Monobrombernsteinsäureesters in einer Druckflasche, welche zu drei Vierteln mit 10 pCt. wässerigem Ammoniak gefüllt ist, bei starker Abkühlung durch Eis längere Zeit sich selbst, so ist der Eintritt irgend einer Reaction nicht zu bemerken. Lässt man aber dieselbe Mischung bei Zimmertemperatur stehen, so konnte man schon nach einigen Stunden die Ausscheidung weisser Flocken am Boden des Gefässes beobachten. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, schnell getrocknet und gewogen. Die Menge betrug 2.5 g. Lässt man zur Vervollständigung der Reaction die Flasche noch einen Tag stehen, so beträgt die Menge der abgeschiedenen festen Theile schon 4 g, am dritten Tage circa 5 g. In den späteren Tagen war keine erhebliche weitere Zunahme mehr bemerkbar. — Das Filtrat war tief braun gefärbt und bestand vorzugsweise aus Bromammonium, das leicht nachgewiesen werden konnte. Der Niederschlag zeigte sich nach längerem Waschen farblos, bromfrei und stickstoffhaltig, er liess sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren

[1]) Diese Berichte XV, 1849.

aus viel heissem Wasser, worin er ohne Zersetzung löslich ist, sehr rein als farbloses mikrokrystallinisches Pulver erhalten, welches unter Braunfärbung und Zersetzung gegen 266° schmilzt. Die Substanz ist wenig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Ligroïn, löslich in concentrirten Säuren. Mit Alkalien entwickelt es schon in der Kälte Ammoniak. Als ungesättigte Verbindung addirt es leicht Brom.

Die mit diesem Körper ausgeführten Elementaranalysen führten zur Formel $C_4H_6N_2O_2$, d. h. zu der des **Fumarsäurediamids**, das auch von **Körner** und **Menozzi** unter den Einwirkungsproducten des Ammoniaks auf Monobrombernsteinsäureester beobachtet wurde.

I. 0.227 g Substanz gaben 0.3458 g Kohlensäure und 0.1005 g Wasser.

II. 0.1495 g Substanz gaben 31.5 ccm Stickstoff bei 19° C. und Barom. 746.5 mm.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_4	56	42.10	41.51	—	pCt.
H_6	6	5.26	5.84	—	»
N_2	28	24.56	—	23.64	»
O_2	32	28.08	—	—	»

Dasselbe Product wird auch bei der Einwirkung von **alkoholischem Ammoniak** auf Monobrombernsteinsäureester in der Kälte erhalten:

Ueberlässt man eine Mischung von Monobrombernsteinsäureester mit in der Kälte **gesättigter alkoholischer** Ammoniaklösung sich selbst, so bemerkt man erst nach zweiwöchentlichem Stehen, dass aus der sich gelblich färbenden Lösung weisse Flocken niederfallen, die sich beim längeren Stehen vermehren und besonders an den Wandungen des Gefässes sich festsetzen. Um die Reaction vollständig zu Ende zu führen, ist es nöthig, nach der ersten Einwirkungsperiode das verbrauchte Ammoniak durch Zusatz einer neuen Menge von gesättigtem alkoholischem Ammoniak wieder zu ersetzen und nochmals so lange stehen zu lassen. Das ausgeschiedene Product ist das gleiche wie bei der Einwirkung des wässerigen Ammoniaks; es hat denselben Schmelzpunkt von 266°, zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und giebt bei der Analyse die gleichen Resultate.

I. 0.2045 g Substanz gaben 0.3135 g Kohlensäure und 0.0998 g Wasser.

II. 0.1488 g Substanz gaben 32.8 ccm Stickstoff bei 18° und 739 mm Barom. entsprechend.

41.92 pCt. Kohlenstoff, 5.35 pCt. Wasserstoff, 24.86 pCt. Stickstoff.

Die Formel des Fumarsäurediamids, $C_4H_6N_2O_2$, verlangt:

42.10 pCt. Kohlenstoff, 5.26 pCt. Wasserstoff, 24.56 pCt. Stickstoff.

Durch Verseifen des Fumardiamids mit alkoholischem Natron und Fällen mit Salzsäure schied sich reine Fumarsäure aus. Eine Elementaranalyse der freien Säure ergab:

41.25 pCt. Kohlenstoff und 3.5 pCt. Wasserstoff; berechnet für $C_4H_4O_4$ 41.38 pCt. Kohlenstoff und 3.45 pCt. Wasserstoff.

Das Silbersalz gab beim Verbrennen 65.7 pCt. Silber.

Die Formel $C_4H_2O_4Ag_2$ verlangt 65.45 pCt. Silber.

In der Kälte verläuft somit die Reaction zwischen Ammoniak und Monobrombernsteinsäureester in folgender Weise.

Beim Gefrierpunkt des Wassers und unterhalb findet anscheinend keine Wirkung statt. Bei mittlerer Temperatur von 15—20° spaltet das Ammoniak zunächst aus dem Monobrombernsteinsäureester Bromwasserstoff ab, der sich mit dem überschüssigen Ammoniak zu Bromammonium vereinigt; die Reaction bleibt aber hierbei nicht stehen, sondern der grosse Ueberschuss von Ammoniak wirkt auch auf die beiden Oxäthylgruppen unter Bildung von Alkokol und Amid ein.

Interessant ist die aus diesen Versuchen sich ergebende Thatsache, dass das alkoholische Ammoniak lange nicht so energisch wirkt wie das wässerige. Um dieselben Resultate zu erzielen, braucht man bei dem ersteren 3—4 Mal mehr Zeit als beim letzteren.

Diese Verschiedenheit der Wirkung erklärt sich theils durch den geringeren Gehalt an Ammoniak in der alkoholischen gegenüber der wässerigen Ammoniaklösung theils aber auch dadurch, dass in einer alkoholischen Lösung die Abspaltung von Alkohol viel weniger prädisponirt wird, als in einer wässerigen Lösung, wo schon durch das Wasser allein eine theilweise Verseifung eines Esters stattfindet.

Auffallender Weise scheint der Dibrombernsteinsäureester mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte das gleiche Fumarsäurediamid zu geben, obgleich vom theoretischen Standpunkte aus, eine solche Reaction nicht in der gleichen Weise verständlich erscheint, wie beim Monobrombernsteinsäureester. Berücksichtigt man jedoch den Umstand, dass das Fumarsäurediamid nur eines der bei der Einwirkung des Ammoniaks auftretenden Producte ist und dass sich daneben noch eine reichliche Menge amorpher, gummiartiger, brauner Zersetzungsproducte bilden, deren Zusammensetzung noch nicht genauer festgestellt werden konnte, so erscheint die von uns vorläufig als Thatsache constatirte Bildung von Fumarsäurediamid auch bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Dibrombernsteinsäureester in einer weniger unwahrscheinlichen Beleuchtung.

Lässt man reinen Dibrombernsteinsäureester mit einem grossen Ueberschuss von concentrirtem wässerigem Ammoniak bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche stehen, so erweichen allmälig die Krystalle und nach Verlauf von einer bis zwei Stunden

hat sich ein schweres, undurchsichtiges Oel abgeschieden, das beim tüchtigen Schütteln in der Ammoniakflüssigkeit sich löst. Nach einiger Zeit, namentlich beim Abkühlen unter gewöhnliche Zimmertemperatur setzen sich weisse Flocken ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt unter Zersetzung bei 266° schmelzen und bei der Verseifung reine Fumarsäure geben.

Aehnliche Resultate erhält man auch, nur nach längerer Zeit, mit alkoholischem Ammoniak.

I. 0.1975 g Substanz mit wässerigem Ammoniak erhalten, gaben 0.3045 g Kohlensäure und 0.1035 g Wasser;

II. 0.1604 g Substanz mit alkoholischem Ammoniak erhalten, gaben 0.2543 g Kohlensäure und 0.0825 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_6N_2O_2$
	I.	II.	
C	42.04	42.55	42.10 pCt.
H	5.82	5.60	5.26 »

Lässt man wässeriges oder alkoholisches Ammoniak auf Mono- sowie Dibrombernsteinsäureester bei höherer Temperatur einwirken, so vermehren sich die braunen unkrystallisirbaren Condensationsproducte. In den Gefässen, worin die Einwirkung vorgenommen wird, ist deutlicher Druck zu bemerken und die Anwesenheit von Fumardiamid lässt sich nicht mehr nachweisen.

Wir theilen zunächst die Resultate mit, die wir mit alkoholischem Ammoniak bei einer Temperatur von 60—80° erhalten haben.

10g reinen Monobrombernsteinsäureesters wurden mit alkoholischem Ammoniak 3 Tage lang in einer Druckflasche stehen gelassen, dann auf dem Wasserbade circa 5 Stunden auf 60° erwärmt, die braungefärbte Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Der in Alkohol ungelöst zurückgebliebene Theil bestand wesentlich aus Bromammonium, begleitet von braunen nicht krystallirbaren in Wasser leicht löslichen Condensationsproducten. Der alkoholische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten grau gefärbte Blättchen die aus warmem Ammoniak umkrystallisirt werden konnten, sie waren bromfrei und zeigten den Schmp. 116°. Die Ausbeute an diesem allein krystallisirt zu erhaltenden Product ist aber sehr gering, so dass aus 10 g Monobrombernsteinsäureester nur einige Centigramme erhalten werden konnten, die gerade hinreichten den Schmelzpunkt zu bestimmen und es wahrscheinlich machten, dass dieses Product identisch mit einem in grösserer Menge aus dem Dibrombernsteinsäureester zu erzielenden ist.

Löst man nämlich Dibrombernsteinsäureester in Alkohol und leitet durch diese Lösung einige Stunden Ammoniak bei 60—70° C hindurch und verfährt auf die oben beschriebene Weise, so erhält

man eine hinreichende Menge der bei 116° schmelzenden Blättchen, welche, wie es aus folgenden Elementaranalysen sich ergiebt, mit dem von Lehrfeld[1]) dargestellten Imidosuccinaminsäureester übereinstimmten:

I. 0.2568 g Substanz gaben 0.4310 g Kohlensäure und 0.155 g Wasser,
II. 0.2347 g Substanz gaben 0.3934 g Kohlensäure und 0.1425 g Wasser,
III. 0.2492 g Substanz gaben 40,5 ccm Stickstoff bei 23° C und 728 mm Druck,
IV. 0.1032 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei 19° C und 746 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_6	45.57	45.77	45.72	—	—	pCt.
H_{10}	6.38	6.65	6.75	—	—	»
N_2	17.72	—	—	17.85	17.65	»
O_3	20.33	—	—	—	—	»

Der Imidosuccinaminsäureester erscheint nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Ammoniak in langen weissen Nadeln, die einen süssen Geschmack haben, bei 116° schmelzen, wobei Zersetzung und Braunfärbung eintritt; sie sind wenig löslich in heissem Wasser und Aether, leicht in Alkohol und in Säuren; von warmen Alkalien werden sie unter Ammoniakentwicklung und Harzbildung zersetzt.

Beim Auflösen in Salzsäure erleidet er, wie schon Lehrfeld beobachtete, eine Veränderung. Nach kurzer Zeit erschien in der Lösung ein mikrokrystallinischer Niederschlag von einer ganz anderen Form. Derselbe wurde abfiltrirt und aus warmem Wasser umkrystallisirt; die in kleinen Nadeln sich ausscheidende Verbindung schmilzt unter Zersetzung gegen 98°. Im salzsäurehaltigen Filtrat ist Chlorammonium nachzuweisen. Der Körper ist nach der Analyse Aethylätherimidobernsteinsäure.

I. 0.1902 g Substanz gaben 0.3185 g Kohlensäure und 0.102 g Wasser;
II. 0.1625 g Substanz gaben 0.2745 g Kohlensäure und 0.0848 g Wasser;
III. 0.275 g Substanz 24 ccm Stickstoff bei 19° C und 728 mm Druck;
IV. 0.1465 g Substanz 11 ccm Stickstoff bei 14° C und 726 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_9NO_4$			Gefunden. I.	II.	III.	IV.	
C_6	72	45.29	45.36	45.51	—	—	pCt.
H_9	9	5.73	5.88	5.69	—	—	»
N	14	8.8	—	—	9.73	8.95	»
O_4	64	—	—	—	—	—	»

[1]) Diese Berichte XV, 1316.

Die Aethylätherimidobernsteinsäure $NH\begin{cases}HC-COOH\\ |\\ HC-COOC_2H_5\end{cases}$ ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ammoniak und Alkalien, schwer löslich in Wasser.

Ihre Bildung erklärt sich ganz einfach durch die verseifende Wirkung der Salzsäure auf das Säureamid, wodurch Chlorammonium und die freie Carboxylgruppe gebildet wird. Um uns von dem Vorhandensein einer Oxäthylgruppe noch genauer zu überzeugen, verseiften wir eine grössere Menge mit concentrirter Kalilauge. Nach dem Einleiten von Kohlensäure war es nicht schwer eine deutlich zu charakterisirende Menge Alkohol abzuscheiden.

Das Entstehen desselben Imidosuccinaminsäureesters aus dem Monobrombernsteinsäureester, falls sich diese Beobachtung bei einer eingehenderen Untersuchung mit mehr Material, die wir nächstdem auszuführen gedenken, wie wir nicht zweifeln, bestätigen sollte, bietet eigenthümliche Schwierigkeiten für die Erklärung. Ungezwungener lässt sich eine solche für die Entstehung aus dem Dibrombernsteinsäureester geben. Auffallend ist hierbei nur, dass bei der Einwirkung des Ammoniaks in der Kälte ein Diamid also beide Oxäthylgruppen durch Amidogruppen ersetzt werden, bei der Einwirkung bei höherer Temperatur dagegen noch eine Oxäthylgruppe in der ursprünglichen Lage erhalten bleibt, dafür aber an Stelle der beiden Bromatome eine Imidogruppe eintritt.

Einwirkung von wässerigem Ammoniak bei einer Temperatur von 80—100° C.

Erhitzt man 10 g reinen Monobrombernsteinsäureester in einer ¾ mit 10 pCt. wässerigem Ammoniak gefüllten Druckflasche ca. eine Viertelstunde bei einer Wasserbad-Temperatur von 80—100° C., so kann man deutlich beobachten, wie sich der Inhalt allmählich schwach gelb färbt und weisse Flocken niederfallen, die aber beim weiteren Erwärmen und Umschütteln der Flasche wieder verschwinden. Nach mehrstündigem Erhitzen stellt das Reactionsgemisch eine dunkelbraune Flüssigkeit dar, aus der sich bei längerem Stehen (ca. 2 Monate) am Boden des Gefässes eine ganz kleine Menge von harten braungefärbten Krystallwarzen absetzen, die nach dem Abfiltriren mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden konnten, ohne dadurch ihre graue Farbe zu verlieren. Auch war ihre Menge so gering, dass von einer Analyse Abstand genommen werden musste. Wir konnten nur constatiren, dass Brom und Stickstoff in diesem Körper vorhanden war.

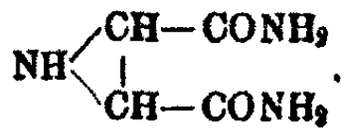
Das Hauptproduct der Reaction ist im Filtrat enthalten, es stellt nach dem Verdunsten eine dickflüssige, amorphe, harzartige

Masse dar, die wir auch, nur in kleinerer Quantität, bei allen Versuchen bei niederer Temperatur stets beobachten konnten, deren nähere Untersuchung aber wegen des vollständigen Mangels krystallisirbarer Verbindungen mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein wird.

Einwirkung von wässerigem und alkoholischem Ammoniak bei einer Temperatur von 110—150° C.

Unsere weiteren Versuche, Mono- und Dibrombernsteinsäureäthylester bald mit alkoholischem, bald mit wässerigem Ammoniak von 110° bis auf 150° steigend in geschlossenen Röhren zu erhitzen, gaben leider weiter keine günstigen Resultate. Es entstanden stets *tief braun gefärbte nach dem* Oeffnen der Röhren fluorescirende Flüssigkeiten, die beim Eindampfen als harzige Massen von braunem huminartigem, amorphem Aussehen zurückblieben.

Nur einmal beim Erhitzen eines Gemenges von alkoholischem Ammoniak und Dibrombernsteinsäureester auf 120—130° gelang es beim *Verdunsten des Reactionsgemisches durch* Ausziehen der braungefärbten Condensationsproducte mit Alkohol eine kleine Menge von Krystallen zu gewinnen, die trotz mehrmaligem Umkrystallisiren und Reinigen mit Thierkohle als gelblich gefärbte Blättchen erschienen, stickstoffhaltig und bromfrei waren. Der Schmelzpunkt lag bei 175—176°, die Analysen stimmten mit grosser Annäherung auf das Imidosuccindiamid von der Formel:



Analyse:

I. 0.1713 g Substanz gaben 0.2556 g Kohlensäure und 0.851 g Wasser,

II. 0.1422 g Substanz gaben 39.5 ccm Stickstoff bei 15° C. und 748 mm Druck.

Ber. für $C_4H_6N_2O_2$			Gefunden I.	II.	
C_4	48	37.21	38.03	—	pCt.
H_6	6	5.43	5.56	—	»
N_2	42	32.55	—	31.65	»
O_2	32	24.81	—	—	»

Das Product ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es ist sehr unbeständig und entwickelt schon in der Kälte, mit Alkalien zusammengebracht, Ammoniak. Löslich in Säuren.

Diese Versuche, die alle mit grossem Ammoniaküberschuss bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, bedürfen in vieler

Hinsicht besonders für die Producte aus dem Monobrombernsteinsäureester, einer weiteren Ergänzung unter Anwendung von reichlicherem Ausgangsmaterial.

Soviel lässt sich jedoch aus den bisher erhaltenen Resultaten schon entnehmen, dass die Einwirkung des Ammoniaks unter den verschiedenen Bedingungen des Versuchs eine wesentlich andere ist, und dass das Studium der hierbei zu erhaltenden Producte noch keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden darf.

Wir hoffen, in nächster Zeit weitere Resultate in dieser Richtung mittheilen zu können. Vorerst mögen hier noch einige Beobachtungen über die Einwirkung des Anilins auf Monobrombernsteinsäureäthylester angeschlossen werden.

Ueber die Einwirkung des Anilins auf Monobrombernsteinsäurediäthylester.

Nach den Untersuchungen von Kusserow [1]) reagiren zwei Moleküle Anilin mit einem Molekül Monobrombernsteinsäureester bei Wasserbad-Temperatur so auf einander ein, dass einerseits bromwasserstoffsaures Anilin, anderseits Anilidobernsteinsäureester entsteht, der bei weiterem Erhitzen mit mehr Anilin in das Anilidosuccindianilid

(Phenylasparagindianilid) $C_6H_5NHCH(CONHC_6H_5)CH_2.CONHC_6H_5$

übergeht, eine Verbindung, die schon früher von Piutti [2]) durch Erhitzen von Asparagin und Anilin am Rückflüsskühler erhalten wurde. Nebenbei bildet sich auch Phenylasparaginphenylimid (Phenylamidosuccinanil)

$$C_6H_5NHCH(CO)CH_2.CO\rangle NC_6H_5.$$

Aus dem Phenylasparagindianilid stellte er auch durch Kochen mit alkoholischem Kali die Anilidobernsteinsäure (Phenylasparaginsäure) dar.

Erhitzt man ein Molekül Monobrombernsteinsäureäthylester mit 4—5 Molekülen Anilin auf dem Oelbad am Rückflusskühler 3 bis 4 Stunden lang auf eine Temperatur von circa 140—160°, so zeigt sich während der ganzen Zeit eine ziemlich heftige Reaction. Nach dem Erkalten stellt der Inhalt eine gelbe erstarrte Krystallmasse dar, der durch Anreiben mit Aether und mehrmaliges Waschen mit diesem Lösungsmittel ein öliger Körper entzogen werden konnte, der nach

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 158.

[2]) Jahresberichte 1884, 1293, Anmerk.

dem Verdunsten des Aethers und nach dem Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung des Anilins aus dem schon von Kusserow näher untersuchten Monoanilidobernsteinsäureester oder Phenylasparaginester bestand, Es bildet nach der Destillation ein farbloses, unter gewöhnlichem Druck bei 213—214° siedendes Oel.

Das Hauptproduct der Reaction ist jedoch in dem in Aether unlöslichen Theil enthalten, es wurde mit schwach salzsäurehaltigem Wasser digerirt und dann mit kaltem Eisessig behandelt, wobei ein Theil in Lösung ging, der nach dem Verdunsten des Eisessigs aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde und dann den Schmelzpunkt 179—180° zeigte. Es ist nach seinen Eigenschaften das schon bekannte Anilidosuccindianilid (Phenylasparagindiphenylamid). — Der von dem Eisessig nicht gelöste Rückstand hat eine gelbe Farbe, ist in Alkohol viel schwieriger löslich, lässt sich jedoch aus sehr viel siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiren. Diese Verbindung ist bis jetzt unter den Producten der Einwirkung des Anilins auf Monobrombernsteinsäureester noch nicht beobachtet worden. Die neue Verbindung schmilzt constant unter Braunfärbung und Zersetzung bei 144° C. Die damit ausgeführten Analysen führen zu der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}N_2O_3$, d. h. zu der des Monoanilidosuccinphenylaminsäureesters.

I. 0.302 g Subst. gaben 0.769 g Kohlensäure und 0.181 g Wasser.
II. 0.4181 g » » 1.072 g » » 0.240 g »
III. 0.1462 g » » 12.6 ccm Stickstoff bei 22° C. und 751 mm Dr.
IV. 0.1560 g » » 13.5 » » » 24° C. » 745 » »

	Ber. für $C_{18}H_{21}N_2O_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_{18}	216	69.29	69.45	69.36	—	—	pCt.
H_{21}	21	6.70	6.90	6.87	—	—	»
N_2	28	9.23	—	—	9.64	9.57	»
O_3	48	14.78	—	—	—	—	»
	313	100.00					

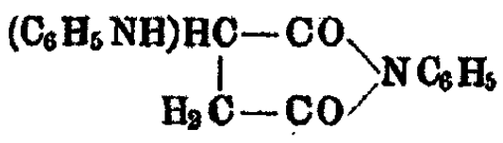
Der Monoanilidosuccinanilsäureester

$$(C_6H_5NH)HC-CONHC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

Diese Eigenschaften, die Analysen und der Umstand, dass die reine Verbindung beim weiteren Erhitzen mit einem Molekül Anilin am Steigerohr auf 150° nach kurzer Zeit und leicht in Anilidosuccindianilid übergeht, bestätigen, dass wir es wirklich mit einem Ester der Phenylasparaginphenylaminsäure zu thun haben. Und das gelbe Aussehen der Verbindung lässt uns vermuthen, dass das bei der Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäureester entstandene ähnlich gelbgefärbte Product ein analog gebildeter Dianilidosuccinphenylaminsäureester ist.

Unter den oben geschilderten Bedingungen wird diese Verbindung nur als untergeordnetes Nebenproduct, als Hauptproduct dagegen das Dianilid erhalten.

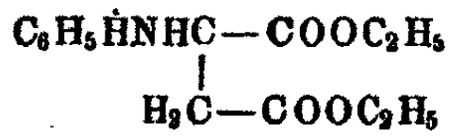
Wenn man jedoch die Menge des Anilins vermindert, so dass auf ein Molekül Monobrombernsteinsäureester nur etwa 3 Moleküle Anilin kommen, auch die Temperatur durch Erwärmen in einem Kochsalzbade niedriger hält, so wird eine bedeutend grössere Ausbeute an diesem Phenylaminsäureester erzielt. In diesem Falle war im ätherischen Filtrate als Begleiter des Phenylasparaginsäureesters noch eine weitere Verbindung, das Anilidosuccinanil



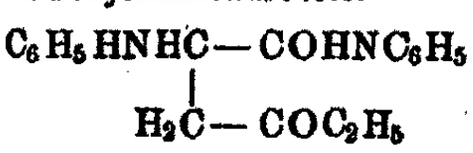
vom Schmelzpunkt 210—211° nachzuweisen, welcher schon auf die verschiedenartigste Weise: durch Destillation des sauren äpfelsauren Anilins, des Maleïnsäureanhydrids mit Anilin, durch Erhitzen von Asparagin und Anilin, von Maleïnanil und Anilin, beim Kochen einer Maleïnsäure- oder Monobrombernsteinsäure-Lösung mit Anilin erhalten worden und dessen Constitution von Anschütz und Wirtz genauer festgestellt wurde.

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass die Menge des Anils stets in dem Maasse zunimmt, je längere Zeit die Einwirkung dauert.

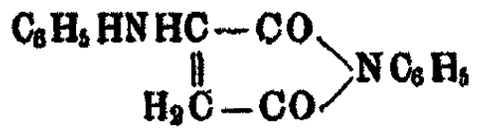
Die Reaction des Anilins auf den Monobrombernsteinsäureester verläuft somit in dem Sinne, dass zuerst Brom heraus- und der Rest NHC_6H_5 dafür eintritt, den Phenylasparaginsäureester



bildend; bei mehr Anilin wird je nach der Temperatur und der Menge zunächst die eine Estergruppe angegriffen und in ein Anilid verwandelt, so dass ein Phenylaminsäureester



entsteht. Neben dieser Verbindung kann bei längerer Einwirkung Anilidosuccinanil



auftreten.

Bei noch grösserem Ueberschuss von Anilin und gesteigerter Temperatur wird als Hauptproduct das Dianilid der Anilidobernsteinsäure sich bilden.

Ueber die Einwirkung der beiden Naphtylamine, sowie des Phenylhydrazins auf Monobrombernsteinsäureester werden wir in Bälde weitere Mittheilungen machen.

Stuttgart, im Februar 1892.

Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

---

97. C. Graebe und E. Gfeller: Ueber Oxydation des Acenaphtens.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Anschliessend an frühere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium haben wir die Oxydation des Acenaphtens von neuem studirt. Unsere Versuche betreffen erstens die Gewinnung von Naphtalsäure und zweitens die Charakterisirung der bei der Bildung dieser Säure auftretenden Nebenproducte. In reinem Zustand haben wir bisher das Acenaphtenchinon, ein Diketon, $C_{24}H_{12}O_2$ und Acenaphtylen erhalten. Letzteres aber nur bei einigen wenigen Versuchen und in sehr geringer Menge.

Aus dem Verhalten des Acenaphtenchinons gegen Kalihydrat glauben wir die theoretisch nicht unwichtige Ansicht herleiten zu dürfen, dass ein und dasselbe Kohlenstoffatom nicht die beiden in Peri-Stellung befindlichen Wasserstoffatome des Naphtalins ersetzen kann.

Darstellung der Naphtalsäure.

Die Methode von Graebe und Veillon[1]), Oxydation des Acenaphtens mittelst Kaliumbichromat und Eisessig, ist von Herrn Dr. Anselm genauer ausgearbeitet worden und ist es ihm gelungen bei-

[1]) Diese Berichte XX, 659.

nahe quantitative Ausbeuten zu erhalten. Die wesentlichen Bedingungen sind die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur einzuleiten und dann beim Siedepunkt der Essigsäure zu vollenden. Ferner ist erforderlich, ein sehr fein pulverisirtes Kaliumbichromat zu benutzen. Nach Anselm verfährt man folgendermaassen: 100 g Acenaphten, 600 g Kaliumbichromat und 1200 ccm Eisessig werden zuerst während 5 Stunden auf dem Wasserbad auf ungefähr 80° erwärmt und dann mit Rückflusskühler 25 Stunden lang bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt. Der Kolbeninhalt wird dann in heisses Wasser gegossen und soviel Schwefelsäure zugegeben, bis eine schwer lösliche, das Filtriren verhindernde Chromverbindung in Lösung gegangen ist. Der abfiltrirte Niederschlag wird kochend in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit etwas Thierkohle erwärmt und dann gefällt. Es werden so 125 g Säure erhalten, während der Theorie 140 g entsprechen. Gewöhnlich wurde die Säure noch durch Krystallisation aus heisser concentrirter Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) gereinigt, wobei man sie farblos und als Anhydrid erhält.

Bei Anwendung geringerer Mengen von Acenaphten gelang die Oxydation in etwas kürzerer Zeit. Es wurde wie oben verfahren, aber nur 15—18 Stunden im Oelbade erhitzt und fast theoretische Ausbeuten erhalten; aus 25 g Acenaphten 30—31 g Naphtalsäureanhydrid statt 32 g.

Wir haben nun gefunden, dass die Oxydation sich viel schneller vollenden lässt, und man direct ein reineres Product erhält, wenn man das Kaliumbichromat durch Natriumbichromat ersetzt. Die Ausbeuten sind nur wenig geringer; 28—29 g Anhydrid aus 25 g Kohlenwasserstoff. Es ist aber erforderlich anfangs sehr vorsichtig zu arbeiten, da sonst die Oxydation zu heftig wird. 25 g Acenaphten werden in 300 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst; man lässt die Flüssigkeit bis auf 80° abkühlen und fügt nun anfangs sehr allmählich unter Rühren oder Schütteln 170—175 g grob gepulvertes Natriumbichromat hinzu und zwar mit der Vorsicht, dass die Temperatur nur bis 85° steigt. Lässt die Reaction nach, so giebt man das Bichromat schneller hinzu und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbad. Bei obigen Mengen ist diese Operation ungefähr in einer Stunde vollendet. Wenn man gut auf die Temperatur achtet, so kann der Ballon bis zur Hälfte und selbst zwei Drittel gefüllt sein. Man erwärmt dann mit aufsteigendem Kühler noch während zwei Stunden im Oelbade bis zum Sieden der Essigsäure. Eine Kugelröhre mit Luftkühlung genügt hierzu. Man giesst dann den Kolbeninhalt in warmes Wasser und saugt den körnigen Niederschlag vor der Pumpe ab. Zusatz von Schwefelsäure ist nicht nöthig. Man erwärmt mit etwa 400 ccm Natronlauge von 5 pCt. Gehalt, bis sich alles Anhydrid gelöst hat. Es ist nöthig noch etwas Wasser zuzugeben, da das Natronsalz in über-

schüssiger Natronlauge schwer löslich ist. Sollte noch eine merkliche Menge in verdünnter Natronlauge unlöslicher Substanz zurückbleiben, so kann man dieselbe nach dem Trocknen mit 2 Theilen Natriumbichromat und 4—5 Theilen Eisessig rasch im Oelbad zu Naphtalanhydrid oxydiren. Ist die Operation gut gelungen, so ist die erhaltene Säure nur wenig gefärbt und zeigt fast den richtigen Schmelzpunkt (reines Naphtalsäureanhydrid schmilzt bei 274° cor.) Will man die Säure ganz farblos haben, so ist es am besten, sie mit Natriumbichromat und Eisessig nochmals während einiger Stunden bis zum Sieden der letzteren zu erhitzen. Es genügt für 1 Theil Säure oder Anhydrid 1 Theil Natriumbichromat und 2—3 Theile Eisessig anzuwenden. Naphtalsäureanhydrid kann stundenlang mit Bichromat und Eisessig bis 120° erwärmt werden, ohne dass eine merkliche Oxydation eintritt.

Bei Verarbeitung grösserer Mengen Acenaphtens ist es vielleicht bequemer anfangs an Stelle von Natriumbichromat sehr fein gepulvertes Kaliumbichromat oder die entsprechende Menge Natriumchromat zu benutzen. Es ist dann das Eintreten einer zu starken Reaction weniger zu befürchten. Bei Versuchen im Kleinen, bei denen wir ein Drittel oder ein Viertel des Natriumbichromats in der angegebenen Weise ersetzten, ergab sich aber kein Vortheil. Bei der theilweisen Anwendung von Kaliumbichromat hatte sich wie bei Kaliumbichromat allein eine unlösliche Chromverbindung ausgeschieden und musste Schwefelsäure zugefügt werden.

Acenaphtenchinon.



Verhältnissmässig reichlicher als bei den Oxydationsversuchen mit Kaliumbichromat haben wir das Acenaphtenchinon bei Anwendung von Natriumbichromat oder Natriumchromat erhalten. Doch trat es bei all' unseren bisherigen Versuchen immer nur in geringer Menge neben der Naphtalsäure und dem Keton, $C_{24}H_{12}O_{21}$, auf. Am reichlichsten und zwar bis 15 pCt. vom angewandten Acenaphten wurde es beim Oxydiren des Kohlenwasserstoffs bei möglichst niedriger Temperatur und während kurzer Zeit erhalten. Da wir unsere Versuche fortsetzen, so werden wir später auf die Gewinnungsweise zurückkommen.

Das roth gefärbte, aus Acenaphten erhaltene Oxydationsproduct wurde auf dem Wasserbad längere Zeit mit 5 procentiger Natronlauge erwärmt, um das Naphtalsäureanhydrid zu lösen. Aus dem Rückstand

hatten wir das Chinon anfangs durch Krystallisation aus Benzol isolirt und so in Form röthlichgelber Nadeln erhalten. Später zogen wir es vor das Acenaphtenchinon durch Erwärmen mit einer Natriumbisulfitlösung zu extrahiren. Aus dem wässerigen Filtrat wird es dann durch Säuren sofort rein gelb gefärbt ausgeschieden. Die Analysen beider Producte gaben Zahlen, welche genau der Formel, $C_{12}H_6O_2$, entsprechen.

Dasselbe krystallisirt und sublimirt in schön gelben Nadeln, die bei 261° schmelzen. Es ist in Benzol und Eisessig löslich. Mit Natriumbisulfit bildet es eine in kaltem Wasser ziemlich schwer und in heissem Wasser reichlich lösliche Verbindung. Beim Kochen im Wasser, welches kein Bisulfit im Ueberschuss enthält, wird diese zersetzt.

Acenaphtenchinon lässt sich durch Erwärmen mit Eisessig und Kalium- oder Natriumbichromat quantitativ in Naphtalsäure verwandeln. Schweflige Säure wirkt nur schwierig auf dasselbe ein; leichter erfolgt die Reduction durch Zinkstaub und Essigsäure.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Acenaphtenchinons gegen Alkalien. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge (etwa 30 pCt.) wird es gelöst und Mineralsäuren fällen eine Säure, welche der Formel, $C_{12}H_8O_3$, entsprechend zusammengesetzt ist. Sie schmilzt bei 172°, löst sich in der Kälte leicht in Carbonaten und auch noch nach dem Erhitzen bis zum Schmelzen, wodurch sie sich von Naphtalsäure unterscheidet. Aus Alkohol krystallisirt sie in Nädelchen. Der Zusammensetzung der Salze nach ist sie eine einbasische Säure.

Auf Grund der Bildung könnte man vermuthen, dass sie eine ähnliche Constitution besitze, wie die Benzilsäure oder die aus Phenanthrenchinon erhaltene Diphenylenglycolsäure und als Naphtylenglycolsäure,

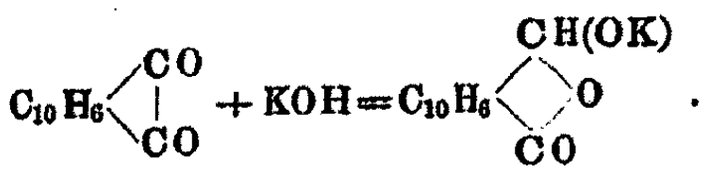
$$C_{10}H_6 = C<^{OH}_{CO_2H},$$

aufzufassen sei. Wie aus dem Verhalten hervorgeht ist dies aber nicht der Fall. Durch Oxydation wird sie leicht und glatt in Naphtalsäure verwandelt und zwar durch Permanganat schon in der Kälte und durch Salpetersäure beim Erwärmen. Ferner liefert sie, wie die Phtalaldehydsäure, charakteristische Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Sie ist daher wahrscheinlich Naphtalaldehydsäure oder Oxynaphtalid:

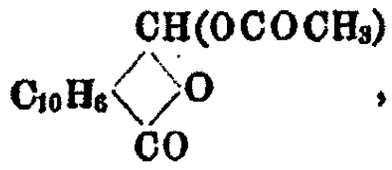
$$C_{10}H_6<^{COH}_{CO_2H} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6<^{CH(OH)}_{CO}>O .$$

In freiem Zustand kommt ihr wohl letztere Formel zu, da sie mit Fuchsin-Schwefligersäure keine Aldehydreaction liefert. Die Bildung des Kalisalzes würde einer der folgenden Gleichung entsprechen:





Durch Essigsäureanhydrid wird diese neue Säure, wie Phtalaldehydsäure, beim Erhitzen auf 180° in ein Acetylderivat,



übergeführt. In einer ausführlichen Abhandlung sollen diese Derivate genau beschrieben werden.

Die Frage, warum Acenaphtenchinon sich gegen Kalihydrat in anderer Weise verhält wie Benzil, Phenanthrenchinon und die Benzilcarbonsäuren ist unserer Ansicht nach durch die räumliche Lagerung der Atome im Naphtalin zu erklären. Veranschaulicht man sich mit Hülfe des Tetraëderschemas für die Kohlenstoffatome die Configuration des Naphtalins und die des Diphenyls, so ergiebt sich, dass in letzterem die den beiden Wasserstoffatomen in Orthostellung entsprechenden Tetraëderecken nahe genug liegen, um eine Substitution dieser Wasserstoffe durch dasselbe Kohlenstoffatom zu ermöglichen, wie es beim Fluoren und Diphenylenketon der Fall ist. Im Naphtalin dagegen befinden sich die Wasserstoffatome 1 und 8 in viel grösserer Entfernung und ist es daher nicht möglich, dass ein Methylen oder ein Carbonyl diese beiden Wasserstoffe ersetzen kann. Unserer Auffassung nach kann daher ein Naphtylenketon,



nicht existiren. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht das von uns beobachtete Verhalten des Acenaphtenchinons. Gegen dieselbe könnte eine Beobachtung von Anselm angeführt werden, welche noch nicht

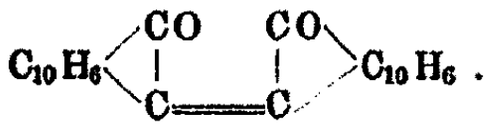
genauer publicirt ist. Als Hauptproduct beim Erhitzen der Hydronaphtalsäure [1]) erhielt derselbe entsprechend folgender Gleichung:

$$C_{10}H_8(CO_2H)_2 = CO_2 + H_2O + C_{11}H_8O,$$

einen Körper, der als ein Wasserstoffadditionsproduct obigen Naphtylenketons angesehen werden könnte. Da es Anselm nicht gelang, mit Hülfe von Dampfdichtebestimmungen die Moleculargrösse zu bestimmen, so haben wir die Raoult'sche Methode dazu benutzt. Phenol diente als Lösungsmittel und es zeigte sich, dass die Formel zu verdoppeln ist. Die Constitution dieser Verbindung, $C_{22}H_{16}O_2$, bleibt noch zu ermitteln.

Diketon, $C_{24}H_{12}O_2$.

Neben der Naphtalsäure und dem Acenaphtenchinon entsteht bei unvollständiger Oxydation des Acenaphtens noch ein rother Körper, aus dem wir ein Diketon, welches obiger Formel entsprechend zusammengesetzt ist, isolirt haben. Der nach dem Behandeln mit Natronlauge und dann mit Bisulfit bleibende Rückstand wurde in Chloroform gelöst und so orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 294° erhalten. Beim Sublimiren entstehen dem Alizarin ähnliche Nadeln. Dieser Körper ist in Benzol und Eisessig sehr wenig, reichlicher in Chloroform löslich. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Derivat, $(C_{24}H_{12}O)N-NH.C_6H_5$. In Chloroform gelöst wird er durch Brom in ein Additionsproduct, $C_{24}H_{12}O_2,Br_2$, verwandelt. Beim Oxydiren mit einem Bichromat und Eisessig wird Naphtalsäure gebildet. Diesem Verhalten entspricht folgende Constitutionsformel:



Wir hoffen sie durch eine weitere Untersuchung noch bestimmter beweisen zu können.

Genf. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 859.

98. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Guanidin im Pflanzenorganismus.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Vor einem Jahre habe ich in diesen Berichten [1]) darauf hingewiesen, dass die Untersuchung der organischen Basen, welche in Keimpflanzen neben Asparagin, Glutamin und anderen Eiweisszersetzungsproducten sich vorfinden, ein erhöhtes Interesse darbietet, seit E. Drechsel[2]) unter den bei Spaltung der Eiweissstoffe mittelst Salzsäure entstehenden Producten basische Kohlenstoffverbindungen, nämlich das Lysatin und das Lysin, aufgefunden hat. Ich vermochte zu zeigen, dass eine in etiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen von mir entdeckte stickstoffreiche Base, das Arginin, als ein während des Keimungsvorganges auf Kosten von Eiweissstoffen entstehendes Product zu betrachten ist und dass dasselbe gleich dem Lysatin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff liefert.[3]) Es erschien nun wünschenswerth, noch einige andere Keimpflanzen auf das Vorhandensein von Arginin zu prüfen. Versuche, welche ich zu diesem Zweck mit den etiolirten Keimlingen der Wicke (Vicia sativa) anstellte, führten zu dem unerwarteten Resultat, dass in diesen Keimlingen Guanidin sich vorfindet.

Der Nachweis dieses Körpers gelang in folgender Weise: Wickenkeimlinge, welche drei Wochen lang im Dunkeln vegetirt hatten, wurden getrocknet, sodann fein zerrieben und in der Wärme mit 92procentigem Weingeist extrahirt. Der durch Filtration vom Ungelösten getrennte Extract wurde der Destillation unterworfen, der dabei verbliebene Rückstand mit Wasser behandelt, die trübe Flüssigkeit mit etwas Gerbsäure, sodann mit Bleiessig versetzt und nun auf's Filter gebracht. Aus der vom Bleiniederschlag abgelaufenen Flüssigkeit fällte ich durch Schwefelsäure das Blei aus und fügte sodann eine wässrige Phosphorwolframsäure-Lösung hinzu. Es entstand ein starker Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, zwischen Fliesspapier stark abgepresst und sodann durch Behandlung mit kalter Kalkmilch zerlegt wurde.[4]) Die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte alkalische Lösung wurde, nachdem Kohlensäure eingeleitet und der durch letztere hervorgebrachte

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1098.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3098, sowie Archiv für Anatomie und Physiologie 1891, physiologische Abtheilung S. 248.

[3]) Diese Berichte XXIV, 1098 und 2701. Die Untersuchung über die Spaltung des Arginins habe ich in Verbindung mit A. Likiernik ausgeführt.

[4]) Es wurde ein wenig Barythydrat zugesetzt, um die vorhandene Schwefelsäure in eine völlig unlösliche Verbindung überzuführen.

Niederschlag durch Filtration beseitigt worden war, mit Salpetersäure möglichst genau neutralisirt und sodann im Wasserbade bei gelinder Wärme zu dünnem Syrup eingedunstet. Aus letzterem schieden sich nach einiger Zeit blättrige Krystalle aus. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, zur Reinigung zunächst in heissem 95procentigem Weingeist gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Eindunsten wieder gewonnen und sodann aus Wasser umkrystallisirt.

Das so gewonnene Product, welches sich als ein salpetersaures Salz erwies, zeigte folgendes Verhalten: Beim Erhitzen im Glasröhrchen zersetzte es sich in ziemlich heftiger Reaction ohne Kohleabscheidung unter Entwicklung von stark ammoniakalischen Dämpfen; beim Erhitzen mit Kupferoxyd lieferte es Kohlensäure. In kaltem Wasser war es ziemlich schwer löslich; die neutral reagirende Lösung gab folgende Reactionen: Mit Phosphorwolframsäure gab sie einen weissen feinpulverigen Niederschlag. Durch Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilber-Jodkalium wurde nichts gefällt.[1]) Eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Jodquecksilber-Jodkalium (das sog. Nessler'sche Reagens) erzeugte einen starken weissen Niederschlag. Auf Zusatz von Oxalsäure schieden sich nach kurzer Zeit kleine farblose Krystalle, auf Zusatz von Goldchlorid tiefgelbe kleine Nadeln aus. Pikrinsäure brachte eine gelbe krystallinische Fällung hervor.

Genau das gleiche Verhalten zeigt salpetersaures Guanidin (in Betreff der Reaction mit Nessler'schen Reagens vgl. man die nachfolgende Mittheilung).

Durch Natriumhypobromit wurde das in oben beschriebener Weise aus den Wickenkeimlingen erhaltene Salz unter Gasentwicklung zersetzt. Ich bestimmte die Gasmenge im Azotometer[2]) und erhielt dabei folgendes Resultat:

0.100 g Substanz gaben 18.8 ccm Gas bei 731 mm Quecksilberdruck und 15° C.

Aus 0.100 g reinem salpetersaurem Guanidin erhielt ich unter den gleichen Versuchsbedingungen in zwei Bestimmungen 18.8 und 19.0 ccm Gas, im Mittel also 18,9 ccm. Die Uebereinstimmung war also eine fast vollständige.[3])

---

[1]) Beim Verdunsten der mit Phosphormolybdänsäure versetzten Lösung schied sich aber eine schwer lösliche Verbindung aus.

[2]) Ich benutzte die von P. Wagner (Zeitschrift f. analytische Chemie, 13, 383) beschriebene Modification des Azotometers. Auch die für den Versuch verwendete bromirte Natronlauge war nach Angabe des Genannten hergestellt.

[3]) Bringt man an obigen Zahlen auf Grund der Dietrich'schen Tabelle eine Correction für die von der bromirten Natronlauge absorbirte Stickstoffmenge an, so ergiebt sich, dass 0.100 g salpetersaures Guanidin im Mittel

Einen Theil des Nitrats verwandelte ich nun in das Carbonat, indem ich die wässrige Lösung des ersteren mit Phosphorwolframsäure versetzte, den dabei erhaltenen Niederschlag (nach dem Abfiltriren und Auswaschen) durch Kalkmilch zerlegte und die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade eindunstete, nachdem sie zuvor mit Kohlensäure gesättigt und hierauf noch einmal filtrirt worden war. Das so erhaltene Carbonat krystallisirte leicht und war unlöslich in Weingeist. Mit demselben wurden noch zwei Guanidin-Reactionen angestellt. Die eine Reaction beruht auf der von E. Baumann[1]) entdeckten Synthese von Guanylharnstoff (Dicyandiamidin) aus Guanidincarbonat und Harnstoff und besteht darin, dass man ein Gemenge dieser Substanzen eine Zeit lang vorsichtig erhitzt, die Schmelze sodann in Wasser löst und dieser Lösung zuerst Natronlauge, hierauf eine geringe Menge von Kupfersulfat zusetzt; es entsteht dann ein rosenrother Niederschlag. Die zweite Reaction ist von E. Bamberger[2]) angegeben und beruht auf dem Verhalten des cyanursauren Guanidins. Man setzt einer kochenden Cyanursäure-Lösung Guanidincarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung zu. Bald nach dem Erkalten scheiden sich dann lange feine Nadeln des cyanursauren Salzes aus. Das von mir dargestellte Carbonat gab beide Reactionen.

Schliesslich wurde noch das Chloraurat der Base, dargestellt durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Nitrats mit Goldchlorid, der Analyse unterworfen. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

a) 0.2405 g Substanz (bei 95° getrocknet) gaben 0.1180 g Gold und 0.344 g Chlorsilber.[3])

b) 0.3220 g Substanz gaben 0.159 g Gold.

c) 0.3350 g Substanz gaben nach der Methode von Kjeldahl 0.03367 g Stickstoff.

19.41 ccm Stickstoff bei 731 mm Quecksilberdruck und 15° C. = 0.0219 g Stickstoff geliefert hat. Dies entspricht der Annahme, dass $^2/_3$ des im Guanidin enthaltenen Stickstoffs durch Natriumhypobromit in Freiheit gesetzt werden. Zu dem gleichen Resultat ist F. Emich (Monatshefte für Chemie, 12, 23) gelangt.

[1]) Diese Berichte VII, 446; vgl. auch die in der folgenden Anmerkung citirte Abhandlung.

[2]) Diese Berichte XX, 68.

[3]) Bei Ausführung dieser Bestimmungen wurde aus der Lösung des Golddoppelsalzes in heissem Wasser das Gold durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelgold befreite ich durch Eintröpfeln von Kupfersulfatlösung vom Schwefelwasserstoff, filtrirte und fällte sodann mit Silbernitrat.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des salzsauren Guanidin-Goldchlorids = $CH_5N_3 . HCl . AuCl_3$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet	Gefunden I	II	III	
C	3.01	—	—	—	pCt.
H	1.50	—	—	—	»
N	10.53	—	—	10.05	»
Au	49.37	49.06	49.38	—	»
Cl	35.59	35.38	—	—	»

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass die aus den Wickenkeimlingen abgeschiedene Base Guanidin ist. Das Vorkommen dieser dem Harnstoff sehr nahestehenden Stickstoffverbindung in einer Pflanze ist aber eine Thatsache, welche wohl Interesse beanspruchen kann.

Ich vermochte das Guanidin aus mehreren Vegetationen von Wickenkeimlingen, welche nacheinander zur Untersuchung gelangten, zu isoliren. Die Ausbeute war nur gering; um ein Gramm salpetersaures Guanidin zu erhalten, musste ich ungefähr 3 Kilogramm trockner Wickenkeimlinge verarbeiten.

Ueber die Entstehungsweise des Guanidins in den Keimlingen lässt sich zur Zeit etwas Bestimmtes nicht aussagen; doch sei hier daran erinnert, dass diese Base nach F. Lossen[1]) bei der Oxydation von Eiweissstoffen in geringer Menge sich bildet.

Aus ungekeimtem Wickensamen konnte ich kein Guanidin abscheiden.

99. E. Schulze: Zum Nachweis des Guanidins.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Zur Identificirung des aus den Wickenkeimlingen abgeschiedenen Guanidins (vergl. die vorhergehende Mittheilung) habe ich u. A. eine Reaction dieser Base benutzt, welche bisher noch nicht bekannt gewesen zu sein scheint, nämlich die Fällung, welche das Nessler'sche Reagens in Guanidin-Lösungen hervorbringt. Da diese Reaction sich neben den schon länger bekannten Hülfsmitteln mit Vortheil zum Nachweise des Guanidins verwenden lässt, so sei es mir gestattet über dieselbe hier noch einige Angaben zu machen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 201, 366.

Alle von mir darauf geprüften Guanidinsalze (salpetersaures, schwefelsaures, salzsaures und kohlensaures Guanidin) gaben diese Reaction. Die durch das Reagens hervorgebrachte Fällung ist weiss oder schwach gelblich; anfangs ist sie flockig und voluminös; nach einiger Zeit aber wird sie dicht. Von der Fällung, welche das gleiche Reagens in Ammoniaklösungen hervorbringt, ist sie durch ihre Farbe leicht zu unterscheiden.

Die Empfindlichkeit der Reaction ist sehr gross. Eine 0.05procentige wässerige Lösung von salpetersaurem Guanidin gab mit dem Reagens noch einen ziemlich starken Niederschlag, eine 0.01procentige Lösung des gleichen Salzes noch eine Trübung.

Ueber die chemische Zusammensetzung des bei dieser Reaction in den Guanidin-Lösungen entstehenden Niederschlags und über das weitere chemische Verhalten desselben ist eine Untersuchung im Gange.

Erwähnt sei noch, dass auch das Arginin, eine im Uebrigen vom Guanidin sehr leicht zu unterscheidende Base, mit dem Nessler'schen Reagens einen weissen Niederschlag giebt.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums

---

100. Eug. Lellmann und B. Arnold: Ueber eine Substanz, die einen achtzehngliederigen Ring enthält und dem Gesetz von der Gefrierpunktserniedrigung nicht folgt.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 24. Februar.)

Kürzlich haben wir in einer vorläufigen Mittheilung [1]), die durch eine Arbeit des Herrn Täuber veranlasst war, berichtet, dass wir durch Reduction des *o*-Dinitrodibenzylamins in alkalischer Lösung einen Körper von der empirischen Formel $C_{14}H_{13}N_3$ und dem Schmelzpunkte 231° gewonnen hatten. Wir schrieben dieser Substanz die der Formel $C_{14}H_{13}N_3$ entsprechende Moleculargrösse und die Constitution:

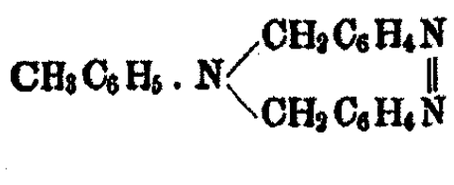


zu, doch wurde gleich bemerkt, dass der Versuch, das Moleculargewicht

[1]) Diese Berichte XXIV, 3557.

der Verbindung in Eisessig nach dem kryoskopischen Verfahren zu bestimmen, zu schwankenden Resultaten geführt hatte.

Zu der Annahme dieses Moleculargewichts lag damals insofern eine Berechtigung vor, als das *o*-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin, wie Herr N. B. Mayer im hiesigen Institute nachgewiesen hatte, bei der Reduction in alkalischer Lösung einen Azokörper von folgender Constitution und Moleculargrösse:



ergeben hatte.

Die nähere Beschäftigung mit der obigen Substanz hat indessen ergeben, dass diese Annahme nicht zutrifft.

Zunächst ist bemerkenswerth, dass alle Versuche, die Moleculargrösse der Verbindung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen zu bestimmen, bei der Verwendung von Phenol und Naphtalin ebenso scheiterten wie beim Eisessig.

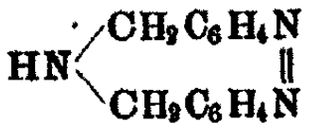
Im Eisessig wurde die Depression bei den Wiederholungen des Versuches immer grösser, sodass die erhaltenen Moleculargrössen von 355 bis 217 abnehmen. Allerdings ist bei diesem Lösungsmittel eine chemische Einwirkung auf die gelöste Substanz möglich, ein Umstand, der beim Phenol und Naphtalin ausgeschlossen erscheint. Im Phenol erhielten wir bei einer Serie von Beobachtungen die Moleculargrössen 302, 263, 207, 186; während sich im Naphtalin eine steigende Reihe ergab: 438, 480, 489, 672.

Für die obenangegebene Formel berechnet sich 223. Alle diese Anomalien fanden sich bei dem von Herrn Mayer dargestellten Körper nicht.

Unter diesen Umständen griffen wir zur Siedemethode und erhielten unter Benutzung des Beckmann'schen Apparates und des Phenols als Lösungsmittel das constant bleibende Moleculargewicht 437. Hieraus ergiebt sich, dass die Formel des bei 231° schmelzenden Körpers verdoppelt werden muss, sodass sein Moleculargewicht 446 beträgt.

Für diese Verdoppelung spricht noch ein weiterer Umstand.

Die von Herrn Mayer dargestellte Substanz schmilzt bei 211°; würde man nun unserem Körper die Formel:



zuschreiben, so würde folgen, dass durch Eintritt des Tolylrestes für Wasserstoff der Schmelzpunkt gefallen wäre, und das ist eine unwahrscheinliche Annahme.

Somit muss die Constitution des bei 231° schmelzenden Körpers sein:

$$HN<\begin{matrix}CH_2C_6H_4N{=}NC_6H_4CH_2\\ CH_2C_6H_4N{=}NC_6H_4CH_2\end{matrix}>NH.$$

Die Verbindung enthält also den 18gliedrigen, aus 12 Kohlenstoff- und 6 Stickstoffatomen bestehenden Ring:

$$N<\begin{matrix}C-C-C-N{=}N-C-C-C\\ C-C-C-N{=}N-C-C-C\end{matrix}>N$$

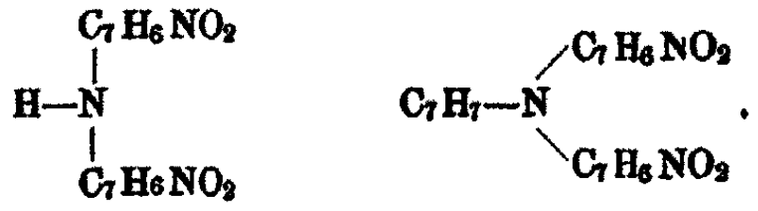
und wahrscheinlich ist in diesem aussergewöhnlichen Gebilde der Grund zu suchen, dass der Körper dem Gesetz von der Moleculardepression nicht gehorcht. Ist der Ring nur halb so gross, so findet keine Abweichung von diesem Gesetz statt.

Die Verbindung wollen wir

Di-[*o*-Azodibenzylamin]

nennen.

Der Umstand, dass in einem Falle die Azogruppe intramolecular entsteht, während im anderen zwei Moleküle des Nitrokörpers in Reaction treten, lässt sich wohl am einfachsten durch die Annahme erklären, dass in den beiden Dinitrokörpern die Nitrogruppen einander näher oder entfernter sind. Dieses könnte so zu Stande kommen, dass im *o*-Dinitrodibenzylamin die beiden Nitrobenzylreste in Folge des durch das am Stickstoff haftende Wasserstoffatom nur wenig beschränkten Raumes möglichst weit von einander entfernt stehen, während der einen grösseren Raum einnehmende Tolylrest die beiden Nitrobenzylgruppen zwingt, sich einander mehr zu nähern, also vielleicht folgendermaassen:



Bemerkt sei noch, dass auch bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoholischer Lösung das *o*-Dinitrodibenzylamin denselben Körper liefert.

Es sollen noch mehrere Alkylderivate des *o*-Dinitrodibenzylamins in derselben Weise untersucht werden.

101. F. Mylius und F. Foerster: Ueber die Herstellung und Beurtheilung von reinem Platin.

[Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. Februar von F. Mylius.)

A. Einleitung.

Die Kunst der Reinigung von Metallen setzt eine genaue Kenntniss der analytischen Methoden voraus, durch welche die möglichen Verunreinigungen erkannt werden können. In dem Maasse, als die Hülfsmittel der Analyse vollkommener werden, wird man bestrebt sein, die Elemente in immer höhere Grade der Reinheit überzuführen. Ob man jemals im Stande ist, eine Substanz in absoluter Reinheit darzustellen, bleibt ungewiss, da man für die Reinheit eines Stoffes kein directes Merkmal hat.

Unsere im Folgenden zu beschreibende Arbeit über das Platin ist angeregt worden durch die Versuche der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über die Violle'sche Lichteinheit, zu welchen grössere Mengen von gereinigtem Platin Verwendung fanden.

Von der Herstellung bestimmter Platinverbindungen im Zustande der Reinheit ist in der letzten Zeit öfters die Rede gewesen, namentlich bei der Beschreibung der Atomgewichtsbestimmungen des Platins durch Seubert[1]), Halberstadt[2]) und Dittmar und M'Arthur[3]). Die Trennung der Platinmetalle von einander gilt bei den Chemikern mit Recht für schwierig, insbesondere geht aus den umfangreichen Arbeiten von Th. Wilm[4]) hervor, dass die bisher gebräuchlichen Fällungsmethoden bei der Analyse der Platinerze für scharfe Trennungen häufig unzureichend sind, weil die Salze der Platinmetalle mehr wie andere Metallverbindungen die Eigenschaft haben, anwesende fremde Metallsalze mit sich niederzuschlagen.

Die genauesten Methoden zur Scheidung der Platinmetalle verdanken wir den langjährigen Untersuchungen von Sainte-Claire Deville und Debray. Als man es unternahm, die neuen Normale für das Meter und das Kilogramm herzustellen, erhielt die Frage nach der Analyse der Platinlegirungen eine besondere Bedeutung. Stas unterzog im Auftrage des internationalen Comités für Maasse und Gewichte die Methoden der französchen Chemiker einer sorgfältigen Revision; nachdem die Zuverlässigkeit dieser Methoden erkannt war, benutzte sie

---

[1]) Seuberrt, Ann. Chem. Pharm. 207, 1 u. diese Berichte XIV, 865.
[2]) Halberstadt, Diese Berichte XVII, 2962.
[3]) Dittmar und M'Arthur, diese Berichte XXI, 412 Ref.
[4]) Th. Wilm, diese Berichte XVIII, 2536.

Stas in Gemeinschaft mit Deville bei den umfangreichen Untersuchungen, welche der Herstellung der Prototype vorausgingen. Eine genaue Beschreibung der Methoden sowie Mittheilungen über die mit bewunderungswürdiger Schärfe ausgeführten Analysen finden sich in den Sitzungsberichten des genannten Comités [1]). In neuerer Zeit hat Tornöe [2]) nach diesen Methoden die Legirung der Normalmeter und Normalkilogramme analysirt.

Bei unseren Versuchen über die Analysen platinreicher Legirungen haben wir ausschliesslich diese allein zuverlässigen Methoden benutzt. Da wir später darauf näher eingehen müssen, wird es nöthig sein, die Deville-Stas'schen Methoden kurz zu beschreiben; wir thun dies im Folgenden um so lieber, als über die Untersuchungen von Deville und Stas bisher in Deutschland nur wenig bekannt ist.

In einem mit Deckel versehenen Schmelztiegel aus gereinigter Retortenkohle schmilzt man ungefähr 5 g der gewogenen Legirung mit der zehnfachen Menge Blei zusammen und setzt das Ganze in einem mit Holzkohle ausgefüllten Thontiegel 4 bis 5 Stunden hindurch einer Temperatur von etwa 1000° aus.

Der erkaltete Regulus wird in der Wärme mit sehr verdünnter Salpetersäure so lange behandelt, bis keine Gasentwickelung mehr zu bemerken ist. Es bildet sich eine Lösung, welche ausser etwa 98.4 pCt. des angewendeten Bleies kleine Mengen von Platin, Rhodium und Eisen, sowie alles Palladium und Kupfer enthält. Es hinterbleibt ein schwarzes Metallpulver, welches man abfiltrirt, auswäscht und in der Wärme mit verdünntem Königswasser (2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. conc. Salzsäure und 90 Vol. Wasser) behandelt.

Nach fünf- bis siebenstündigem Angriff hat das Königswasser das noch übrige Blei sowie das Platin und Rhodium vollständig gelöst, während in grauen Blättern eine Legirung zurückbleibt, welche alles Iridium und Ruthenium sowie einen Theil des Eisens enthält, wenn dies Metall überhaupt in merklicher Menge vorhanden ist. Die grauen Lamellen werden auf einem Filter gesammelt und nach der Reduction mit Leuchtgas oder Wassertoff gewogen.

1. Behandlung des in Königswasser unlöslichen Rückstandes. Das in der zurückgebliebenen Legirung enthaltene Iridium wird zugleich mit dem Ruthenium durch eine vorher geschmolzene Mischung von 3 g Salpeter und 10 g Potasche in einem Schmelztiegel aus reinem Golde durch zweistündiges Erhitzen auf sehr dunkle Rothgluth oxydirt. Man nimmt die erkaltete Masse mit Wasser auf

---

[1]) Procès verbaux du comité international des poids et mesures 1877, 1878, 1879.

[2]) Tornöe, Travaux et mémoires du bureau international des poids et mesures 7.

und bringt die dabei entstandene Lösung nebst den darin suspendirten unlöslichen Theilen des Reactionsproductes in ein hohes, gut verschliessbares Gefäss, lässt absetzen und giesst die Lösung in einen Destillirapparat. Die zurückgebliebene unlösliche Substanz wird mehrere Male mit verdünnten Lösungen von Soda und Natriumhypochlorit behandelt, bis diese sich nicht mehr gelb färben, während die erhaltenen Flüssigkeiten mit der im Destillationsapparat befindlichen Lösung vereinigt werden.

Die Flüssigkeit enthält das Ruthenium und einen Theil des Iridiums; sie wird in der Kälte mit Chlor gesättigt; man erwärmt dann, um die erzeugte Ueberrutheniumsäure zu verflüchtigen und fängt diese in Wasser auf, welches mit über Kali destillirtem Alkohol und reiner Salzsäure vermischt ist.

Der Inhalt der Vorlage wird, wenn keine Rutheniumsäure mehr übergeht, zur Trockne verdampft, und der Rückstand, welcher aus Rutheniumchlorid besteht, mit Leuchtgas oder Wasserstoff reduzirt und gewogen. Das erhaltene Ruthenium muss sich gänzlich in einer concentrirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron lösen.

Der im Destillationsapparat zurückgebliebene nicht flüchtige Theil wird concentrirt; man fügt zum Rückstande zunächst die in Wasser unlösliche und mit verdünnter Soda- und Natriumhypochloritlösung erschöpfte Substanz und kocht mit Natronlauge und etwas Alkohol, bis alles Iridium gefällt ist.

Der auf einem Filter gesammelte, aus Iridiumoxyd bestehende schwarzblaue Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und andauernd geglüht. Das darin enthaltene Eisenoxyd wird darauf durch Salzsäure, welche mit etwas Ammoniumjodid vermischt ist, ausgezogen und nach der Methode von Deville bestimmt, indem das aus der Lösung gefällte Eisenoxyd im Strome von Chlorwasserstoff und Wasserstoff als Chlorür verflüchtigt wird. Das zurückgebliebene Iridiumoxyd wird successive mit Wasser, Chlor und Fluorwasserstoffsäure behandelt, um das vom Tiegel abgegebene Gold und die aus dem Natron stammende Kieselsäure zu entfernen, dann reducirt und als metallisches Iridium gewogen.

2. Behandlung der salpetersauren Lösung. Die bei dem Angriff des Regulus durch die verdünnte Salpetersäure erhaltene Bleilösung wird mit verdünnter titrirter Schwefelsäure im gelinden Ueberschusse versetzt, von dem ausgefällten Bleisulfat abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Man sammelt das dabei ausgeschiedene Bleisulfat auf einem Filter und wäscht dasselbe, wenn es nicht absolut weiss ist, mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat, bis dies erreicht ist. Die dadurch erhaltene Waschflüssigkeit wird in der Wärme zur Fällung des Bleicarbonats concentrirt, dann filtrirt, mit Salzsäure ange-

säuert und der Hauptlösung hinzugefügt. Aus dieser scheidet man die Hauptmenge des Platins als Platinsalmiak, wie weiter unten näher angegeben wird, ab, verdünnt die Mutterlauge mit Ameisensäure und Ammoniumacetat und bestimmt im Filtrat Kupfer und Eisen nach den gewöhnlichen Methoden. Die durch Ameisensäure abgeschiedenen Metalle werden mit Kaliumbisulfat geschmolzen; es hinterbleibt Platin, während aus der Lösung der Schmelze durch Quecksilbercyanid das Palladium und aus dem Filtrat vom Palladiumcyanür durch Ameisensäure das Rhodium gefällt wird.

3. Behandlung der Königswasserlösung. Aus der Lösung, welche bei dem Angriff des in Salpetersäure unlöslichen Metallpulvers durch Königswasser entsteht, entfernt man nach dem Eindampfen das Blei durch Schwefelsäure, dampft wieder ein, nimmt mit Chlorwasser auf und giesst die auf etwa 100 ccm gebrachte Lösung in der Kälte in eine gesättigte Lösung von Ammoniumchlorid. Die Mischung wird auf 100° erwärmt und der Abkühlung überlassen. Der dabei sich ausscheidende rhodiumhaltige Platinsalmiak wird durch Decantation gewaschen und dann mit Hülfe einer gesättigten Salmiaklösung auf das Filter gebracht. Das Filtrat wird mit dem Waschwasser verdampft, bis sich bei dem Erkalten rhodiumhaltiger Platinsalmiak absetzt, welchen man wäscht und wie die Hauptmenge behandelt. Die beiden Filter mit ihrem Inhalt werden noch feucht in eine tarirte Porcellanschale gebracht, dann getrocknet, bei niedriger Temperatur vorsichtig in einem Strom von Leuchtgas reducirt und in einer Muffel einer Temperatur ausgesetzt, welche nur genügend ist, um die Filterkohle zu verbrennen; die Metalle werden gewogen.

Der erhaltene Metallschwamm wird in derselben Schale mit geschmolzenem Kaliumbisulfat behandelt, indem man allmählich die Temperatur steigert, welche endlich leicht über dunkle Rothglühhitze hinausgehen soll.

Die Behandlung mit Bisulfat wird so oft wiederholt, als das Salz, zehn Minuten lang mit dem Metall in Berührung, sich noch färbt. Das erkaltete Kaliumbisulfat wird mit Wasser aufgenommen, und das zurückbleibende Platin mit Wasser gründlich gewaschen. Das Platin wird von etwa noch vorhandenem Bleisulfat durch successive Behandlung mit Ammoniumcarbonatlösung und Salpetersäure befreit und schliesslich mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure und mit Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. Man schlägt das Rhodium aus der Bisulfatlösung nieder, indem man Ammoniak, Essigsäure und Ameisensäure hinzufügt und die Mischung genügend lange im Sieden erhält. Das gesammelte und geglühte Rhodium wird im Zustande des reducirten Metalls gewogen. Nach der Wägung behandelt man das erhaltene Metall bei deutlicher Rothglühhitze mit Kaliumbisulfat. Sollte

ein Rückstand bleiben, so wird er gewaschen, geglüht und gewogen; löst er sich im verdünnten Königswasser, so besteht er aus Platin, bleibt er ungelöst, aus Rhodium.

Die vom rhodiumhaltigen Platinsalmiak getrennte Flüssigkeit wird verdünnt, mit Ammoniumacetat und Ameisensäure versetzt, und dann zwei oder drei Tage lang in gelindem Sieden erhalten, indem man Sorge trägt, die Flüssigkeit in dem Maasse, als sie durch Abdampfen concentrirt wird, durch eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniumformiat zu ersetzen. Das Gemisch des durch Ameisensäure gefällten Platins und Rhodiums wird auf einem Filter gesammelt, im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen, und nun in der Weise, wie es bereits beschrieben ist, mit Kaliumbisulfat zerlegt. In dem ameisensauren Filtrate schlägt man etwa vorhandene Spuren von Eisen als Oxyd nieder, indem man nach einander Chlorwasser und Ammoniak hinzufügt. Um die letzten Spuren Platin und Rhodium zu erhalten, welche sich in den Mutterlaugen befinden, dampft man dieselbe ein und erhitzt den Rückstand mit Salpetersäure, sodass der vorhandene Salmiak vollkommen zerstört wird. Das aus den Rückständen gewonnene Platin und Rhodium wird mit Fluorwasserstoffsäure behandelt und zu der Hauptmenge gefügt.

Bis zu welchem Grade der Uebereinstimmung Deville und Stas bei der Anwendung des von ihnen ausgebildeten analytischen Ganges gelangt sind, zeigt die Zusammenstellung der Ergebnisse, welche sie bei der Untersuchung eines Meterstabes [1]) erhielten.

	Deville.	Stas.
Platin	89.8200	89.8520 pCt.
Rhodium . . .	0.1300	0.1350 »
Ruthenium . . .	0.0290	0.0386 »
Eisen	0.0748	0.0506 »
Iridium	9.8560	9.8652 »
	99.9098	99.9414 pCt.

Angesichts solcher Ergebnisse erscheint eine Kritik der beschriebenen Methode ausgeschlossen; wir möchten aber im Folgenden einige Erfahrungen erwähnen, welche wir gewonnen haben, wenn es sich darum handelt, die Methode zum Aufsuchen sehr kleiner Verunreinigungen im Platin zu verwenden.

B. Beschaffung von Platinmetallen.

Zu unseren Versuchen war es zunächst nöthig, dass wir uns die verschiedenen Platinmetalle, um deren Nachweis es sich handelte, im genügend reinen Zustande verschafften. Wie dies geschah, sei mit einigen Worten beschrieben.

[1]) Der Meterstab gehörte nicht zu den Prototypen.

1. Iridium.

Von allen Platinmetallen ist jedenfalls das Iridium am schwierigsten zu reinigen. Wir haben dies nach einem sehr umständlichen Verfahren bewirkt, welches von Stas und Sainte-Claire Deville[1]) mit grosser Sorgfalt ausgearbeitet und in den Sitzungsberichten des internationalen Comité's 1878 beschrieben worden ist; es erinnert vielfach an die oben erwähnten analytischen Methoden; sehr ähnlich ist das Verfahren, welches für die technische Gewinnung des Iridiums 1879 von Johnson und Matthey[2]) bekannt gemacht worden ist. Der von uns befolgte Gang der Reinigung des Iridiums kann hier nur ganz kurz besprochen werden. Als Ausgangsmaterial diente das käufliche Iridiumsesquichlorid, welches sich als sehr unrein erwies.[3]) Das daraus durch Reduction gewonnene rohe Iridiummetall wird bei hoher Temperatur andauernd mit Blei geschmolzen, und der erhaltene Regulus nach einander mit Salpetersäure, verdünntem und concentrirtem Königswasser ausgezogen. Der graue metallische Rückstand besitzt ein krystallisches Aussehen; er wird durch Schmelzen mit Kali und Salpeter oxydirt; aus dem entstandenen blauschwarzen Kaliumiridiat wird das Ruthenium und Osmium durch Digestion mit unterchlorigsaurem Natron entfernt. Man bringt jetzt den blauen Rückstand mit Königswasser in Lösung (der ungelöst bleibende Antheil ist besonders aufzuschliessen) und giesst die braune Flüssigkeit, nachdem man sie mit Chlor gesättigt hat, in Natronlauge. Ein Rest von Ruthenium, welcher noch vorhanden ist, wird jetzt mit Hülfe eines Chlorstromes aus der Lösung als flüchtige Ueberruthensäure entfernt. Die Lösung enthält das Iridium nunmehr als Tetrachlorid: man fällt daraus mit Salmiak schwarzes Iridiumammoniumchlorid,[4]) wäscht dasselbe gut aus und erhält bei der Reduction mit Leuchtgas metallisches Iridium als schwarzes Pulver; das noch darin vorhandene Eisen kann endlich durch andauerndes Schmelzen mit Kaliumbisulfat fortgeschafft werden. Der schwarze Rückstand erwies sich bei unseren sorgfältig ausgeführten Versuchen als Iridium von grosser Reinheit und war insbesondere frei von Platin und von Ruthenium.

---

[1]) Stas, Broch, Sainte-Claire Deville: »Des types en platin, en iridium et en platine iridié à differentes titres.«

[2]) Johnson und Matthey, Chem. News 39, 175.

[3]) Dasselbe enthielt ausser beträchtlichen Mengen von Eisen sämmtliche Platinmetalle; ein käufliches Präparat von Iridiumtetrachlorid enthielt 40 pCt Eisenchlorid, doch konnten wir auch Iridiumpräparate von befriedigender Reinheit aus dem Handel beziehen.

[4]) In einigen Lehrbüchern ist der Niederschlag fälschlich als roth beschrieben.

2. Rhodium.

Das käufliche Rhodium wurde mit Kochsalz innig vermischt und mit Hülfe eines Chlorstromes bei höherer Temperatur nach Wöhler's Methode aufgeschlossen; die Auflösung des Natriumrhodiumchlorids wurde zur Entfernung des Platins und Iridiums mit Salmiak ausgefällt; das in Lösung bleibende Rhodium wurde mit Ammoniak nach der Methode von Jörgensen[1]) in das gelbe, schwer lösliche Chloropurpureorhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6\,10NH_3$, übergeführt, welches nach seinen Angaben[2]) weiter gereinigt und durch Glühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Rhodium reducirt wurde.

3. Palladium.

Das käufliche Palladiumchlorür haben wir nach der Entfernung des Platins durch Salmiak mit Hülfe von Ammoniak in das gelbe krystallisirte Palladosaminchlorid $PdCl_2\,2NH_3$ übergeführt, welches sich umkrystallisiren läßt und sich, wie Wilm[3]) gezeigt und die Atomgewichtsbestimmungen von Keiser[4]) bestätigt haben, zur Reinigung von Palladium vortrefflich eignet.

4. Ruthenium.

Das zu unseren Versuchen nöthige Material konnten wir aus dem käuflichen Iridiumsesquichlorid erhalten; es wurde nach der Methode von Deville und Debray[5]) mit Hülfe eines Chlorstromes als flüchtige Ueberruthensäure gewonnen; dieselbe wurde mit Alkohol und Salzsäure in Rutheniumchlorid übergeführt und dieses endlich zu Metall reducirt, welches durch Glühen im Sauerstoffstrom von einer kleinen Menge Osmium befreit wurde. Das hinterbliebene Metall wurde zur völligen Reinigung in unterbromigsaurem Natron gelöst und aus der filtrirten Lösung wiederum in den metallischen Zustand gebracht.

5. Osmium.

Reines Osmium wird durch Reduction von Ueberosmiumsäure erhalten; wir haben das käufliche Präparat nicht noch besonders gereinigt, da wir das Osmium nur selten bei unseren Versuchen benutzt haben.

6. Platin.

In Betreff dieses Metalles wird auf den letzten Abschnitt dieser Mittheilung verwiesen.

---

[1]) Jörgensen, diese Berichte XVI, 1862.
[2]) Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 433.
[3]) Wilm, diese Berichte XV, 241, Ref.
[4]) E. H. Keiser, Chem. News 59, 262, diese Berichte XXII, R. 474.
[5]) Deville und Debray, Compt. rend. 88, 926.

Es sei hier nur bemerkt, dass das Metall einen solchen Grad von Reinheit besass, dass die aus unseren Versuchen gezogenen Folgerungen einwandfrei erscheinen dürften. Wenn das Platin absichtlich verunreinigt wurde, so geschah dies folgendermaassen: Wir stellten uns Lösungen der einzelnen von uns in Betracht gezogenen Metalle von bestimmtem Gehalt her und liessen gemessene Mengen derselben vom Platinschwamm aufsaugen. Nach dem Trocknen wurde das so imprägnirte Metall im Wasserstoffstrom geglüht. Auf diese Weise suchten wir dem Zustande, in welchem die Platinmetalle in Legirungen vorkommen, möglichst nahe zu kommen.

C. Erfahrungen über die Methoden von Deville und Stas.

Bei dem Deville-Stas'schen Verfahren ist die Trennung des Platins vom Iridium und vom Ruthenium eine ausserordentlich scharfe; hinsichtlich des Iridiums haben wir uns durch einige Versuche davon überzeugt.

1) 9 g Platin wurden mit 5 mg Iridium verunreinigt; wiedergefunden wurden 4.4 mg;
2) 8 g Platin wurden mit 1 mg Iridium verunreinigt; wiedergefunden wurden 0.9 mg;
3) 8 g Platin wurden mit 0.3 mg Iridium verunreinigt; der in Königswasser unlösliche Rückstand, welchem man daraus erhielt, gab noch deutliche Reactionen von Iridium.

Zur sicheren Erkennung des Iridums haben wir die fragliche Substanz stets mit etwas Kochsalz gemischt und bei beginnender Rothgluth im Chlorstrome aufgeschlossen; aus der dunkelbraunen Lösung des Reactionsproductes erhält man dann mit Salmiak den charakteristischen schwarzen Niederschlag des Iridiumammoniumchlorids. Das Iridium giebt auch noch gewisse andere Farbreactionen, an denen man es erkennen kann. Lecoq de Boisbaudran[1]) macht darüber genauere Angaben; dieselben sind aber nicht immer leicht auszuführen und geben, besonders bei Gegenwart von Platin, leicht zu Missdeutungen Veranlassung. Auch der Eintritt der Blaufärbung beim Schmelzen von Iridium mit Kali und Salpeter hängt von so vielen Bedingungen ab, dass diese Reaction nicht zum sicheren Nachweis des Iridiums dienen kann.

Die Bestimmung des Rutheniums ist nach den Angaben von Deville und Stas so scharf, dass man sie mit der Arsenprobe von Marsh-Berzelius vergleichen kann. 0.5 mg Ruthenium ertheilen dem als Reductionsflüssigkeit bei der Destillation der Ueberruthensäure vorge-

[1]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 96, 1336.

legten verdünnten Alkohol noch eine ausgesprochene Gelbfärbung. Alle unsere Versuche bestätigten die grosse Exactheit des Verfahrens zur Abscheidung des Rutheniums. Vom Iridium, Platin und Rhodium lässt sich das Ruthenium an seiner Auflösbarkeit in Natriumhypochloritlösung leicht unterscheiden, einer Eigenschaft, die es mit dem Osmium gemein hat; das letztere ist durch seine Verflüchtigung bei dem Erhitzen im Sauerstoffstrome charakterisirt.

Der Nachweis kleiner Mengen von Rhodium gelingt zwar bei längerer Uebung nach den Deville-Stas'schen Methoden; er ist aber insofern umständlich, als dies Metall aus mehreren Fractionen des aufgeschlossenen Materials mühsam zusammengesucht werden muss, und oft schwierig mit Sicherheit durchzuführen, da nur das mit Platin vermischte, nicht aber das mit Platin legirte Rhodium vollständig durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat ausgezogen wird. Durch seine Löslichkeit in geschmolzenem Kaliumbisulfat ist das Rhodium gut charakterisirt; ein sehr bequemes Erkennungszeichen ist auch die Rosafärbung seiner Chloridlösung, welche, zumal bei Gegenwart von Kochsalz, auftritt, nachdem die übrigen Platinmetalle durch Ausfällen mit Salmiak aus der Lösung beseitigt sind. Mit Hülfe dieser Färbung kann man bei Gegenwart von 2 mg Platin noch 0.1 mg Rhodiumchlorid mit Sicherheit wahrnehmen, wenn man die Lösung zur Trockne verdampft. Die übrigen Farbreactionen des Rhodiums lassen sich bis jetzt zur Erkennung kleiner Mengen dieses Metalls nicht verwenden.

Die Bestimmung des Palladiums ist vor allen Platinmetallen nach dem Stas-Deville'schen Verfahren am wenigsten scharf durchzuführen; wir haben einige Versuche darüber angestellt, bei denen wir uns strenge an die gegebenen Vorschriften der Methode gehalten haben.

Als Mittel zur Bestimmung und zugleich der Erkennung des Palladiums diente seine Fällbarkeit mit Quecksilbercyanid:

1) 8 g Platin wurden mit 3 mg Palladium verunreinigt; man erhielt mit Quecksilbercyanid eine reichliche Fällung von Palladiumcyanür.

2) 8 g Platin wurden mit 1 mg Palladium verunreinigt; es entstand zuletzt auf Zusatz von Quecksilbercyanid eine eben noch wahrnehmbare Trübung der klaren Lösung.

Das Osmium kommt als Verunreinigung von Platin kaum in Betracht, da es gewöhnlich schon auf dem Wege zur Herstellung desselben als flüchtige Ueberosmiumsäure entfernt wird. In den Methoden von Deville und Stas ist auch vom Osmium nirgends die Rede; im analytischen Gange würde es sich dem Ruthenium beimischen.

Während nach diesen Erfahrungen die Bestimmung und der Nachweis kleiner Mengen der Platinmetalle verhältnissmässig leicht gelingt, bietet der Nachweis der gewöhnlichen Schwermetalle nach den geschilderten Methoden grössere Schwierigkeiten dar. Zunächst ist hier die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass die Schwermetalle, um deren Nachweis es sich handelt, durch die angewandten Geräthe und Reagentien nachträglich dem Ausgangsmaterial hinzugemischt werden; es war uns z. B. nicht möglich, Tiegel aus Kohle zu erhalten, welche frei von Eisen gewesen wären oder doch davon hätten befreit werden können. Das reine Blei, welches zum Aufschliessen des Platinmetalles dienen soll, ist nicht käuflich; das reinste Blei, welches wir uns verschaffen konnten, enthielt nach einer nach Fresenius' Vorschrift[1]) ausgeführten Analyse folgende Verunreinigungen:

Kupfer	0.0007 pCt.
Eisen	0.0014 »
Antimon	0.0009 »
	0.003 »

Die Nothwendigkeit der Herstellung grösserer Mengen reinen Bleies muss als sehr erschwerend für die Ausführung der Analyse nach Deville und Stas gelten. Mit Rücksicht darauf haben diese Forscher auch einen Weg zur Bestimmung und Auffindung von Eisen und Kupfer angegeben, bei welchem von der Anwendung des Bleiverfahrens Abstand genommen wird; man bewirkt die Auflösung des Platins mit Königswasser und schlägt die Platinmetalle aus der Lösung durch Reduction mit Ameisensäure nieder, wobei Eisen und Kupfer grösstentheils in Lösung bleiben; ein kleiner Theil derselben wird jedoch mit den Platinmetallen niedergeschlagen, worauf übrigens auch Wilm[2]) besonders aufmerksam macht; es ist daher nothwendig, das Platinmetall nachträglich noch mit heisser concentrirter Schwefelsäure auszuziehen und die dabei erhaltene Lösung aufs Neue mit Ameisensäure zu reduciren. Auf diese Weise wird die Trennung des Eisens und Kupfers vom Platin vollendet. Aus den erhaltenen Lösungen destillirt man die Ameisensäure ab, zerstört die Ammoniumsalze mit Salpetersäure und verfährt nun nach dem gewöhnlichen analytischen Gange. Hinsichtlich der Einzelheiten muss auch hier auf die Abhandlungen von Deville und Stas verwiesen werden.

Der Nachweis des Eisens gelingt auf diesem Wege natürlich nur dann, wenn man mit der allergrössten Sauberkeit verfährt und reine Reagentien benutzt. So fanden wir, als zu einer Lösung von 7.7 g Platin eine solche von 0.15 mg Eisen gesetzt wurde, 0.13 mg Eisen

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse II, 276.
[2]) Wilm, diese Berichte XVIII, 2536.

wieder; es genügt bei so kleinen Eisenmengen eine einmalige Reduction mit Ameisensäure. Für Kupfer ist diese Reaction nicht so empfindlich wie für Eisen; man kann aber auch dieses Metall, wie weiter unten gezeigt wird, sehr sicher im Platin auffinden.

Zur Bestimmung so kleiner Eisenmengen, wie sie eben erwähnt wurden, haben wir uns mit Vortheil eines colorimetrischen Verfahrens mit Hülfe der Rhodanreaction bedient. Entgegen den Erfahrungen von Riban[1]) gelingt eine solche Bestimmung recht befriedigend, wenn man im Hinblick auf die Untersuchungen von Magnanini[2]) die zu vergleichenden Lösungen durch Hinzufügen gleicher Mengen von Rhodanammonium, Salzsäure und Wasser auf dem gleichen Dissociationszustande erhält. Das zu den Reactionen angewandte Rhodanammonium war aus frisch destillirter Rhodanwasserstoffsäure und destillirtem Ammoniak gewonnen worden.

D. Erkennung der Verunreinigungen durch Verflüchtigung des Platins.

Für den Nachweis sehr geringer Mengen von Verunreinigungen im Platin haben wir ausser den Methoden von Deville-Stas ein Verfahren anzuwenden versucht, welches auf der Verflüchtigung des Platins beruht. Während das Platin selbst auch bei den höchsten erreichbaren Temperaturen nicht flüchtig ist, kennt man doch einige flüchtige Verbindungen desselben; diese sind von Schützenberger[3]) aufgefunden worden und entstehen bei der Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf metallisches Platin zwischen 200 und 300°; die Kenntniss dieser Verbindungen wurde kürzlich von Pullinger[4]) sowie von uns[5]) nicht unwesentlich vervollständigt.

Wir hofften, dass ein Strom von Chlor und Kohlenoxyd, über unreines Platin geleitet, dasselbe als Kohlenoxydplatinchlorid hinwegführen würde, während die Verunreinigungen zurückbleiben sollten. Inwieweit sich diese Erwartung bestätigt hat, wird aus den folgenden Versuchen hervorgehen:

Das in einem Porcellanschiffchen befindliche zu analysirende Platin (5 bis 10 g, am besten als »Schwamm«) wird in ein dünnwandiges an einem Ende lang ausgezogenes Glasrohr geschoben; der enge Theil des Rohres steht in Verbindung mit einem Chlorentwickelungsapparat und zugleich mit einem Gasometer, welches ein Gemisch von Kohlen-

---

[1]) Riban, Chem. Zeit. XVI, 2. S. v. Lapique, Chem. Zeit. XVI, 254.
[2]) Magnanini, diese Berichte XXVI, Ref. 388.
[3]) Schützenberger, Ann. de chim. et de phys. [4] XV, 100.
[4]) Pullinger, diese Berichte XXIV, 2291.
[5]) Mylius und Foerster, diese Berichte XXIV, 2424. Foerster, diese Berichte XXIV, 3751.

oxyd und Kohlensäure enthält, wie es durch Zersetzung von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht; das andere Ende ist mit Hülfe eines durchbohrten Korkes mit einem Gasleitungsrohr versehen, welches zur Absorption der schädlichen Dämpfe in Natronlauge taucht. Zum Zurückhalten der bei der Destillation mitgerissenen festen Stoffe wurde stets nahe am Schiffchen ein Pfropfen aus bleifreier Glaswolle oder Asbest angebracht, durch welchen die entstehenden Dämpfe filtrirt wurden. Der Theil des Rohres, in welchem sich das Schiffchen mit dem Platin befindet, ist bis über die Verengerung hinaus von einem kupfernen Röhrenbade umhüllt, welches durch die Dämpfe von siedendem Chinolin auf etwa 238° erhitzt wird; ein aufgesetztes metallenes Rohr dient dabei als Rückflusskühler.

Ueber das erwärmte Platin leitet man anfangs nur Chlor, später Kohlenoxyd und Chlor gleichzeitig, sodass das erstere in nicht zu geringem Ueberschuss ist; ist zu viel Chlor vorhanden, so bilden sich dunkel gefärbte schwer destillirbare Producte, welche man durch Hinzutritt von mehr Kohlenoxyd leicht verflüchtigen kann. Im kälteren Theile des Rohrs, jenseits des Glaswollpfropfens, sammelt sich das Destillationsproduct bald an, theils in Gestalt gelber Krystallnadeln, theils als orangerothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisch erstarrt; da man den Gasstrom nicht zu schnell gehen lassen darf, so nimmt die Destillation geraume Zeit in Anspruch; 10 g Platin bedürfen zur vollständigen Verflüchtigung einer Zeit von 6 bis 8 Stunden. Auch das ganz reine Platin hinterlässt dabei im Schiffchen einen kleinen, wenige Milligramme betragenden Rückstand, welcher etwas metallisches Platin enthält, zum grössten Theil aber aus Alkalidoppelchloriden des Platins besteht. Das Chlorkalium bez. Chlornatrium, welches die Bildung des Doppelsalzes bewirkt, wird bei der angewandten Temperatur durch Einwirken des Chlors auf die Substanz des Glases erzeugt. Reducirt man den Rückstand im Wasserstoffstrome in der Hitze und zieht die Chloralkalien mit Wasser aus, so vermag man jetzt das noch übrige Platin leicht mit Chlor und Kohlenoxyd zu verflüchtigen. Bei unreinem Platin hat man stets zu berücksichtigen, dass in dem im Schiffchen bleibenden Rückstande neben den fremden Metallverbindungen noch etwas Platin vorhanden ist.

Zur Untersuchung von Platinlegirungen ist das Verfahren nicht anwendbar, weil die Anwesenheit grösserer Mengen fremder Metalle, z. B. 1 pCt. Iridium, die Destillation des Platins sehr verlangsamt. In solchem Falle bleiben stets auch sehr beträchtliche Mengen Platin im Rückstande. Reineres Platin aber kann man selbst als dünnes Blech verwenden, ohne dass dadurch die Reaction wesentlich gestört würde. Aus dem erhaltenen Sublimat der Kohlenoxydverbindungen kann man das Platin leicht wieder gewinnen, wenn man dasselbe in concentrirter Salzsäure löst und diese Lösung mit Wasser

zersetzt. Eine quantitative Bestimmung des Platins auf diese Weise hat sich jedoch als unzweckmässig erwiesen. Wir haben daher stets das Platin im Schiffchen gewogen und seine Menge nach Abzug der Verunreinigungen aus der Differenz bestimmt.

Um einen Ueberblick über die möglichen Leistungen unserer Methode zu erhalten, war es zunächst nothwendig, diejenigen Metalle, welche als Verunreinigungen im Platin enthalten sein können, unter den angegebenen Bedingungen für sich zu prüfen; die im Platinschiffchen vorhandenen Mengen der Metalle waren ebenso wie die Zeitdauer der Beobachtung ausreichend, ein Urtheil über das Verhalten der einzelnen Stoffe zu geben. Die flüchtigen Stoffe erhielt man als Sublimat im kälteren Theile des Rohrs. Im Anschluss daran haben wir dann grössere Mengen von Platin, welches mit den einzelnen Metallen absichtlich verunreinigt war, im Strome von Chlor und Kohlenoxyd geprüft.

Iridium giebt im Chlorstrom allein kein Sublimat; ein solches erscheint in gelbweissen Krystallen aber bald, wenn man mit dem Chlor gleichzeitig Kohlenoxyd über das Metall leitet. Die Verflüchtigung des Iridiums erfolgt jedoch unter den obwaltenden Bedingungen bei Weitem schwerer als diejenige des Platins. Die flüchtigen Iridiumverbindungen haben ganz den Charakter der Kohlenoxydplatinverbindungen; sie lösen sich in Salzsäure und werden beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages zersetzt; auf eine nähere Untersuchung dieser vermuthlich kohlenoxydhaltigen Iridiumverbindungen haben wir bisher verzichten müssen.

10 g Platin wurden mit 1 mg Iridium vermischt; nach der Destillation im Strome von Chlor und Kohlenoxyd konnte im Rückstande keine Spur Iridium wieder aufgefunden werden.

5 g Platin wurden mit 0.05 g Iridium vermischt; aus dem Destillate wurden durch heisses Wasser die Platinmetalle abgeschieden, und diese alsdann mit Hülfe des Bleiverfahrens aufgeschlossen; es wurden dabei 0.7 mg Iridium aufgefunden, das Uebrige war also im Rückstande geblieben.

Palladium giebt, wenn es im Strome von Chlor und Kohlenoxyd bei 238° behandelt wird, kein Sublimat; als aber 10 g Platin, mit 1 mg Palladium vermischt, dieser Behandlung ausgesetzt wurden, hatte sich doch die Verunreinigung zum Theil verflüchtigt, denn man erhielt in zwei übereinstimmenden Versuchen im Rückstande mit Jodwasserstoffsäure nur eine ganz geringe Palladiumreaction, so dass für den Nachweis dieses Metalles unsere Methode keinen Vortheil bietet.

Rhodium verflüchtet sich bei unseren Versuchsbedingungen nicht in merkbarer Menge; es hinterbleibt vielmehr vollständig in dem Porcellanschiffchen.

8.5994 g Platin (welches neben anderen Verunreinigungen noch 1 mg Rhodium enthielt) wurden mit 0.0815 g metallischen Rhodiums, also etwa 1 pCt. desselben, vermischt und mit Chlor und Kohlenoxyd bei 238° behandelt; die Destillation dauerte geraume Zeit. Im Schiffchen hinterblieben nach der Reduction mit Wasserstoff 0.131 g Metall; weder in dem vorgelegten Glaswollpfropfen noch in dem Sublimat liess sich eine Spur Rhodium nachweisen; die rückständigen Metalle wurden durch Aufschliessen mit Chlor und Kochsalz in Lösung gebracht; es konnten darin nach den Deville-Stas'schen Methoden 0.0827 g Rhodium aufgefunden werden, d. h. die ursprünglich in der Substanz vorhandene Menge.

10 g reines Platin, welches bereits einmal mit Chlor und Kohlenoxyd verflüchtigt worden war, wurde mit 1 mg Rhodium (also 0.01 pCt.) vermischt. Dies geschah in der Weise, dass 1 mg gelösten Rhodiums zu der Lösung des Platins zugesetzt und das Ganze in der weiter unten zu beschreibenden Weise mit Ameisensäure reducirt wurde. Bei Behandlung des dabei erhaltenen Metalles nach dem Kohlenoxydverfahren hinterblieb im Schiffchen ein Rückstand, welcher, mit Chlor und Kochsalz aufgeschlossen, eine stark rosaroth gefärbte Lösung ergab, nachdem man das anwesende Platin mit Salmiak ausgefällt hatte; das Rhodium war dadurch deutlich nachgewiesen.

Ruthenium liefert sowohl bei dem Erhitzen im Chlorstrome als auch im Strome von Kohlenoxyd und Chlor geringe Anflüge im kälteren Theile des Rohrs, welche nicht weiter untersucht worden sind.

Osmium erwies sich, wie nicht anders zu erwarten war, schon im Chlorstrom bei 238° als ziemlich leicht flüchtig; das Sublimat war braun gefärbt und zum Theil in Nadeln krystallisirt.

Gold verflüchtigte sich bei 238° sehr merklich; man erhielt in kurzer Zeit ein schön krystallisirtes Sublimat von Goldchlorid; Debray[1]) fand die Flüchtigkeit des Goldes im Chlorstrome bei 300° schon sehr beträchtlich.

Silber ist im Strome von Kohlenoxyd und Chlor nicht flüchtig.

Kupfer geht leicht in ein Gemenge von Chlorid und Chlorür über, verflüchtigt sich nach unseren Versuchen bei 238° aber nicht.

10 g Platin mit 1 mg Kupfer verunreinigt, hinterliessen einen Rückstand, in welchem sich die ursprünglich vorhandene Menge des Kupfers wieder auffinden liess.

Blei kann unter unseren Versuchsbedingungen als nicht flüchtig betrachtet werden, ebenso Zink.

---

[1]) Debray, Compt. rend. 69, 985. Jahresb. 1869, 291.

10 g Platin, mit 1 mg Blei und 1 mg Zink verunreinigt, hinterliessen einen Rückstand, in welchem 0.9 mg Blei aufgefunden und auf Zink eine sehr scharfe qualitative Reaction erhalten wurde.

Eisen liefert im Chlorstrom bei 238° leicht ein Sublimat von Eisenchlorid.

Man ist nach unserer Methode also bei Weitem nicht im Stande alle Verunreinigungen im Platin aufzufinden; sie hat sich besonders aussichtsvoll gezeigt für den Nachweis kleiner Mengen von Rhodium, Silber, Kupfer, Blei und Zink; über den Nachweis des letzteren, welches als Verunreinigung des Platins kaum in Betracht kommt, haben wir allerdings nur wenige Erfahrungen gesammelt.

Um die Empfindlichkeit der Trennung des Platins von den genannten Verunreinigungen durch Verflüchtigen in einem Strome von Kohlenoxyd und Chlor festzustellen, haben wir folgende Versuche gemacht:

10 g Platin wurden mit 0.4 mg Rhodium, 0.2 mg Blei. 0.2 mg Silber und 0.2 mg Kupfer, zusammen also mit 0.01 pCt. dieser Metalle vermischt und dem beschriebenen Destillationsverfahren unterworfen. Zum Nachweis der Verunreinigungen wurde der erhaltene geringe Rückstand (zu welchen auch die kleine Menge der im Glaswollpfropfen gebliebenen Chloride zu rechnen ist) mit Wasserstoff in gelinder Hitze reducirt und mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen; der salpetersaure Auszug lieferte mit Schwefelsäure einen Niederschlag von Bleisulfat; das Filtrat wurde durch Zusatz von Salmiak vom Platin befreit und mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Glühen der erhaltenen Sulfide konnte das Kupfer daraus durch Säuren extrahirt und an der Blaufärbung mit Ammoniak leicht erkannt werden. Der mit Salpetersäure ausgezogene ursprüngliche Rückstand wurde mit Ammoniak behandelt, in welchem sich das Chlorsilber löste; bei dem Ansäuern der Lösung zeigte sich die charakteristische Trübung. Der nunmehr gebliebene Rückstand wurde durch nochmalige Behandlung mit Chlor und Kohlenoxyd von dem grössten Theil des noch vorhandenen Platins befreit und mit Chlor und Kochsalz aufgeschlossen; die Lösung des Reactionsproductes zeigte nach der Behandlung mit Salmiak die charakteristische Rosafärbung, an welcher das Rhodiumchlorid erkannt wird. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass fast alle diese Reactionen mit ganz kleinen Mengen von Lösungen (0.5 bis 1 ccm) ausgeführt worden sind.

Wie der beschriebene Versuch zeigt, ist man nach unserer Methode also im Stande, noch 0,01 pCt. Verunreinigungen, bestehend aus Rhodium, Silber, Kupfer und Blei mit völliger Sicherheit nachzuweisen.

Auch bei der Analyse von Platinlegirungen haben wir uns der Kohlenoxydmethode mit Vortheil bedient, indem wir sie in den von Deville und Stas für diese Analyse angegebenen Gang eingefügt haben, um das Platin vom Rhodium und den letzten Mengen

Blei zu trennen. Die diese Metalle enthaltende Lösung wird, wenn die Menge des Rhodiums wesentlich grösser als 0.1 pCt. ist, mit Salmiak gefällt; das aus dem abgeschiedenen Platinsalmiak gewonnene Metall wird nun mit Chlor und Kohlenoxyd behandelt.

Ist jedoch die Menge des Rhodiums, wie es fast stets der Fall ist, nur gering, so reducirt man die Lösung mit Ameisensäure. Die hierfür von Deville und Stas gegebenen Vorschriften haben wir in einigen nebensächlichen Punkten verlassen und sind folgendermaassen verfahren:

Die durch Eindampfen möglichst vom Säureüberschuss befreite Platinlösung wird in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, in dessen Hals durch ein Schliffstück ein Rückflusskühler eingepasst ist. Man neutralisirt mit Ammoniak, fügt die vier bis fünffache Menge der berechneten Ameisensäure und etwas Ammoniumacetat hinzu und bringt das Ganze auf etwa 500 ccm. Man erwärmt im Wasserbade auf 70—80°, bis die anfangs ziemlich heftige Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat, verbindet alsdann mit dem Kühler und kocht 24—30 Stunden. Das ausgeschiedene Metall wäscht man auf dem Filter mit ganz verdünnter Salzsäure und trocknet das Filter im Vacuum über Schwefelsäure und Kali. Das getrocknete Metall wird vorsichtig im Wasserstoffstrome geglüht, gewogen, und alsdann im Schiffchen mit Chlor und Kohlenoxyd behandelt; im Rückstande löst man etwa noch vorhandenes Blei mit Salpetersäure und bestimmt es als Sulfat, während man Rhodium und Platin mittels Kaliumbisulfat trennt. Das Filtrat von den reducirten Metallen wird nach den von Deville und Stas gegebenen Vorschriften, wie sie oben mitgetheilt sind, weiter untersucht.

Bei der Prüfung von Platin auf geringe Verunreinigungen verwendet man nach unseren Erfahrungen am besten drei gesonderte Portionen; ein Theil wird nach dem Bleiverfahren von Deville und Stas auf Palladium, Iridium und Ruthenium geprüft; ein zweiter Theil wird mit Königswasser aufgelöst; nach der Reduction des Platins durch Ameisensäure bestimmt man im Filtrate das Eisen; ein dritter Theil wird im Strome von Kohlenoxyd und Chlor verflüchtigt. Im Rückstand würde man Rhodium, Silber, Kupfer und Blei aufzusuchen haben. Verwendet man zu diesen Prüfungen je 10 g Platinmetall, so kann man folgende Mengen der Verunreinigungen noch leicht auffinden:

Iridium	0.003 pCt.
Ruthenium	0.005 «
Rhodium	0.004 «
Palladium	0.01 «
Eisen	0.001 «
Kupfer	0.002 «
Silber	0.002 «
Blei	0.002 «

In Bezug auf diese Zahlen muss bemerkt werden, dass dieselben für Iridium, Palladium, Kupfer, Blei und Silber etwa die äusserste Grenze angeben, bis zu welcher unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen der Nachweis dieser Metalle scharf und sicher gelingt. Zur Auffindung des Eisens wurde die Rhodanreaction angewandt, welche noch kleinere Mengen von Eisen als die oben angeführten erkennen lässt. Bezüglich des Rhodiums haben wir nachgewiesen, dass es bei Behandlung einer Platinlegirung mit Chlor und Kohlenoxyd vollständig zurückbleibt, und dass bei Gegenwart von 2 mg Platina, wie sie kaum im Destillationsrückstand vorkommen, noch 0.1 mg Rhodium erkannt werden kann. Somit dürfte auch die Auffindung von erheblich weniger als 0.004 pCt. Rhodium noch gelingen.

E. Gewinnung von reinem Platin.

Das für Geräthschaften technisch hergestellte Platin besitzt niemals einen höheren Grad von Reinheit. Da ganz reines Platin viel zu weich ist, um vortheilhaft zu Geräthen verarbeitet zu werden, setzt man ihm gewöhnlich 2—3 pCt. Iridium zu. Im Folgenden theilen wir eine Analyse mit, welche wir nach dem Deville-Stas'schen Verfahren mit einem von W. C. Heräus aus Hanau bezogenen Platintiegel ausgeführt haben. Die gleichen Verunreinigungen, wie in dem Material der Platintiegel fanden wir, nur in geringerer Menge, in einem aus dem Handel bezogenen gereinigten Platin; die bei der Analyse desselben erhaltenen Werthe sind den zuerst erwähnten gegenübergestellt.

	Platintiegel	Gereinigtes Platin
Pt . . .	96.90 pCt.	99.28 pCt
Ir . . .	2.56 «	0.32 «
Rh . . .	0.20 «	0.13 «
Pd . . .	Spur «	— «
Ru . . .	0.02 «	0.04 «
Fe . . .	0.20 «	0.06 «
Cu . . .	— «	0.07 «
	99.58 pCt [1])	99.90 pCt.

Die Frage nach der technischen Herstellung grösserer Mengen reinen Platins erhielt erst Bedeutung, als es sich für die Herstellung der Normalmeter- und Normalkilogrammstücke um die Anfertigung einer Platiniridiumlegirung von bestimmter Zusammensetzung handelte.

[1]) Der beträchtliche Verlust bei dieser Analyse ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass sie die erste von uns nach dem Deville-Stas'schen Verfahren ausgeführte Uebungsanalyse war.

Auf Grund der Arbeiten von Stas und Deville [1]) ist die Aufgabe, reines Platin und Iridium für den genannten Zweck in hinreichender Menge zu beschaffen, von der Firma Johnson und Matthey sehr befriedigend gelöst worden. Bezüglich der Darstellung reinen Iridiums, des bei weitem schwierigsten und am meisten zeitraubenden Theiles der Aufgabe, haben wir bereits oben einige Mittheilungen gemacht.

Nach Deville und Stas ist die zur Darstellung des reinen Platins angewandte Methode wieder das Bleiverfahren. Zur Abscheidung des Platins aus dem Bleiregulus wird ein ähnlicher Weg eingeschlagen, wie der ist, welchen die genannten Forscher für die Analyse von Platinlegirungen befolgt haben. Der dabei erhaltene mit etwas Rhodium verunreinigte Platinsalmiak wird in eine geschmolzene Mischung von Kalium- und wenig Ammoniumbisulfat eingetragen und dadurch in ein Gemenge der Metalle übergeführt. Wenn alles Ammoniumsulfat durch geeignete Steigerung der Temperatur zersetzt ist, wird aus diesem Gemenge das Rhodium vom Kaliumbisulfat aufgelöst, und es hinterbleibt reines Platin, welches erst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser ausgewaschen wird. In ähnlicher Weise beschreiben Johnson und Matthey [2]) das in ihrer Fabrik befolgte Verfahren zur Darstellung reinen Platins.

Aus dem so gewonnenen Metall sind die Normalmeter und Normalkilogrammstücke hergestellt worden. Die von Tornöe 1886 und 1889 ausgeführten Analysen der zur Herstellung dieser Typen benutzten Legirungen zeigen, bis zu welchem Grade die Reinigung des Platins und des Iridiums durchgeführt werden konnte.

	Kilogramme	Strichmeter	Endmeter
Ir	10.09 pCt.	10.10 pCt.	10.16 pCt.
Pt	89.90 »	89.81 »	89.83 »
Fe	0.01 »	Spur »	Spur »
Rh	Spur »	0.01 »	Spur »
Verlust . .	—0.01 »	0.07 »	0.01 »
	99.99 pCt.	99.99 pCt.	100.00 pCt.

Das spezifische Gewicht des nach dem Verfahren von Deville und Stas hergestellten Platins beträgt nach Bestimmungen von Broch für das stark gehämmerte Metall mindestens 21.463.

Bei den Analysen, welche von uns mit dem reinsten, von der Firma Johnson und Matthey der Reichsanstalt eingesandten Platin ausgeführt wurden, ergab sich bei mehrfachen Bestimmungen ein Gehalt von 0.01 pCt. Rhodium und 0.01 pCt. Silber. Das Vorhandensein der ersteren Verunreinigung war aus dem ganzen

[1]) Procès verbaux du com. intern. des poids et mes. 1878.

[2]) Johnson und Mattey, Jahresber. 1879, 1100; Chem. News 39, 175.

Gange der vorgenommenen Reinigung wohl zu erwarten. Den Ursprung des Silbers in dem Platin von Johnson und Matthey vermögen wir nicht anzugeben; seine Auffindung geschah mit Hülfe der Kohlenoxydmethode; bei der Untersuchung nach dem Deville-Staschen Verfahren wäre uns der Silbergehalt wahrscheinlich entgangen.

In neuester Zeit hat sich auch in Deutschland, in Folge einer Anregung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, die Firma W. C. Heräus in Hanau mit der Darstellung reinen Platins beschäftigt. Das von dieser Firma angewandte einfache Verfahren hat vor dem erwähnten englischen den Vorzug, dass bei der Reinigung des Platins die Anwendung von Blei vermieden wird.

Ein im Sommer 1890 der Reichsanstalt geliefertes Präparat enthielt als Hauptverunreinigung etwa 0.02 pCt. Iridium. Seit dieser Zeit ist das in Hanau angewandte Verfahren noch erheblich verbessert worden. Eine vor wenigen Wochen von dort erhaltene Probe von 40 g Platin haben wir sorgfältig auf Verunreinigungen untersucht; wir konnten darin eine Spur Iridium deutlich nachweisen, dieselbe war aber nicht mehr quantitativ bestimmbar. Es ist uns nicht gelungen, Palladium oder Rhodium aufzufinden; das Metall enthielt jedoch eine Spur Eisen, höchstens 0.001 pCt.

Nach diesem Ergebniss ist man jetzt also in der Lage, aus dem deutschen Handel beliebig grosse Mengen Platins von einem Grade der Reinheit zu beziehen, wie er bei einem käuflichen Präparate nur sehr selten anzutreffen ist.

Bei den in der letzten Zeit von Seubert, von Halberstadt und von Dittmar und M'Arthur ausgeführten Arbeiten über das Atomgewicht des Platins geschah die Trennung von den Verunreinigungen im Wesentlichen nach der Methode von v. Schneider. Nach demselben reinigt man bekanntlich das Platin dadurch, dass man das rohe Metall in Königswasser löst und die Lösung mit Natronlauge kocht, wobei man Sorge trägt, durch etwas Alkohol das entstehende unterchlorigsaure Natron zu zerstören. Hierbei werden alle Tetrachloride der Platinmetalle ausser dem des Platins selbst in niedrigere Chlorirungsstufen übergeführt. Die Verunreinigungen bleiben daher, so weit sie nicht schon durch die Behandlung mit Natron gefällt sind, in der Lösung, wenn man das Platin mit Hülfe von Salmiak daraus niederschlägt. Aus Versuchen von Stas und Deville geht hervor, dass aus Platinlösungen, welche grössere Mengen der Sesquichloride von Iridium, Rhodium, Ruthenium und Eisen enthalten, durch Salmiak kleine Mengen dieser Metalle mit dem Platin zusammen ausgefällt werden; ebenso fand Wilm, dass Platinsalmiak, welcher aus eisen- oder kupferhaltiger Platinlösung ausfällt, niemals von jenen Metallen frei ist, eine Beobachtung, welche auch wir bestätigt gefunden haben;

wir selbst haben daher über Platin, welches nach dem Schneiderschen Verfahren gereinigt wurde, keine Erfahrungen gesammelt, um so weniger, als wir durch die Güte des Hrn. Professor Dr. Finkener mit einer von ihm selbst erprobten einfachen Methode bekannt wurden, das Platin sicher und vollständig zu reinigen; Hr. Professor Finkener hat uns in sehr dankenswerther Weise gestattet, den von ihm eingeschlagenen Weg hier zu erwähnen, obwohl darüber von seiner Seite noch nichts veröffentlicht worden ist.

Das Verfahren von Finkener lehnt sich an die Schneidersche Methode an. Es besteht darin, dass das Platin in Natriumplatinchlorid übergeführt und dieses Salz unter Zusatz von etwas Soda aus warmer Lösung umkrystallisirt wird.

Die Entfernung der Verunreinigungen, namentlich des Iridiums, gelingt durch Umkrystallisiren des Natriumdoppelchlorids aus Wasser allein nicht, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben; man kann auf diese Weise zwar zu iridiumärmerem, aber nicht zu iridiumfreiem Platin gelangen.

Wir haben eine grössere Menge Platin nach dem Finkenerschen Verfahren gereinigt. Als Ausgangsmaterial diente das technisch gereinigte Platin, dessen Analyse oben mitgetheilt wurde. Die daraus erhaltene, von Stickstoffoxyden befreite Chloridlösung wurde mit der berechneten Menge von eisenfreiem Chlornatrium stark eingedampft und während des Erkaltens gut umgerührt. Aus dem erhaltenen Krystallbrei wurde durch Absaugen die Mutterlauge entfernt; dieselbe war braun gefärbt und enthielt den grössten Theil der Verunreinigungen; wir konnten Iridium, Eisen und Kupfer in derselben nachweisen.

Die orangerothen Krystalle wurden mit concentrirter Kochsalzlösung, in welcher sie schwerer löslich sind als in Wasser, gewaschen und in warmer 1procentiger Sodalösung aufgelöst. Dabei hinterblieben sehr kleine Mengen eines dunklen iridiumhaltigen Niederschlages. Das beim Erkalten der filtrirten Lösung ausgeschiedene Salz wurde darauf wiederholt in derselben Weise aus verdünntem Alkali umkrystallisirt, ohne dass ein solcher Niederschlag wieder auftrat.

Wir haben dann das in der beschriebenen Weise gereinigte Salz bei 120° entwässert und im Wasserstoffstrom bei niedriger Temperatur reduzirt, das erhaltene Platinschwarz mit Wasser lange gewaschen, endlich getrocknet und geglüht. Das geglühte Metall wurde darauf aufs Neue mit viel Wasser, mit verdünnter Salzsäure und mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure, zuletzt wieder andauernd mit Wasser gewaschen. Schon in dem durch zweimaliges Umkrystallisiren des Doppelsalzes gereinigten Platin konnte nach den oben mitgetheilten

Methoden eine metallische Verunreinigung nicht mehr aufgefunden werden [1]).

Da die Empfindlichkeit unserer Methode aber keine unbegrenzte ist, so liegt doch die Möglichkeit vor, dass das Metall noch verunreinigt war. Eine Wiederholung des Krystallisationsprocesses musste offenbar die Menge dieser Verunreinigungen wesentlich vermindern, denn die angewandte Methode beruht auf dem Princip, dass die Substanz der ausgeschiedenen Krystalle immer reiner ist, als die in der Mutterlauge bleibenden Antheile.

Das Material, welches zu den oben beschriebenen Versuchen über die Empfindlichkeit der Reaction diente, war nach dem Finkener'schen Verfahren gereinigt worden; es geht daraus hervor, dass die etwa noch darin vorhandenen Verunreinigungen ihrer Menge nach von wesentlich niedrigerer Grössenordnung sind, als die von uns zugefügten Mengen der fremden Metalle.

Den Grad der Reinheit des nach dem Finkener'schen Verfahren gereinigten Platins können wir nicht definiren, doch lässt sich aus dem, was oben über die Empfindlichkeit der einzelnen analytischen Methoden gesagt ist, ein zahlenmässiger Ausdruck für den Minimalbetrag der Reinheit des Präparates gewinnen. Bei Anwendung von jedesmal 10 g Substanz zu den einzelnen Bestimmungen konnten wir noch im Ganzen etwa 0.03 pCt. Verunreinigungen im Metall nachweisen, wenn diese aus Iridium, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Eisen, Kupfer und Silber bestanden. Die Anwesenheit von Palladium und Ruthenium, — des letzteren zumal bei Abwesenheit von Iridium — ist sehr wenig wahrscheinlich. Zieht man dies in Betracht, so bleibt noch ein sicher nachweisbarer Betrag von 0.014 pCt. Verunreinigungen, wenn diese aus den 6 Metallen Iridium, Rhodium, Eisen, Kupfer, Blei und Silber bestehen. Wie oben erwähnt wurde, haben wir bei unseren Versuchen bezüglich des Nachweises von Rhodium und Eisen noch nicht die äusserste Grenze erreicht. Es darf daher, wenn in einem Platin nach den von uns befolgten Methoden Verunreinigungen nicht mehr nachweisbar sind, darin ein Gehalt von

mindestens 99.99 Procent Platin

als erwiesen gelten.

---

[1]) Spuren von Nichtmetallen oder von leicht oxydirbaren Metallen, deren Anwesenheit möglich ist, würden jedenfalls aus dem Platin noch dadurch zu entfernen sein, dass man dasselbe schmilzt; wir haben jedoch diesen letzten Schritt zur Reinigung unseres Präparates nicht gethan.

Das aus diesem Platin hergestellte Wasserstoffplatinchlorid bildet hellorangerothe, an der Luft haltbare Krystalle.

Aus unseren Versuchen geht also als Endergebniss hervor, dass das Platin eines der Metalle ist, welche mit grosser Leichtigkeit im Zustande sehr hoher Reinheit erhalten werden können.

Charlottenburg, den 15. Februar 1892.

102. A. Berkenheim: Ueber Menthol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Moskau.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzter Zeit gewannen die den Uebergang von den Fettkörpern zu den aromatischen Verbindungen bildenden Körper mit einer ringförmig geschlossenen Kohlenstoffkette, wie auch die Polymethylene immer mehr und mehr Interesse. Zu diesen Verbindungen müssen viele natürlich vorkommende Stoffe gerechnet werden: so nach den letzten Untersuchungen wahrscheinlich die meisten Terpene, die Kohlenwasserstoffe und Säuren der kaukasischen Naphta, der Gegenstand der Untersuchungen von Markownikoff und seinen Schülern. Derselbe fasst diese Verbindungen in die Klasse der Naphtene mit den ihnen isologen Naphtilenen, C_nH_{2n-2}, und Terpenen, C_nH_{2n-4}, zusammen. Zu den Alkoholen der Naphtenreihe, C_nH_{2n}, rechnet derselbe auch das Menthol, was ich auf dessen Veranlassung durch eine Untersuchung zu bestätigen übernahm. Ausserdem schien das Menthol ein grosses Interesse zu bieten, da verschiedene Thatsachen darauf hinwiesen, dass es nicht schwer halten wird, von ihm einen Uebergang zu den Terpenen zu finden.

Zur Lösung der ersten Aufgabe, d. h. zur Aufklärung der Beziehung des Menthols zu den Naphtenen, unternahm ich die Reduction des Menthols, indem ich zu diesem Zwecke zuerst die Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascendi auf das Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, in Arbeit nahm.

Etwas über die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid wurde mit Petroläther übergossen und das Menthol in kleinen Portionen unter Umschütteln und sorgfältiger Eiskühlung eingetragen, indem jedesmal das Aufhören der Salzsäureentwicklung abgewartet wurde. Nach Entfernung des Petroläthers wird das erhaltene Product fractionirt, wobei aus 100 g Menthol 70 g einer bei 209—210.5 g (uncorr.) siedenden Fraction und 15 g einer bei 167—169° (uncorr.) siedenden Fraction erhalten wird.

Die Analyse der ersten Fraction gab die für Menthylchlorid sich berechnenden Zahlen:

I. 0.2812 g Substanz gaben 0.7126 g Kohlensäure und 0.2795 g Wasser.

II. 0.1744 g Substanz gaben 0.4388 g Kohlensäure und 0.1718 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{10}H_{19}Cl$
C	69.09	68.67	68.67 pCt.
H	11.02	10.94	10.89 »

Das Chlorid siedet im reinen Zustande ohne Zersetzung bei 209.5 bis 210.5 (uncorr.), ist inactiv und besitzt das specifische Gewicht $D\frac{0}{0} = 0.9565$ und $D\frac{15}{15} = 0.947$.

Die zweite bei 167—169° siedende Fraction gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Zusammensetzung eines Menthens hindeuten:

0.2100 g Substanz gaben 0.6664 g Kohlensäure und 0.2458 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}$
C	86.55	86.94 pCt.
H	13.00	13.06 »

Die Entstehung des Menthens, welche auf die wasserentziehend Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Menthol zurückzuführen ist, erklärt, wie Walter, der schon früher die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthol untersuchte, ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, erhalten konnte. Wie meine Versuche zeigten, erhält man um so mehr Menthen, je höher man die Temperatur bei der Reaction steigen lässt. Andererseits zeigte es sich, dass Phosphorpentachlorid auf das erhaltene Menthen unter Bildung des oben erwähnten Chlorids, $C_{10}H_{17}Cl$, von Walter einwirkt. Danach erscheint die Entstehung des Chlorids $C_{10}H_{17}Cl$ aus Menthol und Phosphorpentachlorid unter den Versuchsbedingungen von Walter, der Phosphorpentachlorid in geschmolzenes Menthol ohne Kühlung eintrug und starke Temperaturerhöhung beobachtete, vollkommen erklärlich.

Ein Gemenge von Menthen und Phosphorpentachlorid reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim gelinden Erwärmen aber findet eine heftige Reaction unter starker Entwicklung von Salzsäure statt, und man bekommt nach geeigneter Behandlung eine bei 204—208° siedende Fraction, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.1534 g Substanz gaben 0.4402 g Kohlensäure und 0.1564 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}Cl$
C	70.12	69.56 pCt.
H	10.15	9.84 »

Danach kann kein Zweifel bestehen, dass Walter[1]) wirklich diesen Körper $C_{10}H_{17}Cl$ unter den Händen gehabt hat und nicht, wie Oppenheim[2]) vermuthet, Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$.

Zum Zwecke der Reduction versuchte ich zuerst die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Menthylchlorid, ferner von Zink und alkoholischer Salzsäure und zuletzt von Zinkstaub und Essigsäure. Alle Versuche blieben erfolglos — das Chlorid blieb fast unverändert; nur im letzten Falle erhielt ich eine bei 167—169° (uncorr.) siedende Fraction, die sich als Menthen erwies:

0.2136 g Substanz gaben 0.6740 g Kohlensäure und 0.2508 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{20}$
C	86.28	86.95	85.71 pCt.
H	13.06	13.05	14.29 »

Nach diesen Versuchen schien die Reduction des Menthylchlorids wenig Aussicht zu bieten, und ich ging zur Reduction des Menthols vermittelst Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenem Rohr über.

7½ g Menthol werden mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.8) und 1 g rothem Phosphor 30 Stunden bei 200° erhitzt, indem von Zeit zu Zeit die Gase abgelassen werden. Nach geeigneter Reinigung geht das ganze Product bei 169—170.5° über. Die Verbrennung gab für Menthonaphten, $C_{10}H_{20}$, stimmende Zahlen:

I. 0.1510 g Substanz gaben 0.4752 g Kohlensäure und 0.1993 g Wasser.
II. 0.1728 g Substanz gaben 0.5428 g Kohlensäure und 0.2256 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{10}H_{20}$
C	85.82	85.85	85.72 pCt.
H	14.63	14.48	14.28 »

Der Kohlenwasserstoff stellt eine Flüssigkeit vor, die im rohen Zustande stark nach Petroleum riecht, im reinen Zustande dagegen blos einen schwachen Geruch besitzt; er ist inactiv und besitzt das spec. Gewicht $D\frac{0}{0} = 0.8067$ und $D\frac{15}{15} = 0.796$. Er addirt kein Brom; concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Erwärmen giebt rauchende Salpetersäure einen flüssigen Nitrokörper, der schwerer als Wasser ist; Aluminiumbromid und Brom geben ein dickflüssiges unkrystallisirtes Bromid. Offenbar ist dieser Körper ein Naphten mit allen typischen Eigenschaften, die dieser Klasse von Verbindungen zukommen.

Erwärmt man mit Jodwasserstoffsäure blos 15 bis 20 Stunden bei 150—170°, so enthält das Product noch ziemlich viel Jod; bei

[1]) Ann. Chem. Pharm. 32, 238.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 120, 351 und 130, 176.

der Fractionirung mit Wasserdampf lassen sich drei Portionen isoliren, von denen die erste fast reiner Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, die zweite ein Gemenge der ersten und dritten und die letzte eine schwere Flüssigkeit ist, welche hauptsächlich aus einem Jodür besteht. Nach mehrfachen fractionirten Destillationen unter vermindertem Druck geht dieses bei 30 mm zwischen 140 und 143° über. Die Jodbestimmung gab folgendes Resultat:

0.8547 g Substanz gaben 0.7417 g Jodsilber oder 46.3 pCt. Jod. $C_{10}H_{19}J$ fordert 47.74 pCt.

Offenbar enthält das Jodür etwas beigemengten Kohlenwasserstoff.

Das Spec. Gewicht dieses Präparats ist $D\frac{15}{15} = 1.357$ und die Substanz ist inactiv.

Nicht minder interessant, als dieser Uebergang von Menthol zu einem Naphten, erscheint die Verwandlung des letzteren in ein Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ und die Darstellung eines Alkohols aus diesem. Um zu einem Chlorid zu gelangen, lässt man Chlor auf die Dämpfe des Menthonaphtens einwirken. Das Reactionsproduct wird mit Wasserdämpfen destillirt und fractionirt, wobei der grösste Theil bei 208° bis 215° übergeht. Der bei 208 bis 210° siedende Antheil gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.3044 g Substanz gaben 0.2497 g Chlorsilber; Chlor = 19.66 pCt.
II. 0.2104 g Substanz gaben 0.1666 g Chlorsilber; Chlor = 19.63 pCt.

Der bei 210—212° übergehende Theil gab folgende Zahlen:

0.1800 g Substanz gaben 0.1461 g Chlorsilber; Chlor = 20.05 pCt.

Diese Zahlen deuten auf ein Monochlorid $C_{10}H_{19}Cl$ (Cl = 20.34 pCt.)

Die Portion 208 — 210° besitzt ein Spec. Gewicht $D\frac{0}{0} = 0.9553$.

Im Vergleiche mit dem oben beschriebenen Menthylchlorid zeigt dieses Chlorid dieselben physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt; Spec. Gewicht); auch haben sie den gleichen Geruch und sind beide inactiv. Angesichts dieser Aehnlichkeit der Eigenschaften und der verhältnissmässig geringen Zugänglichkeit des Chlorids aus Menthonaphten entschloss ich mich vorläufig die weiteren Versuche auf das Menthylchlorid zu beschränken, um späterhin dieselben mit dem Menthonaphtenchlorid zu wiederholen.

Ich versuchte aus dem Menthylchlorid durch Einwirkung von essigsaurem Kali in zugeschmolzenen Röhren den Essigsäureester zu erhalten. Die Röhren wurden mit gleichen Gewichtstheilen des Chlorids, essigsaurem Kali und Essigsäure beschickt und ca. 20 Stunden auf 150° erhitzt. Nach sorgfältiger fractionirter Destillation lassen sich aus dem Reactionsproduct zwei Portionen isoliren, von denen die erste bei 167—169° (corrig. 169—171°), die andere bei 209—210° siedet. Ueber 210° geht beinahe nichts mehr über. Aus 70 g Men-

thylchlorid erhielt ich 25 g der ersten und 20 g der zweiten Portion. Letztere besteht aus einem Theil des Chlorids, der unangegriffen geblieben ist und von dem weiter die Rede ist. Die erste Portion gab bei der Analyse auf ein Menthen stimmende Zahlen:

0.2086 g Substanz gaben 0.6635 g Kohlensäure und 0.2480 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}$
C	86.74	86.95 pCt.
H	13.21	13.05 »

Wir haben hier also ein Menthen, das seine Entstehung nicht der Abspaltung von Wasser aus Menthol, sondern der Abspaltung von Salzsäure aus Menthylchlorid verdankt. Es siedet bei 170—171° (Quecksilber im Dampf). Sein Spec. Gewicht ist $D\frac{0}{0} = 0.8287$ und $D\frac{20}{20} = 0.816$.

Die Dampfdichte wurde nach der verbesserten Methode von V. Meyer in Wasserstoffatmosphäre bestimmt (in Anilindämpfen).

Versuch		Theorie
I	II	für $C_{10}H_{18}$
4.98	4.80	4.76

Herr Professor O. Wallach hatte die Liebenswürdigkeit die Molecularrefraction des Kohlenwasserstoffs zu bestimmen und fand bei 20° und Spec. Gewicht = 0.816 $n_D = 0.145359$, woraus sich nach der Formel von Brühl eine Molecularrefraction 45.06 berechnet. Für $C_{10}H_{18}$ mit einer doppelten Bindung berechnet sich 45.64 und mit zwei doppelten Bindungen 47.34.

Das Menthen oxydirt sich sich ähnlich den meisten Naphtylenen sehr leicht an der Luft.

Da das als Ausgangsmaterial benutzte Menthylchlorid inactiv war, so sollte man erwarten, dass das Menthen ebenfalls inactiv sein würde. Es erwies sich jedoch, dass das Menthen die Polarisationsebene des Lichts ablenkt und zwar eine 200 mm dicke Schicht auf $\alpha_D = -56°$. Es liegt ein interessanter Fall des Auftretens der Activität nach der Abspaltung von Salzsäure aus dem inactiven Chlorid vor. Das Menthen aus Menthol dreht bekanntlich nach rechts mit dem Maximum von +20°. Nun untersuchte ich auch das oben erwähnte bei Einwirkung von essigsaurem Kali unangegriffen gebliebene Chlorid auf sein Verhalten zum polarisirten Licht und fand, dass dieses ebenfalls activ ist, und zwar dreht es nach links; eine Schicht von 200 mm auf $\alpha_D = -62°$. Dieses Verhalten führte zu dem Schlusse, dass das ursprüngliche Chlorid aus einem Gemenge von rechtsdrehendem und linksdrehendem Menthylchlorid bestand, von denen das erstere beim Erhitzen mit essigsaurem Kali in linksdrehendes Menthen übergeht, das zweite zum grössten

Theil unverändert bleibt. Ist diese Ansicht richtig, so sollte das linksdrehende Menthylchlorid bei erneuertem Erhitzen mit essigsaurem Kali ein rechtes Menthen geben. In der That erhielt ich auf diese Weise aus ihm eine Fraction, die bei 167—169° siedete und, wie erwartet, nach rechts drehte und zwar gaben 50 mm eine Ablenkung von $\alpha_D = +28^0$.

Unter anderen Versuchsbedingungen bekommt man bei der Einwirkung von essigsaurem Kali andere Resultate: zum Beispiel geben 20 g Chlorid, 12 g essigsaures Kali und 10 ccm Essigsäure, 5 Stunden auf 250° erwärmt, ausschliesslich ein Menthen, von dem 100 mm auf $\alpha_D = +13^0$ ablenken.

Ich werde auf diese eigenthümlichen und interessanten Verhältnisse zurückkommen, sobald meine Versuche zum Abschluss gelangt sein werden. Hier möchte ich nur bemerken, dass man bei etwas veränderten Bedingungen der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthol ein Chlorid bekommt, das eine Ablenkung nach links zeigt.

So erhält man den Essigsäureester bei der Einwirkung von essigsaurem Kali auf das Chlorid nicht. Mit essigsaurem Silber erhält man allerdings den Ester, aber in sehr geringen Mengen, so dass es nothwendig erschien, um ihn in grösseren Mengen darzustellen, zuerst das Chlorid in ein Jodür überzuführen, da die Naphtenjodüre überhaupt zu diesem Zwecke geeigneter sind.

Vorläufige Versuche mit dem oben beschriebenen aus Menthol und Jodwasserstoffsäure erhaltenen Jodür haben gezeigt, dass es leicht den Ester liefert, welcher verseift einen Alkohol giebt, der eine Flüssigkeit von mentholartigen Geruch vorstellt.

Weitere Versuche zur Darstellung des Alkohols aus dem Menthonaphten sind noch im Gange.

Ich gehe nun zu dem anderen Theil der Untersuchung über, welcher den Zweck verfolgt, die Beziehungen zwischen Menthol und der Terpinengruppe aufzuklären. Dass diese Verbindungen verwandt sind, war aus verschiedenen Thatsachen zu folgern. Schtschukarew[1]) erhielt bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Terpinhydrat den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der von dem oben beschriebenen Menthonaphten nicht zu unterscheiden war. Bouchardat und Lafont[2]) erhielten beim Erwärmen desselben Terpinhydrats mit Jodwasserstoffsäure im offenen Gefässe und nachfolgender Bearbeitung des Reactionsproductes mit essigsaurem Kali den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der

[1]) Journal der russischen chem. Gesellschaft 1890, 296.
[2]) Bulletin 1889, 8.

dem Menthen ähnlich zu sein scheint. Ausserdem haben Beckett und Wright[1]) aus Menthol und Terpinen das gleiche Cymol erhalten.

Um zu einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung der Terpene $C_{10}H_{16}$ zu gelangen, wurde vor allen Dingen versucht, aus Menthon, $C_{10}H_{18}O$, Wasser abzuspalten. Der dem Menthon analoge Campher, $C_{10}H_{16}O$, giebt bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid bekanntlich Cymol, $C_{10}H_{14}$.

Das Menthon wurde durch Einwirkung von Chromsäureanhydrid auf die Lösung des Menthols in Essigsäure bereitet. Das so erhaltene Menthon zeigte fortwährende Schwankung des Drehungsvermögens und der Drehungsrichtung, für welches Verhalten in der organischen Chemie keine Analogie zu finden war, bis Beckmann[2]) auf diesen selben Umstand stiess und die Existenz zweier Menthone von entgegengesetztem Drehungsvermögen, die leicht in einander übergehen, nachwies.

Bei der Einwirkung der berechneten Mengen von Phosphorsäureanhydrid auf Menthon (aus dem entsprechenden Menthonoxim nach Beckmann regenerirt) findet nach gelinder Erwärmung eine heftige Reaction statt und man erhält eine dickflüssige Schicht und darüber eine leichtbewegliche, welche hauptsächlich aus dem unangegriffenen Menthon bestand. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man das Phosphorsäureanhydrid in kleinen Mengen einträgt und das Ganze dann auf dem Wasserbade erhitzt. Die obere Schicht, von dem dickflüssigen abgehoben, muss noch mehrere Male mit Phosphorsäureanhydrid behandelt werden, um alles Menthon in den Kohlenwasserstoff überzuführen; doch ist die Ausbeute am letzteren sehr gering. Der Kohlenwasserstoff wird von der Phosphorsäure getrennt und giebt bei der fractionirten Destillation folgende Fractionen: 1. 130—150°, 2. 150—160°, 3. 160—165°, 4. 165—170° und 5. 170—173°. Die drei ersten sind sehr gering, die letzte ist die Hauptfraction. Alle Fractionen sind inactiv.

Die Analysen der letzten Fractionen gaben folgende Resultate:

I. 0.1800 g Substanz gaben 0.5786 g Kohlensäure und 0.2001 g Wasser
II. 0.1312 g « « 0.4225 g « « 0.1448 g «
III. 0.1844 g « « 0.5938 g « « 0.2054 g «

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_{16}$	für $C_{10}H_{18}$
C	87.65	87.74	87.82	88.23	86.95 pCt.
H	12.35	12.26	12.37	11.77	13.05 »

Die vorhergehenden Fractionen gaben ähnliche Resultate. Aus den Analysenzahlen ist zu ersehen, dass hier ein Gemisch von Kohlen-

---

[1]) Journ. of Chem. Soc. 1876, I. 1.
[2]) Ann. chem. Pharm. 250, 332.

wasserstoffen vorliegt, doch neigen sie mehr zu der Formel $C_{10}H_{16}$. Brom und Chlorwasserstoff werden addirt, doch ist es nicht gelungen, ein krystallinisches Product zu isoliren.

Mehr Interesse bietet die Untersuchung der dickflüssigen Schicht. In Aether gelöst und von der anhängenden Phosphorsäure durch Auswaschen mit Wasser gereinigt, wurde sie der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge geht bei 320—325° über. Die Analyse dieser Fraction gab folgende Zahlen.

I. 0.2140 g Substanz gaben 0.6880 g Kohlensäure und 0.2320 g Wasser
II. 0.2134 g « « 0.6854 g « « 0.2282 g «

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{16}$
C	87.68	87.60	88.23 pCt.
H	12.05	11.88	11.77 »

Es liegt hier offenbar ein Diterpen vor, was von einer Molecular-gewichtsbestimmung nach Raoult bestätigt wird:

Versuch I.	II.	Theorie für $C_{20}H_{32}$
266	265	272

Das Diterpen stellt ein äusserst dickflüssiges, fluorescirendes inactives Liquidum vor und besitzt das Spec. Gewicht $D\frac{0}{0} = 0.9535$ und $D\frac{20}{20} = 0.9414$. Es addirt Brom und Chlorwasserstoff; doch erhielt ich kein krystallinisches Product. Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure geht dieses Diterpen in ein amorphes, schwach gelbes Nitroproduct über. Die Ausbeute an diesem Polymeren ist bedeutend grösser, als die des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffes.

Offenbar findet unter dem Einflusse von Phosphorsäure Polymerisation statt. Um dies zu vermeiden, versuchte ich die Reaction in Petroläther lösung auszuführen. Doch findet hierbei keine Wasserabspaltung statt; nur verändert das Menthon sein Drehungsvermögen. Ebenso wirkt saures schwefelsaures Kali bei einstündigem Erhitzen auf 170°.

Mehr Aussicht zum reinen Terpen zu gelangen bot die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthon und die Abspaltung von Salzsäure aus dem Dichlorid. Campher $C_{10}H_{16}O$ geht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid sehr leicht in Cymol über.

Etwas über die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid wurde mit niedrigsiedendem Ligroïn übergossen und unter Abkühlen und Umschütteln das Menthon ($\alpha_D = +6.5°$) allmählich eingetragen, wobei sich fortwährend Salzsäure entwickelt. Nach Aufhören der Salzsäure-

entwicklung wurde das Product verarbeitet und der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck (60 mm) unterworfen, wobei zwei Producte isolirt worden sind.

Das erste siedet bei 205—208° unter Atmosphärendruck und stellt das Monochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ vor, wie die Analysen zeigten:

I. 0.1914 g Substanz gaben 0.4862 g Kohlensäure und 0.1914 g Wasser.
II. 0.4346 g Substanz gaben 0.3530 g Chlorsilber.
III. 0.1426 g Substanz gaben 0.1166 g Chlorsilber.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_{17}Cl$
C	69.28	—	—	69.56 pCt.
H	10.18	—	—	9.84 »
Cl	—	20.10	20.24	20.57 »

Es besitzt das Spec. Gewicht $D\frac{0}{0} = 0.9833$ und $D\frac{15}{15} = 0.970$ und lenkt die Polarisationsebene des Lichtes stark nach rechts ab: eine Schicht von 50 mm gab $\alpha_D = +30°$, von 75 mm gab $\alpha_D = +45°$.

Das zweite siedet bei 60 mm zwischen 150° und 155° und die Analyse gab folgende auf ein Dichlorid stimmende Zahlen:

0.1676 g Substanz gaben 0.3578 g Kohlensäure und 0.1330 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}Cl_2$
C	57.62	57.42 pCt.
H	8.82	8.61 »

Sein Spec. Gewicht $D\frac{0}{0} = 1.0824$.

So erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthon ein Dichlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, von dem der grösste Theil sich sofort nach seiner Entstehung unter Salzsäureabspaltung in das Monochlorid zersetzt, denn die Ausbeuten am letzteren sind doppelt so gross, als die des ersten.

Die Versuche, das zweite Molekül Salzsäure abzuspalten und aus dem Monochlorid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zu erhalten, führen zu der auffallenden Beobachtung, dass das Chlor im Monochlorid äusserst fest gebunden ist, so dass beim zehnstündigen Erwärmen auf 250° mit gleichen Mengen von essigsaurem Natron und Essigsäure das Chlorid vollkommen unverändert blieb und auch die Rotationsgrösse fand sich kaum verändert (34° statt 30°). Ebenso verändert sich das Chlorid nicht beim Erhitzen und Destilliren mit Chinolin.

Dieses Verhalten scheint mir einige Schlüsse auf die Structur des Chlorids zu gestatten.

So schien auch dieser Weg zur Darstellung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ aus Menthol keine Aussicht zu bieten und versuchte ich deshalb auf eine dritte Weise zu diesem Ziele zu gelangen, indem

ich das Menthen aus Menthylchlorid in ein Dibromid verwandelte, um aus diesem 2 Moleküle Bromwasserstoff abzuspalten.

Man löst Menthen $C_{10}H_{18}$ in der vierfachen Menge Essigsäure und fügt tropfenweise unter Kühlung Brom hinzu. Das vermittels Wasser ausgeschiedene und gereinigte Product wurde sorgfältig unter Druck von 50 mm fractionirt, wobei bei weitem der grösste Theil zwischen 167° und 172° übergeht und bei der Analyse die für das Mentendibromid, $C_{10}H_{18}Br_2$[1]), stimmenden Zahlen giebt:

0.2803 g Substanz gaben 0.4178 g Kohlensäure und 0.1684 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}Br_2$
C	40.63	40.27 pCt.
H	6.67	6.04 »

Beim Abkühlen krystallisirte das Dibromid nicht; im reinen Zustande stellt es ein ziemlich dickflüssiges Oel vom spec. Gewicht $D\frac{0}{0} = 1.4453$ vor.

Beim Erwärmen mit Anilin erhielt ich aus dem Dibromid einen immer noch bromhaltigen Kohlenwasserstoff, so dass ich zur Einwirkung von alkoholischem Kali griff. Das Dibromid wurde mit diesem Reagens 15 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das erhaltene Product siedet zwischen 172° und 177° und enthielt nur Spuren von Brom. Die Hauptfraction 172—174° (uncorr.) wurde analysirt.

I. 0.1594 g Substanz gaben 0.5134 g Kohlensäure und 0.1730 g Wasser.
II. 0.1666 g Substanz gaben 0.5384 g Kohlensäure und 0.1794 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{16}$
	I.	II.	
C	87.85	88.14	88.24 pCt.
H	12.05	11.96	11.76 »

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ besitzt einen limonenartigen Geruch und ein Spec. Gewicht $D\frac{0}{0} = 0.8540$ und $D\frac{20}{20} = 0.8408$; er addirt Brom und Chlorwasserstoff; doch sind bis jetzt keine krystallinischen Additionsproducte erhalten.

Die Thatsache, dass die Reductionsproducte des Terpinhydrats und des Menthols identisch zu sein scheinen, bestimmte mich, einen Uebergang von Terpinhydrat zu einem Alkohol der Zusammensetzung

---

[1]) Beckett und Wright glaubten aus Menthen ein Tetrabromdecan erhalten zu haben; nach diesen Versuchen und der oben erwähnten Molecularrefraction des Menthens ist diese Angabe als unwahrscheinlich zu bezeichnen.

und der Eigenschaften des Menthols zu suchen. Oben erwähnte ich, das Bouchardat und Lafont durch Erwärmen des Terpinhydrats mit Jodwasserstoffsäure im offenen Gefäss und Behandeln des so erhaltenen Productes mit essigsaurem Kali einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der dem Menthen ähnlich sieht, erhalten haben. Bekanntlich giebt das Terpinhydrat mit Jodwasserstoffsäure sofort das Dijodhydrat, bei weiterer Behandlung mit diesem Reagenz konnte das letztere nach folgender Gleichung ein Naphtenjodid $C_{10}H_{19}J$ geben:

$$C_{10}H_{16}2HJ + HJ = C_{10}H_{19}J + J_2.$$

Dies Jodid aber musste beim Erwärmen mit essigsaurem Kali durch Abspaltung von Jodwasserstoff den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ geben.

Ich beschloss daher die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Terpinhydrat nochmals zu studiren, um mein Augenmerk auf das hier zu erwartende Jodid $C_{10}H_{19}J$ zu richten.

Ein Theil Terpinhydrat wird mit 8 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 20 Stunden erwärmt, das entstehende Product durch Zusatz eine grossen Menge Wasser ausgeschieden und der wiederholten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Ein Theil bleibt stets im Destillationskolben zurück; der zuerst übergehende Theil ist leichter als Wasser und besteht aus einem Kohlenwasserstoff. Dann geht eine viel grössere Fraction über, die schwerer als Wasser ist, und die aus dem erwarteten Jodid besteht.

Die Kohlenwasserstofffraction geht beim Destilliren unter Atmosphärendruck bei 167—170° über. Dieser Kohlenwasserstoff hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$, doch halte ich es für möglich, dass hier eine Beimischung des von Schtschoukarew erhaltenen Naphtens $C_{10}H_{20}$ und des Dipentens vorhanden ist. Deswegen untersuchte ich dieses Product nicht weiter.

Die ganze Menge des Jodids wurde einer fractionirten Destillation beim Druck von 30 mm unterworfen, wobei die Hauptfraction zwischen 138—142° übergeht und ein ziemlich dickes Oel von dem charakteristischen Geruch der Naphtenjodide bildet. Die Jodbestimmung gab folgende Resultate:

I. 0.4580 g Substanz gaben 0.3960 g Jodsilber;

II. 0.4164 g Substanz gaben 0.3612 g Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_{19}J$
J	46.73	46.88	47.74 pCt.

Hier liegt also das Jodid, $C_{10}H_{19}J$, vor. Das Spec. Gewicht $D\frac{15}{15} = 1.370$.

Der beim Destilliren mit Wasserdämpfen zurückgebliebene Rückstand geht hauptsächlich zwischen 320° und 330° über. Die Fraction 320—325° wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

0.4742 g Substanz gaben 1.5298 g Kohlensäure und 0.5000 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	87.96	88.24 pCt.
H	11.72	11.76 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult gab folgendes Resultat:

Versuch		Theorie
I.	II.	für $C_{20}H_{32}$
264	263	272

Das specifische Gewicht ist $D\frac{0}{0} = 0.9521$ und $D\frac{20}{20} = 0.9428$.

Die physikalischen Eigenschaften dieses Diterpens kommen denen des Diterpens aus Menthon ausserordentlich nahe. Das specifische Gewicht wurde bei beiden Temperaturen mit demselben Pyknometer bestimmt und die Zahlen sind fast vollkommen identisch. Das Aussehen, der Geruch, der Geschmack sind dieselben; bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Product aus Terpinhydrat erhält man auch ein amorphes, gelbes Nitroproduct.

Um aus dem oben erwähnten Jodid $C_{10}H_{19}J$ einen Essigsäureester zu erhalten, zeigte es sich als genügend einen Theil Silberacetat mit der gleichen Menge Jodid zu übergiessen und unter Zusatz von 3 Theilen Aether 2 Tage stehen zu lassen. Unter diesen Bedingungen wird alles Jodid zersetzt. Schneller geht die Reaction auf dem Wasserbade vor sich. Es entsteht hierbei der erwartete Ester, der zwischen 220 und 225° übergeht und ausserdem entsteht immer selbst bei noch so vorsichtig gewählten Bedingungen ein Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 168—170°. Diesem Kohlenwasserstoff kommt unzweifelhaft die Formel $C_{10}H_{18}$ zu, wie eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer in Wasserstoffatmosphäre bestätigt (in Anilindämpfen):

Versuch	Ber. für $C_{10}H_{18}$.
4.75	4.76

Prof. Wallach hatte wiederum die Güte, die Molecularrefraction zu bestimmen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle demselben meinen Dank auszusprechen.

Bei 21° und specifisches Gewicht 0.813 ist $n_D = 1.45339$. Nach der Formel von Brühl berechnet sich daraus 45.89; für einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ mit einer Aethylenbindung berechnet sich 45.64.

Der Essigsäureester des zu erwartenden Alkohols wird mit der nach der Theorie berechneten Menge alkoholischer Kalilauge auf dem

Wasserbade erwärmt und das erhaltene Product fractionirt. Die Hauptmenge geht bei 210—214° über und wurde noch weiter fractionirt. Die Portion I siedete bei 210—112°; die Portion II siedete bei 212—214.5°.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0.1612 g Substanz gaben 0.4536 Kohlensäure und 0.1866 g Wasser.
II. 0.1987 g Substanz gaben 0.5607 g Kohlensäure und 0.2288 g Wasser.

	I.	II.	Ber. für $C_{10}H_{20}O$
C	76.74	76.95	76.92 pCt.
H	12.86	12.79	12.82 »
O	10.40	10.26	10.26 »

Dieser Alkohol besitzt einen starken Menthageruch und Geschmack, aber unterscheidet sich vom Menthol dadurch, dass er eine Flüssigkeit vorstellt und beim Erkalten nicht erstarrt. Sein specifisches Gewicht ist $D\frac{0}{0} = 0.9151$ und $D\frac{15}{15} = 0.9063$. Er ist inactiv.

Die Resultate der vorstehenden bei weitem noch nicht vollendeten Arbeit zusammenfassend, sehen wir, dass die im Anfang gestellten Fragen ihrer Lösung näher gerückt worden sind. Die Zugehörigkeit des Menthols zur Classe der Naphtene erhellt aus der Verwandlung in einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der in allen physikalischen Eigenschaften und in seinem chemischen Verhalten durchaus mit den bereits bekannten Naphtenen übereinstimmt. Angesichts des Uebergangs, den andere Forscher vom Menthol zum Cymol gefunden haben, ist unserem Naphten ein Ring von 6 Kohlenstoffatomen zuzuschreiben. Hier mag auf den Umstand hingewiesen werden, der zur Unterscheidung der Naphtene von den Paraffinen und Olefinen eine hervorragende Rolle spielen kann, nämlich auf das bedeutend höhere specifische Gewicht der Naphtene. Der Zusammenhang mit den Terpenen ist aus dem Uebergange des Terpinhydrats in einen dem Menthol nahestehenden Alkohol $C_{10}H_{20}O$ ersichtlich. Ausserdem ist ein einfacher Uebergang aus dem Menthol zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ bewerkstelligt worden. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt durchaus den Charakter eines Terpens, addirt Brom, Halogenwasserstoff, oxydirt sich leicht an der Luft u. s. w. Weitere Untersuchungen werden entscheiden, ob dieser Kohlenwasserstoff eines der bereits bekannten Terpene ist, oder ein neues.

Zum Schluss sei es mir gestattet Hrn. Prof. Markownikoff auch an dieser Stelle meinen besten Dank für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für den öfters gewährten werthvollen Rath auszusprechen.

103. A. Miolati: Ueber eine neue Bildungsweise der Hydroxamsäuren der Fettreihe.

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

Die Oxalhydroxamsäure von H. Lossen [1]) und die in neuerer Zeit von C. Hoffmann [2]) dargestellte Acethydroxamsäure waren bis jetzt die einzigen Repräsentanten dieser Körperklasse in der Fettreihe, während dagegen in der aromatischen Reihe eine grosse Anzahl derselben bekannt sind. Die Methode Hoffmann's, der Gewinnung von Acethydroxamsäure aus Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin kann, wie ich mich selbst mehrfach überzeugt habe, auch bei anderen Säureamiden angewandt werden, hat aber den Nachtheil, dass die Lösung des Säureamids mit dem Hydroxylamin ziemlich lange Zeit stehen bleiben muss, ehe die Umwandlung vollständig wird. Durch Erwärmen derselben befördert man zwar die Umwandlung, aber vermindert die Ausbeute an Hydroxamsäure.

Die aromatischen Hydroxamsäuren entstehen bekanntlich durch directe Einführung der Säureradicale in das Molekül des Hydroxylamins mittels Säurechloriden. Die entsprechende Reaction kann wegen der leichten Zersetzbarkeit der Säurechloride in der Fettreihe nicht angewandt werden; aber es scheint noch nicht untersucht worden zu sein, wie die in vielen Fällen den Säurechloriden analog wirkenden Säureanhydride auf Hydroxylamin reagiren.

Nach meinen Versuchen entstehen Hydroxamsäuren der Fettreihe sehr leicht beim Erwärmen von salzsaurem Hydroxylamin mit Säureanhydriden.

Wenn man 1 Molekül fein gepulvertes und trockenes salzsaures Hydroxylamin mit ungefähr 2 Molekülen Säureanhydrid am Rückflusskühler kocht, so löst sich das salzsaure Salz in dem Anhydrid allmählich auf, während Salzsäure in grosser Menge entweicht. Hat die Entwickelung derselben aufgehört (was ungefähr nach etwa einer Stunde eintritt), so verdünnt man die erkaltete Lösung mit Wasser, neutralisirt sie mit Alkalicarbonat und versetzt sie mit überschüssigem Kupferacetat. Es fällt alsdann in reichlicher Menge das basische Kupfersalz der Hydroxamsäure als grasgrünes Pulver aus. Das trockene Kupfersalz wird weiter nach C. Hoffmann in absolutem Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem alkoholischen Filtrat bekommt man beim Eindampfen die freie Hydroxamsäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., 150, 314.

[2]) Diese Berichte XXII, 2854.

Die z. B. für die Darstellung der Acethydroxamsäure geltende Gleichung:

$$H_3NOH.HCl + (CH_3CO)_2O = HCl + HOCOCH_3 + CH_3CONHOH,$$

drückt indess den Verlauf der Reaction nicht vollständig aus.

Da nämlich in der ursprünglichen, nicht mit Alkalicarbonat neutralisirten Lösung durch Kupferacetat nicht das Kupfersalz der betreffenden Acethydroxamsäure, sondern überhaupt keine Fällung erzeugt wird, trotzdem das einmal gefällte Kupfersalz in Essigsäure nicht löslich ist, so wird in der ursprünglichen Lösung wohl nicht Acethydroxamsäure, sondern höchst wahrscheinlich »Diacethydroxamsäure« oder nach A. Werner's[1]) Nomenclatur »Acethydroxamsäureacetylester«, $CH_3-C(=NOH)-OCOCH_3$ vorhanden sein und diese erst durch Alkalicarbonat zu Acethydroxamsäure verseift werden[2]).

Die Ausbeute ist, auf die angewandte Menge des salzsauren Hydroxylamins berechnet, nahezu quantitativ; aber ist es nothwendig, einen Ueberschuss an Säureanhydrid anzuwenden, damit die entstandene Diacylhydroxamsäure durch die Hitze nicht zersetzt und das bei der Reaction entstandene Wasser gebunden werde. Freilich wirkt auch die entweichende Salzsäure gewiss schädlich; wahrscheinlich dürften durch Anwendung fettsaurer Salze des Hydroxylamins oder noch besser des jetzt zugänglichen freien Hydroxylamins die Hydroxamsäuren noch viel leichter entstehen.

Nach dieser Methode habe ich schon mehrere Hydroxamsäuren dargestellt; ich führe vorläufig nur die zwei ersten als Beispiel vor.

Acethydroxamsäure, von C. Hoffmann aus Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin mit ½ Molekül Krystallwasser gewonnen, erhielt ich wie oben beschrieben, als eine zwar hygroskopische, aber im Exsiccator wasserfrei werdende Substanz.

0.2491 g im Vacuum getrockene Substanz gaben 40 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 736 mm Druck.

Ber. für $C_2H_5O_2N$	Gefunden
N 18.67	18.63 pCt.

Propionhydroxamsäure, $CH_3.CH_2-C(OH)=NOH$, aus Propionsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in grossen, wohlgebildeten, wasserhellen Prismen, schmilzt bei 85° und ist, wie Acethydroxamsäure, in Aether und Benzol ganz oder so gut wie un-

[1]) Diese Berichte XXV, 27.

[2]) Diese Vermuthung wird durch die folgende Mittheilung von A. Hantzsch bestätigt.

löslich, etwas leichter in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Wasser. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Aether als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ausgefällt. Wie alle Hydroxamsäuren der Fettreihe giebt die wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv kirschenrothe Färbung.

0.1837 g Substanz gaben 25.8 ccm feuchten Stickstoff bei 737 mm Druck und 13°.

	Ber. für $C_3H_7O_2N$	Gefunden
N	15.73	16.00 pCt.

Die zum Vergleiche aus Propionamid dargestellte Säure besass dieselben Eigenschaften.

Es sei hier noch bemerkt, dass durch Kochen von wasserfreier Ameisensäure mit salzsaurem Hydroxylamin die Formhydroxamsäure, $CH\langle^{NOH}_{OH}$, entsteht, deren Kupfersalz schon dargestellt und analysirt wurde.

Diese noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche habe ich nur in Rücksicht auf die folgende Publication schon jetzt mitgetheilt. In der Gazzette chimica Italiana werde ich dieselben ausführlich veröffentlichen.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

104. A. Hantzsch. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloral.

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

Obwohl es bekannt ist, dass durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloral, zufolge einer kürzlich erschienenen Notiz von V. Meyer[1]) zuerst das normale Trichloraldoxim $CCl_3.CH=N.OH$ und zufolge einer älteren Mittheilung von Naegeli[2]) durch überschüssiges Hydroxylamin Chlorglyoxim $CCl:NOH—CH:NOH$ entsteht, so habe ich doch die genannte Reaction in der Absicht nochmals genauer untersucht, hierbei vielleicht auf Stereoisomerien zu stossen und damit auch in der Fettreihe Beispiele für raumisomere Aldoxime bezw. Glyoxime zu finden. Dieser Versuch ist beim Chlorglyoxim, nicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. 264, 119.
[2]) Diese Berichte XIX, 499.

aber beim Trichloraldoxim erfolgreich gewesen; von ersterem wurden zwei Stereoisomere entdeckt, von dem letzteren ist dagegen nur die bereits bekannte Form existenzfähig. Wenigstens führten alle Umlagerungsversuche nur zu ein und demselben Oxim. Dass das Trichloraldoxim in zwei Stereoisomeren besteht, ist also mindestens sehr unwahrscheinlich.

Trotzdem ist bei dieser Gelegenheit eine bisher noch nicht bekannte Substanz, sogar das primäre Product der Einwirkung von Chloral auf Hydroxylamin aufgefunden worden. Dieselbe ist ein aus beiden Componenten gebildetes

Additionsproduct,

$$CCl_3 - CHO + H_2NON = CCl_3 - CH<^{OH}_{NH(OH)}$$

und entspricht als Chloral-Hydroxylamin ganz dem Chloralammoniak, bezw. dem Aldehydammoniak, zeigt somit, dass auch der Bildung von Oximen, wie zu erwarten, eine Anlagerung von Hydroxylamin an die Carbonylverbindung vorausgeht, dass also Hydroxylamin und Ammoniak zuerst gleichartig reagiren.

Das Chloral-Hydroxylamin wurde zuerst als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlorglyoxims beobachtet; es entsteht aber besser, fast quantitativ, folgendermaassen: 1 Mol. Chloralhydrat wird mit 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. pulverisirter Soda verrieben; die Masse wird hierbei erst teigig, dann dünnflüssig und schliesslich wieder fest. Nach mehrstündigem Stehen im Exsiccator wird sie in ganz wenig Wasser gelöst und mit Aether extrahirt. Aus dem getrockneten Auszuge krystallisirt das Additionsproduct nahezu rein aus; durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Benzol kann es eventuell gereinigt werden. Es bildet schöne glänzende Schuppen, welche völlig rein bei 98°, minder rein aber schon gegen 85° schmelzen und ist leicht in Aether und Alkohol, weniger leicht in Wasser, schwer in Benzol und Chloroform löslich. Absolut rein wahrscheinlich geruchlos, haftet ihm doch fast stets der sehr charakteristische heftige Geruch des V. Meyer'schen Trichloraldoxims an. Nur das bei 98° schmelzende Präparat ist geruchlos.

Ber. für $C_2Cl_3H_4NO_2$		Gefunden					
C	13.29	13.17	13.27	—	—	—	pCt.
H	2.22	2.55	2.89	—	—	—	»
N	7.75	—	—	7.92	—	—	»
Cl	58.87	—	—	—	59.1	59.2	»

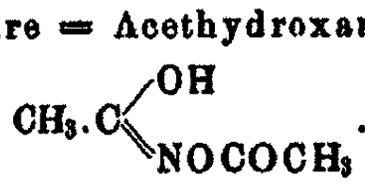
Im Gegensatz zum Trichloraldoxim giebt es, wenn völlig rein, mit Silbernitratlösung auch nach längerer Zeit keine Fällung von Chlorsilber. Im Exsiccator lässt es sich beliebig lange aufbewahren;

dagegen verflüssigt es sich allmählich beim Stehen an der Luft oder auch in geschlossenen Gefässen unter Bildung von Trichloraldoxim, salzsaurem Hydroxylamin und noch anderen, nicht näher untersuchten Producten, also in ziemlich complicirter Weise. Durch Kali, Ammoniak und heisse Sodalösung wird es unter Abscheidung von Chloroform ebenfalls zerstört. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung zur Trockne entweicht Chloral und es bleibt salzsaures Hydroxylamin zurück. Auch trocknes Salzsäuregas und selbst Acetylchlorid fällen aus der absolut ätherischen Lösung dasselbe Salz aus. In all' diesen Fällen wird es also mit Leichtigkeit wieder in seine Componenten gespalten, ohne in glatter Weise durch Wasserverlust in das echte Trichloraldoxim überzugehen. Es ist also danach ein wahres Additionsproduct und nicht, wie Anfangs gehofft wurde, das Hydrat eines stereoisomeren Trichloraldoxims. Dass es aber in Lösung, wenigstens in Eisessiglösung, als einheitliches Molekül besteht und nicht in Chloral und Hydroxylamin gespalten ist, ergab die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann:

Substanz	Concentration	Depression	Mol.-Gew. gefunden	Berechnet für $C_2H_4Cl_3O_2N$
0.1725 g	1.633	0.298°	214	209
0.3042 g	2.880	0.514°	218	

Mit Essiganhydrid giebt es kein Acetat, sondern reagirt in unerwarteter Weise. Beim Verdunsten dieser Lösung, auch im Vacuum, bleibt schliesslich eine krystallisirende Substanz zurück; dieselbe ist indess frei von Chlor und nichts anderes als

Diacethydroxamsäure = Acethydroxamsäure-Acetylester,



Danach hat nur das durch Spaltung erzeugte freie Hydroxylamin mit dem Essiganhydrid reagirt, während das Chloral verflüchtigt worden ist.

Acethydroxamsäure-Acetyläther bildet weisse Nadeln vom Schmp. 89°, ist in Wasser sehr leicht löslich, reagirt stark sauer und giebt in reinem Zustande weder mit Kupferacetat eine Fällung noch mit Eisenchlorid eine Färbung, verhält sich also ganz wie die sogen. Dibenzhydroxamsäure (Benzhydroxamsäure-Benzoylester).

	Ber. für $C_4H_7NO_3$	Gefunden				
C	41.02	40.95	40.41	—	—	pCt.
H	5.68	6.43	5.65	—	—	»
N	11.99	—	—	11.90	11.89	»

Dagegen spaltet sich die Verbindung sehr leicht in Essigsäure und Acethydroxamsäure; und da letztere ein voluminöses Kupfersalz und eine dunkelrothe Ferrichlorid-Reaction erzeugt, so wird auch Acethydroxamsäure-Acetyläther durch Erwärmen mit Kupferacetat grün gefällt und giebt bereits nach längerem Stehen oder Erwärmen mit Sodalösung die bekannte intensiv dunkelrothe Färbung mit Eisenchlorid.

Dass die aus Chloral-Hydroxylamin und Essiganhydrid gebildete Substanz wirklich diese Verbindung darstellt, erwies sich auch durch eine directe Synthese der sogen. Diacethydroxamsäure aus salzsaurem Hydroxylamin und Essiganhydrid.

Wird feines gepulvertes und über Schwefelsäure völlig entwässertes Hydroxylaminchlorhydrat mit überschüssigem Essiganhydrid gekocht, bis keine Salzsäure mehr entweicht und dann das überschüssige Anhydrid bei etwa 100° abgetrieben, so erstarrt der Rückstand allmählich im Exsiccator zu langen dicken Nadeln und wird am besten aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Präparat ist von dem oben beschriebenen selbst mikroskopisch nicht zu unterscheiden, schmilzt ebenfalls bei 89° und giebt anfänglich auch keine Reaction mit Kupferacetat und Eisenchlorid. Trotzdem hat der so gewonnene Acethydroxamsäureacetylester trotz vielfacher Reinigungsversuche nie völlig rein erhalten werden können; er gab stets eine geringe Chlorreaction, enthielt also Spuren von salzsaurem Hydroxylamin und ergab dementsprechend auch bei der Analyse nicht ganz scharf stimmende Zahlen:

Ber. für $C_4H_7NO_3$		Gefunden	
C	41.02	40.55	— pCt.
H	5.98	5.69	— »
N	11.96	—	11.71 »

Molecular gewichtsbestimmungen wurden nach kryoskopischer und ebullioskopischer Methode ausgeführt:

1. Kryoskopisch in Lösung von Eisessig vom Schmp. 15.60°:

	Substanz	Concentration	Depression	Mol.-Gewicht	Berechnet
I.	0.0860 g	0.8144	0.274°	115	117
II.	0.1682 g	1.5920	0.563°	116	

2. Ebullioskopisch in Lösung von Aether vom Sdp. 33.56°:

	Substanz	Concentration	Depression	Mol.-Gewicht	Berechnet
I.	0.2267 g	1.095	0.212°	109	117
II.	0.1776 g	0.7106	0.134°	111	

Die hiermit nachgewiesene Bildung von Acetylhydroxamsäure-Acetylester aus salzsaurem Hydroxylamin und Essiganhydrid bestätigt

zugleich die in der vorhergehenden Mittheilung ausgesprochene Vermuthung von A. Miolati, dass der Entstehung der von ihm isolirten Acethydroxamsäure die von Diacethydroxamsäure vorausgeht. — Auf die zweite Phase der Reaction zwischen Chloralhydrat und Hydroxylamin, welche zur Bildung von Chlorglyoxim führt, wird in der folgenden Mittheilung Bezug genommen werden.

Zürich, im Februar 1892.

---

105. A. Hantzsch: Ueber Stereoisomerie bei Glyoximen der Fettreihe.

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

Die einzigen Beispiele stereoisomerer Oxime der Fettreihe waren bisher in den in meinem Laboratorium aufgefundenen Monoximido- und Dioximidobernsteinsäuren Cramer's und Söderbaum's gegeben. Letztere stellen, entsprechend ihrer Structurformel COOH.CNOH. CNON.COOH als Glyoximdicarbonsäuren zugleich das erste Beispiel stereoisomeer Glyoxime in der Fettreihe dar, denen in der Benzolreihe die Diphenylglyoxime und die kürzlich entdeckten Monophenylglyoxime Russanow's entsprechen.

Die Versuche, bei den einfachen fetten Glyoximen Stereoisomerie nachzuweisen, sind beim Glyoxim und seinen Alkylderivaten bisher ganz erfolglos geblieben, und werden daher nur ganz kurz behandelt; beim Chlorglyoxim sind sie indess geglückt.

Gewöhnliches Glyoxim CH:NOH — CH:NOH konnte unter allen Umständen nur in ein und derselben bereits bekannten Form erhalten werden. Es blieb beim Einleiten von Salzsäuregas, aber auch beim Ausfällen der alkalischen Lösung durch Kohlendioxyd unverändert und wurde durch Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung völlig zerstört, d. i. jedenfalls in Cyan verwandelt; wenigstens hinterliess die Lösung nach dem Ausschütteln mit Wasser keinen irgend erheblichen Rückstand, und das Wasser enthielt keine Oxalsäure.

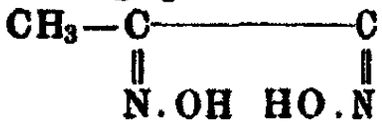
Das bereits dargestellte Glyoximdiacetat $CH:NOCOH_3$ —$CH:NOCOCH_3$ vom Schmp. 126° ist durch grosse Beständigkeit vor den Acetaten der gewöhnlichen Aldoxime ausgezeichnet. Es lässt sich selbst aus heissem Wasser grossentheils unverändert umkrystallisiren und zerfällt auch mit Natriumcarbonat oder Aetznatron nur theilweise in Cyan, bez. Blausäure und Kohlensäure, — so dass man hier nicht

wie bei den Aldoximen entscheiden kann, ob dem Glyoxim die von vornherein wahrscheinlichere Configurationsformel eines Antiglyoxims

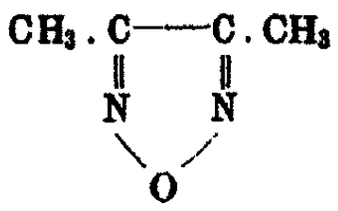


wirklich zukommt. Auch durch Acetylchlorid, welches doch sonst häufig ein von dem durch Anhydrid gebildeten verschiedenes, stereoisomeres Acetat erzeugt, führt hier, freilich bedeutend langsamer, zu demselben Diacetat, welches nur leicht durch etwas Monacetat verunreinigt ist. — Vielleicht ist die grössere Beständigkeit des Glyoximdiacetates gegenüber den leicht in Essigsäure und Nitrile zerfallenden Aldoximacetaten darauf zurückzuführen, dass es im Gegensatze zu letzteren, eine symmetrische Constitution besitzt, wie denn bekanntlich überhaupt symmetrische Verbindungen, z. B. Acetondicarbonsäure viel stabiler sind als die entsprechenden asymmetrischen, z. B. Acetessigsäure.

Das Monomethylglyoxim $CH_3.C:NOH-CH:NOH$ verhielt sich nicht wesentlich verschieden; ebenso das Dimethylglyoxim $CH_3.C:NOH-CNOH:CH_3$. Nur werde von letzterem hervorgehoben, dass es sich weder in freiem Zustande noch in Form seines Diacetates[1]) gemäss der aus Analogiegründen wahrscheinlichen Configuration eines Synglyoxims

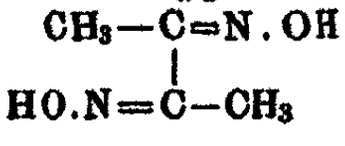


zu Dimethylazoxazol



anhydrisiren liess.

Man ersieht aus diesen Versuchen eben nur, dass die Methoden, nach welchen man stereoisomere Monoxime gewinnen und ihre Configuration bestimmen kann, sich nicht direct auf die einfachen Glyoxime übertragen lassen. Wahrscheinlich werden diese Reactionen dadurch getrübt, bez. wird das Verhalten der Glyoxime dadurch beeinflusst, dass sie zwei mit einander verbundene oximtragende Kohlenstoffatome enthalten, wodurch die gegenseitige Lage bez. Entfernung der beiden Oximgruppen sehr beeinflusst werden kann. So z. B. könnte die Unfähigkeit des Dimethylglyoxims, sich zu Dimethylazoxazol zu anhydrisiren, vielleicht darauf beruhen, dass es, — ganz unabhängig von der Configuration der Oximgruppen — in der Lage



[1]) V. Meyer, diese Berichte XXI, 3528.

so begünstigt wäre, dass es sich überhaupt nicht durch Drehung in die der Anhydrisirung nothwendig vorangehende Lage $\begin{matrix}CH_3-C=NOH\\ |\\ CH_3-C=NOH\end{matrix}$ bringen liesse.

Dagegen besteht wie bereits erwähnt **Stereoisomerie** bei den **Chlorglyoximen, Cl.CNOH—CNOH.H.**

Von den vier denkbaren Raumisomeren nach folgendem Schema:

1. $Cl-C(=N-OH)-C(=N-OH)-H$ — Chlorantiglyoxim
2. $Cl-C(=N-OH)-C(=N-OH)-H$ — Anti-Chloramphiglyoxim
3. $Cl-C(=N.OH)-C(=HO.N)-H$ — Chlorsynglyoxim
4. $Cl-C(=HO-N)-C(=HO-N)-H$ — Syn-Chloramphiglyoxim

konnten allerdings nur zwei aufgefunden werden. Auch die Configuration derselben hat sich nicht so sicher bestimmen lassen, wie dies bei stereoisomeren Monoximen möglich ist; sie ergiebt sich indess mit grosser Wahrscheinlichkeit durch folgende Ueberlegung aus dem Verhalten der beiden Stereoisomeren:

Das eine der beiden Chlorglyoxime, und zwar das bereits bekannte, von **Naegeli** dargestellte, ist beständig in alkalischer und ammoniakalischer Lösung und bildet Salze; das andere, neu aufgefundene Isomere, aus jenem durch Salzsäuregas entstehend und in jenes durch sehr verdünnte Alkalien partiell zurückgehend, zersetzt sich durch concentrirte Alkalien und besonders leicht und geradezu explosionsartig mit concentrirtem Ammoniak unter Abspaltung von unterchloriger Säure. Danach werden, gemäss dem Princip der intramolecularen Reaction räumlich benachbarter Gruppen, in diesem gegen Ammoniak empfindlichen Chlorglyoxim die Bestandtheile der unterchlorigen Säure, Cl und OH, einander benachbart, in dem ursprünglichen Glyoxim also von einander entfernt sein. Ersteres besitzt also die Configuration 1 oder 4 mit der Gruppe $\begin{matrix}Cl-C\\ \|\\ HO-N\end{matrix}$ letztere die Configuration 2 oder 3, mit der Gruppe $\begin{matrix}Cl-C\\ \|\\ N-OH\end{matrix}$. Welche räumliche Anordnung nun die andere Hälfte des Moleküles Cl.CNOH—CNOH.H, d. i. die Aldoximgruppe CNOH.H besitzt, hat sich direct allerdings nicht entscheiden lassen, da, wie bereits erwähnt, bei diesen, wie auch bei anderen Glyoximen der Fettreihe, die für die Configuration der bisher

bekannten Oxime charakteristischen Reactionen nicht scharf und eindeutig hervortreten. Es gilt dies sowohl für die der Configuration —C—H ‖ N—OH bei den eigentlichen Aldoximen zukommende Nitrilbildung —C ‖ N, als auch für die der entgegengesetzten Configuration —C—H ‖ HO—N bei »Synglyoximen« zukommende Anhydrisirung zu Azoxazolen —C—C— ‖ ‖ N.O.N.

Trotzdem dürften für beide Chlorglyoxime die Configurationen —C—H ‖ HO—N 3 und 4 mit der Gruppe aus Analogiegründen wenig wahrscheinlich sein, vor allem wenn man bedenkt, dass bei den nächst verwandten Monophenylglyoximen $C_6H_5 . CNOH . CNOH . H$ die letzt erwähnte Configuration in freiem Zustande äusserst labil ist, und dass die durch Salzsäuregas gebildete Form das Antidioxim $C_6H_5 . C . C . H$ ‖ ‖ HO . N N . OH darstellt.

Danach dürfte das auf analoge Weise, also ebenfalls durch Salzsäuregas gebildete, leicht unterchlorige Säure abspaltende Chlorglyoxim als Antichlorglyoxim Cl—C—C—H ‖ ‖ HO—N N . OH, und das ursprüngliche Oxim als ein Chloramphiglyoxim Cl—C C—H ‖ ‖ N—OH N—OH aufzufassen sein.

Chloramphiglyoxim Cl—C ···· C—H ‖ ‖ N—OH N—OH.

Dieses »gewöhnliche« Chlorglyoxim ist von Naegeli nur in so geringer Ausbeute aus Chloral und Hydroxylamin erhalten worden, dass es nicht weiter untersucht wurde. In einer Ausbeute von etwa 40 pCt. der Theorie entsteht es folgendermaassen:

1 Mol. Chloralhydrat wird zu der Lösung von 1½ Mol. Soda und 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin gebracht und etwa vier Stunden lang stehen gelassen. Hierbei scheidet sich, wenn die Lösung concentrirt ist, in der Regel das in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Additionsproduct krystallinisch aus. Nun macht man unter Eiskühlung durch Zusatz von etwas mehr als 4 Mol. Natron stark

alkalisch, wobei sich stets unter Gelbfärbung eine erhebliche Menge von Chloroform abscheidet. Säuert man nun wieder in der Kältemischung durch Schwefelsäure an, so fällt ein dicker Krystallbrei von Chlorglyoxim aus, der meist noch von etwas Glaubersalz verunreinigt ist und daher zweckmässig abgesogen und aus Aether umkrystallisirt wird. Auch die Mutterlauge wird mit Aether erschöpft. Die vereinigten ätherischen Rückstände ergeben beim Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser schöne, lange farblose seidenglänzende Nadeln. Dieses Chlorglyoxim enthält alsdann 1 Mol. Krystallwasser, das unter Verwitterung bereits über Schwefelsäure abgegeben wird.

Ber. für $C_2H_3O_2N_2Cl+HO$		Gefunden
HO	12.81	12.62 pCt.

Beim raschen Erhitzen schmilzt die wasserhaltige Substanz gegen 114° in ihrem Krystallwasser, erstarrt dann wieder, färbt sich bei höherem Erhitzen gelb und zersetzt sich bei 150° unter lebhafter Gasentwicklung.

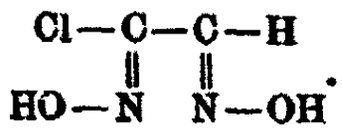
Die entwässerte, bereits von Nägeli analysirte Substanz ergab:

Ber. für $C_2H_3O_2N_2Cl$		Gefunden	
C	19.59	19.49	— pCt.
H	2.44	2.62	— »
N	22.85	—	22.80 »

Dieses Chlorglyoxim ist wenig in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Es wird nur durch sehr concentrirte Alkalien unter Gelbfärbung zersetzt, löst sich aber in verdünntem Natron und vor allem in Ammoniak unverändert auf. Beim Einleiten von Ammoniakgas in die trockene ätherische Lösung des Oxims fällt das Ammonsalz in kleinen Prismen aus. Es kann aus Wasser vorsichtig unverändert umkrystallisirt werden, schmilzt unter Zersetzung bei 114—115° und bildet beim Ansäuern das ursprüngliche Chlorglyoxim zurück.

Durch wasserhaltige Säuren wird das ursprüngliche Oxim nicht verändert, wohl aber durch trockene Salzsäure verwandelt in das isomere

Chlorantiglyoxim 

Leitet man trockenen Chlorwasserstoff durch die absolut ätherische Lösung des Oxims vom Schmp. 150°, so erhält man nach dem Abdunsten des Aethers über Kalk charakteristische kleine Warzen, die sich schon äusserlich von den Nadeln des ursprünglichen Oxims scharf unterscheiden. Dieses neue Chlorglyoxim zeigt ungefähr die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie jenes, lässt sich auch aus

heissem Wasser, indess nur unter theilweiser Zersetzung, in kleinen warzenförmigen Aggregaten umkrystallisiren, schmilzt aber erst, und zwar ohne sich vorher zu bräunen, bei 161° unter lebhafter Zersetzung, krystallisirt auch stets ohne Wasser.

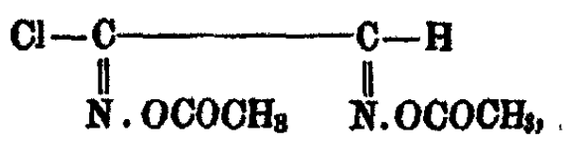
	Ber. für $C_2H_3O_2N_2Cl$	Gefunden I.	II.	
C	19.60	19.6	—	pCt.
H	2.44	2.7	—	»
A	22.95	—	23.3	»

Am schärfsten kennzeichnet es sich durch seine Empfindlichkeit gegen Alkalien. Durch gewöhnliches Natron wird es unter Gelbfärbung, durch concentrirtes Ammoniak unter Bräunung explosionsartig zersetzt. Hierbei wird das gesammte Chlor herausgenommen und hinterbleibt als Salmiak, während die erste Phase des Processes, die stürmische Zersetzung unter Gasentwickelung, wohl durch die Bildung und den augenblicklichen Zerfall von Ammoniumhypochlorit zu erklären ist. Die entsprechend der Configuration hierbei abgespaltene unterchlorige Säure ist, wie zu erwarten, hier nicht direct nachzuweisen, weil sie sich mit dem gleichzeitig gebildeten zweiten Zersetzungsproduct gegenseitig zerstören wird. Wohl aber lässt sich auf anderem Wege nachweisen, dass das hochschmelzende Chlorglyoxim viel leichter unterchlorige Säure abspaltet, als das niedrigschmelzende. Wenn man nämlich durch eine concentrirte Lösung des Antiglyoxims den elektrischen Strom hindurchleitet, so bläut dieselbe sehr rasch Jodkalium-Stärke und riecht bald darauf intensiv nach Chlor, während die Lösung des Amphiglyoxims unter gleichen Bedingungen nicht in diesem Sinne verändert wird.

Durch sehr verdünnte Alkalien wird das Chlorantiglyoxim allerdings scheinbar unverändert gelöst, aber hierbei augenblicklich in das Chloramphiglyoxim verwandelt, wobei man indess unter Kühlung und zweckmässig mit einer alkoholischen Lösung des Oxims arbeiten soll. Aus der Natronlösung wird alsdann beim Ansäuern das ursprüngliche Oxim vom Schmelzpunkt 150°, aus der Ammoniaklösung beim Verdunsten das bei 114° schmelzende Ammonsalz dieses Oxims erhalten.

Auch hier bestehen also die mehrfach erwähnten Gegensätze, denen zufolge das eine stereoisomere Oxim in alkalischer und das andere in saurer Lösung begünstigt ist.

Die Verschiedenheit der beiden Isomeren bleibt auch erhalten bei den Acetylderivaten der Chlorglyoxime.

Chloramphiglyoxim-Diacetat, 
bildet sich schon beim Lösen des ursprünglichen Dioxims in kaltem

Essiganhydrid und krystallisirt beim Verdunsten über Natron in Tafeln vom Schmelzpunkt 114°, ist schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Chloroform löslich. Gleich dem Glyoximdiacetat ist es sehr beständig und läset sich selbst aus heissem Wasser grösstentheils unverändert umkrystallisiren.

Ber. für $C_6H_7N_2O_4Cl$		Gefunden
C	34.87	35.06 pCt.
H	3.39	3.61 »

Durch Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung wird es in demselben Sinne, wie das Chlorglyoxim selbst, umgelagert, d. i. zu

Chlorantiglyoximdiacetat, $\begin{matrix} Cl-C=\!=C-H \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3COO.N \quad N.OCOCH_3. \end{matrix}$

Dasselbe entsteht direct aus dem Chlorantiglyoxim durch Kochen mit überschüssigem Essiganhydrid, krystallisirt wie sein Isomeres in Tafeln, zeigt auch ähnliches Verhalten gegen Lösungsmittel, schmilzt aber bereits bei 90.5°.

Ber. für $C_6H_7N_2O_4Cl$		Gefunden
C	34.87	34.85 pCt.
H	3.39	3.59 »

Während durch Essiganhydrid aus dem Amphiglyoxim stets direct das Diacetat entsteht, erhält man aus dem Antiglyoxim leicht zuerst Chlorantiglyoxim-Monacetat, wahrscheinlich von der Formel

$$\begin{matrix} Cl.C-C.H \\ \| \quad \| \\ HO.N \quad N.OCOCH_3 \end{matrix}$$

Dasselbe bildet sich vorwiegend, wenn man das Antiglyoxim in der Kälte oder zur Beschleunigung der hierbei sehr langsam verlaufenden Reaction unter ganz gelindem Erwärmen mit Essiganhydrid behandelt, und ausschliesslich, wenn die ätherische Lösung dieses Chlorglyoxims mit Essiganhydrid auch im Ueberschusse versetzt wird. Alsdann krystallisirt es beim Eindunsten nahezu quantitativ aus. Es schmilzt bei 163°, und ist im Gegensatze zu den Diacetaten in Alkohol und Aether leicht, aber in Benzol und Chloroform schwer löslich, kann daher bequem von jenen getrennt werden.

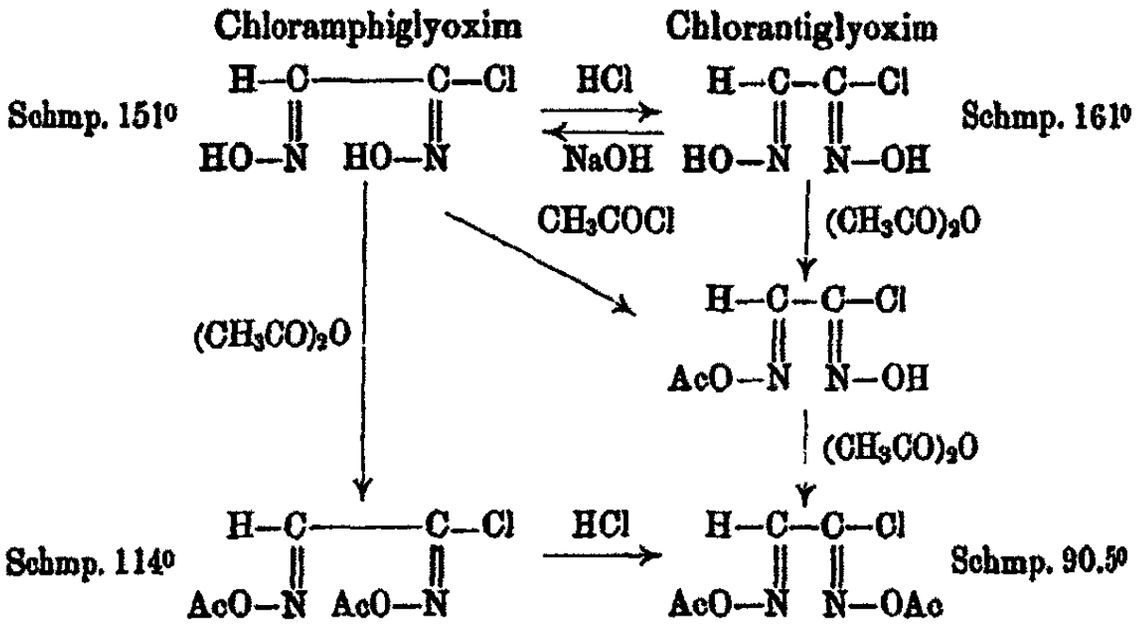
Ber. für $C_4H_5N_2O_3Cl$		Gefunden		
C	29.18	29.11	29.08	— pCt.
H	3.04	3.28	3.46	— »
N	21.57	—	—	21.64 »

Dasselbe Monacetat entsteht ebenfalls ausschliesslich, wenn man eines der beiden Chlorglyoxime in der Kälte mit Acetylchlorid be-

handelt; es geht also die Configuration des Amphidioxims hierbei durch die bei dieser Acetylirung frei werdende Salzsäure in die des Antidioxims über.

Die Versuche, aus den Acetaten der Chlorglyoxime, ähnlich wie aus denen der Synaldoxime, Nitrile zu erhalten, und dadurch ihre Configurationsformeln zu bestätigen, waren erfolglos. Die beiden Diacetate werden in wässrig- alkoholischer Verdünnung durch Natriumcarbonat schon in der Kälte völlig zersetzt und liefern unter Anderem Blausäure. Auch aus dem Monacetat des Chlorantiglyoxims entsteht nicht das zu erwartende Nitril Cl . CNOH—CN; man müsste denn ein unter denselben Bedingungen in sehr geringer Menge isolirbares Oel dafür halten, welches sich indess nicht reinigen liess und bei längerer Berührung mit Soda ebenfalls völlig verschwindet.

Die Beziehungen zwischen den stereoisomeren Chlorglyoximen und ihren Derivaten werden durch folgende Tabelle dargestellt:



Bei diesen Versuchen über die Chlorglyoxime, sowie auch bei den vorangehenden über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloral habe ich mich der Mitwirkung der Herren Dr. F. Kraft und L. Röder erfreuen können. Ich statte denselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank ab.

Zürich, im Februar 1892.

106. C. Cramer. Ueber Oximidoessigsäure und den sogen. Oximidoessigäther.

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

Die Oximidoessigsäure, das erste Glied der fetten Oximidosäuren, war auffallender Weise bisher noch nicht bekannt. Allerdings hat Pröpper[1]) eine Verbindung beschrieben, die er als den Aether der Oximidoessigsäure betrachten zu müssen glaubte; allein alle seine Versuche, diese aus Acetessigäther und rother, rauchender Salpetersäure entstandene Substanz in die Säure selbst zu verwandeln, waren erfolglos; an deren Stelle entstanden stets Zersetzungsproducte: bei der Verseifung mit Alkalien Kohlensäure und Blausäure, bei der Verseifung mit Säuren Hydroxylamin und Oxalsäure.

Vielleicht ist durch diese Resultate die Meinung erzeugt worden, die Oximidoessigsäure sei eine so zersetzliche Substanz, dass sie nach der bekannten Reaction aus Glyoxylsäure und Hydroxylamin auch nicht entstehen werde; jedenfalls ist es merkwürdig, dass sich über diese Reaction keine bestimmte Angabe in der Literatur, sondern nur eine kurze Notiz V. Meyer's[2]) findet, dass Glyoxylsäure und Hydroxylamin einen wohlcharakterisirten Körper liefern.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. A. Hantzsch habe ich die Frage nach der Existenz, bezw. Darstellung der Oximidoessigsäure nochmals behandelt, zugleich auch in der Absicht, diese, nach A. Hantzsch's Nomenclatur Aldoximcarbonsäure zu nennende Verbindung auf die Existenz von zwei stereoisomeren Formen zu untersuchen. Dabei hat sich Folgendes ergeben:

Die Oximidoessigsäure entsteht mit grösster Leichtigkeit, zwar nicht aus Dibrom- oder Dichloressigsäure, wohl aber aus roher Glyoxylsäure und Hydroxylamin; sie ist eine fast ebenso beständige Säure wie z. B. die Oximidopropionsäure, konnte freilich ebenso wenig wie jene in zwei Stereoisomeren erhalten werden. Dagegen ist der sogen. »Oximidoessigäther« Pröpper's in Wirklichkeit eine zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende Verbindung von doppeltem Moleculargewicht, — wodurch sich erklärt, dass bei deren Verseifung nicht Oximidoessigsäure entsteht.

Oximidoessigsäure, CH:NOH.COOH,

sollte zuerst aus Dibrom- und Dichloressigsäure darzustellen versucht werden; aber weder jene noch diese reagirt in wässeriger Lösung mit

[1]) Annal. Chem. Pharm. 222, 46.

[2]) Diese Berichte XVI, 822.

salzsaurem Hydroxylamin, selbst nicht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 110—120°.

Aeusserst leicht dagegen reagirt mit salzsaurem Hydroxylamin die aus der Dibromessigsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° mit der 8—10fachen Menge Wasser gewonnene Glyoxylsäure[1]), welche durch Eindampfen auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz vom grössten Theile des gleichzeitig entstandenen Bromwasserstoffs zu befreien ist. Anfänglich wurde sie zugleich zum Zweck der Reinigung in das sehr schwer lösliche Calciumsalz verwandelt; dasselbe, in wenig Wasser suspendirt, löst sich beim Uebergiessen mit einer concentrirten Lösung der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin nach kurzer Zeit auf. Trotzdem die Lösung sauer ist, säuert man mit Vortheil mit Essigsäure an, weil die Oximidoessigsäure mit der Essigsäure besser in den Aether geht und gewinnt jene durch Verdunsten des ätherischen, essigsauren Extractes. Allein man kann noch viel einfacher die direct erhaltene rohe, syrupöse Glyoxylsäure mit einer concentrirten Lösung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins zu einer homogenen Lösung anrühren und letztere nach kurzem Stehen mit Aether ausschütteln, woraus die Oximidoessigsäure in kleinen Krystallen erhalten wird. In beiden Fällen krystallisirt man sie zur Reinigung am besten aus Alkohol um, aus dem sie beim langsamen Verdunsten in langen, farblosen Nadeln anschiesst. Die lufttrockene, abgepresste Säure enthält ein Molekül Wasser:

	Gefunden	Ber. für $C_2O_3H_3N_1, H_2O$
C	22.65	22.43 pCt.
H	4.84	4.67 »

Dieses Krystallwasser entweicht schon über conc. Schwefelsäure unter Verwitterung der Krystalle zu einer weissen Masse. Eine auf diese Weise vorgenommene Wasserbestimmung ergab einen Gewichtsverlust von

Gefunden	Ber. für $1H_2O$
16.94	16.82 pCt.

und die so erhaltene Verbindung war wasserfreie Oximidoessigsäure:

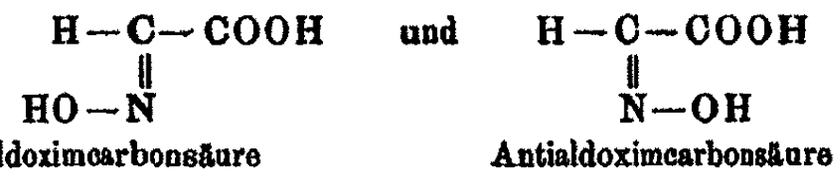
	Gefunden		Ber. für $C_2H_3O_3N$
C	27.15	—	26.96 pCt.
H	3.88	—	3.36 »
N	—	16.08	15.73 »

Die Oximidoessigsäure krystallisirt aus Wasser und Alkohol, in welchen Agentien sie sehr leicht löslich ist, in langen farblosen Nadeln. In Aether ist sie weniger leicht, in kaltem Benzol und Chloro-

[1]) Beilstein, S. 570.

form fast gar nicht löslich. Vollkommen wasserfreie Substanz schmilzt bei 137—138° unter lebhafter Zersetzung in Kohlensäure, Wasser und Blausäure; in dieselben Producte zerfällt sie in wässeriger Lösung bei 120° im geschlossenen Rohr. Dagegen lässt sie sich unverändert aus kochendem Wasser umkrystallisiren. Concentrirte Salzsäure in der Wärme verändert sie ebenfalls nicht; mit überschüssigem Baryt entsteht erst beim anhaltenden Kochen Bariumcarbonat. Die mit Ammoniak genau neutralisirte Säure giebt mit Silbernitrat und Merkuonitrat weisse, amorphe, luftbeständige Fällungen, dagegen keine Niederschläge mit Blei-, Calcium- und Baryumsalzen, im letztern Falle auch nicht nach Zusatz von Ammoniak.

Die Versuche zur Auffindung der zwei denkbaren Stereoisomeren, welche nach der Nomenclatur von A. Hantzsch als



Synaldoximcarbonsäure Antialdoximcarbonsäure

zu bezeichnen wären, sind erfolglos geblieben.

Trockenes Salzsäuregas, in die absolut ätherische Lösung der wasserfreien Säure eingeleitet, erzeugte keine Fällung eines salzsauren Salzes; auch hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers nur die ursprüngliche, von Salzsäure freie Oximidoessigsäure.

Aber es konnten auch keine verschiedenen Acetate erhalten, bezw. eine Umlagerung durch Acetylirung, wie sonst häufig beobachtet worden ist, erzielt werden. Acetylchlorid löst die trockene Säure langsam, die unverwitterte leicht und unter Salzsäureentwicklung auf. Allein beim Verdunsten der Lösung krystallisirt in beiden Fällen die unveränderte Säure vom Schmp. 137° in grossen Krystallen aus, welche bei der Analyse die entsprechenden Zahlen lieferten:

	Gefunden		Ber. für $C_2O_3H_2N$
C	27.35	—	26.96 pCt.
H	3.51	—	3.36 »
N	—	15.74	15.73 »

Essigsäureanhydrid löst die wasserfreie Säure beim ganz gelinden Erwärmen leicht und ohne Gasentwicklung auf und ergiebt im Vacuum über Natron und concentrirter Schwefelsäure einen farblosen Syrup, der selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht erstarrte, sich leicht in Wasser, Soda und Natron löste und aus alkalischer Lösung nach dem Ansäuern durch Ausäthern scheinbar unverändert gewonnen wurde. Da er sich auf keine Weise von der beigemengten Essigsäure befreien liess, wurde seine weitere Untersuchung aufgegeben.

Oximidoessigsäureäthyläther, $CH{:}NOH.COOC_2H_5$.

Da sich die Oximidoessigsäure im Vergleich zu dem oben schon erwähnten sogen. Oximidoessigäther Pröpper's als eine unerwartet beständige Verbindung erwiesen hatte, war es von Interesse, die Beziehungen zwischen beiden festzustellen; und da der letztere beim Verseifen kein fassbares Product liefert, so musste zunächst der durch Aethylirung der Säure erhaltene Aether mit dem Pröpper'schen Product verglichen werden.

Zur Darstellung des echten Oximidoessigäthers wurde die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Oximidoessigsäure mit einer concentrirten Lösung der berechneten Menge Silbernitrat zersetzt, das gefällte Silbersalz nach dem Filtriren mit Alkohol gewaschen, scharf getrocknet und am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von Jodäthyl etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die über dem gebildeten Jodsilber stehende Flüssigkeit wurde abgesogen, mit Benzol nachgewaschen und hinterliess im Vacuum über Schwefelsäure ein dickes, gelbbraun gefärbtes Oel, zufolge dessen Analyse der erwartete Aethyläther der Oximidoessigsäure vorlag.

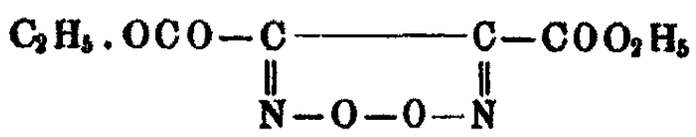
	Gefunden	Ber für $C_4O_3H_7N$
C	41.13	41.03 pCt.
H	6.39	5.99 »

Der auf diese Weise gewonnene Aether stellt ein dickes Oel von saurer Reaction dar, das sich wenig über 100° unter Schwärzung zu zersetzen beginnt und sich nicht nur leicht in Alkohol, Aether und Benzol, sondern auch in Wasser löst und beim Verdunsten der wässerigen Lösung bei gelinder Wärme unverändert zurückerhalten wird. Durch Alkali wird der Oximidoessigäther leicht und glatt verseift. Nach zweitägigem Stehen in alkalischer Lösung wurde angesäuert und durch Ausäthern eine erhebliche Menge der Säure vom Schmp. 137° gewonnen.

Durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser und seine glatte Verseifbarkeit unterscheidet sich dieser echte Oximidoessigäther scharf von dem Pröpper'schen Producte, welches zum Vergleiche nach Pröpper's Vorschrift aus Acetessigäther und Salpetersäure dargestellt, genau den Angaben entsprechend, in Wasser nicht löslich ist und bei Verseifungsversuchen vollständig in Kohlensäure und Blausäure gespalten wird.

Danach ist die Identität der beiden Aether ausgeschlossen; es lag nunmehr zunächst der Gedanke nahe, dass dieselben Stereoisomere vorstellen möchten. Allein die hierauf bezüglichen Versuche gaben kein positives Resultat. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung beider Aether wurden weder Chlorhydrate gefällt, noch hinterblieben solche beim Verdunsten der Lö-

sungen, sondern in beiden Fällen liess sich das zurückbleibende Oel zufolge seiner Löslichkeitsverhältnisse und seines Verhaltens gegen Natron als unverändertes Product erkennen. Ebenso wenig konnten durch Behandlung der beiden Aether mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid identische Producte erhalten werden. Weder der echte, nach Pröpper's »Oximidoessigäther« reagirt mit den eben genannten Agentien. Beide lösen sich zwar leicht auch in Acetylchlorid ohne sichtbare Salzsäureentwicklung auf; aber nach der Zersetzung sowohl der Lösung in Acetylchlorid als auch der in Essigsäureanhydrid mit Wasser fällt der Pröpper'sche Körper sofort wieder aus, während der echte Oximidoessigäther gelöst bleibt und erst durch Ausäthern unverändert gewonnen wird. Somit blieb die Frage nach der Configuration dieser Ester ebenfalls offen und es war hiernach kaum eine andere Annahme möglich, als dass der nicht zu Oximidoessigsäure verseifbare Pröpper'sche Ester gar nicht Oximidoessigäther sei. In der That ist derselbe, wie es auch die von Pröpper ausgeführten Analysen wahrscheinlich machten, vielmehr ein durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure aus demselben hervorgegangenes Oxydationsproduct, dem die Constitutionsformel



zuertheilt werden muss. Dies wird bewiesen durch die Untersuchung der

Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf echten Oximidoessigäther.

Selbst beim sorgfältigen, tropfenweisen Zusatz von rauchender Salpetersäure zu dem synthetisch erhaltenen Aether findet eine heftige Reaction statt, die beendet ist, sobald auf weiteren Zusatz von Salpetersäure keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen und mit Wasser solange gewaschen wird, bis keine Salpeter-, bezw. salpetrige Säure mit Jodkaliumstärke mehr nachweisbar ist. Der ätherische Rückstand ist ölig, in Wasser unlöslich, nicht glatt verseifbar und schon danach mit dem Pröpper'schen Product wahrscheinlich identisch. Dass hier eine zwei Atome Wasserstoff weniger als Oximidoessigäther enthaltende Verbindung vorlag, geht aus der von mir ausgeführten Analyse unzweideutig hervor. Aber auch die Analysen Pröpper's weisen stets einen für Oximidoessigäther viel zu niedrigen, für die obige Formel aber ebenfalls gut stimmenden Wasserstoffgehalt auf. Die Zusammensetzung entspricht also der Formel $C_5H_4O_3N$.

	Gefunden von Pröpper I.	II.	III.	IV.	von Cramer V.	Berechnet für $C_4H_5O_3N$
C	41.85	41.90	—	—	41.28	41.74 pCt.
H	4.76	4.83	—	—	4.44	4.35 »
N	—	—	12.06	11.41	—	12.17 »

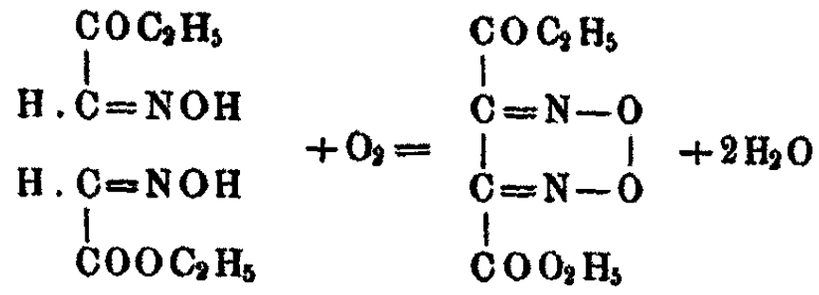
Eine nach der Methode von Raoult ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergab, dass nicht eine Verbindung mit dem einfachen Moleculargewicht, etwa von der Formel

vorliegt, sondern dass das Moleculargewicht doppelt so gross ist.

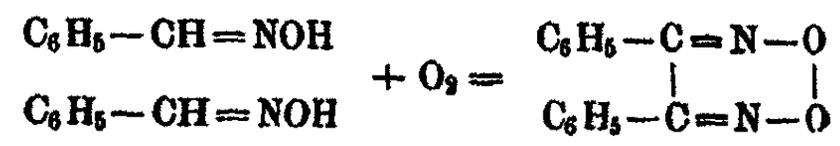
Angewandtes Benzol 15,60 g.

Angewandte Substanz	Depression	Moleculargewicht Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}O_6N_2$
0.2420 g	0.346	224	230
0.4611 g	0.640	223	

Nach diesen Resultaten ist die Reaction zwischen Oximidoessigäther und rauchender Salpetersäure leicht so zu deuten, dass hierbe die zwei Wasserstoffatome der Gruppe H—C:NOH wegoxydirt werden,[1] sodass unter Ringschliessung aus zwei Molekülen die vorliegende Verbindung entsteht nach der Gleichung:



Ein analoges Verhalten von gewissen aromatischen Oximen ist übrigens bereits beobachtet worden. So hat Scholl [1]) aus dem Benzaldoxim auf ähnliche Weise, nämlich durch Einleiten von Stickstofftetroxyd in seine ätherische Lösung eine ganz analog constituirte Verbindung erhalten.



Danach ist es auch selbstverständlich, dass, wenn Oximidoessigäther durch Salpetersäure in dieses Product übergeführt wird, aus

[1]) Diese Berichte XXIII, 2496.

Acetessigäther und Salpetersäure ebenfalls nur dieses letztere entstehen kann, da hierbei zwar jedenfalls Oximidoessigäther zuerst gebildet, aber im Entstehungszustande sogleich weiter oxydirt werden wird.

Die dem Pröpper'schen Körper zuertheilte Formel erklärt jetzt auch vollständig einige Eigenschaften, welche Pröpper an seinem »Oximidoessigäther« auffand, aber mit dieser Auffassung nicht in Uebereinstimmung bringen konnte. Zunächst seine Schwerlöslichkeit in Alkalien, welche bei keinem niedrig molecularen Oxim fehlt. Die Pröpper'sche Verbindung wird von Alkalien in der Kälte nicht merklich leichter aufgenommen als von Wasser, und wenn sie zuletzt doch in Lösung geht, so geschieht dies, wie es scheint, nur unter vollständiger Zerstörung, da beim Ansäuern kein unveränderter Aether wieder abgeschieden wird, sondern Kohlensäure entweicht und Blausäure und etwas Oxalsäure nachgewiesen werden können. Offenbar ist die Reaction keine glatte und dürfte es schwierig sein, eine einfache Gleichung für dieselbe aufzustellen.

Sodann erklärt sich auch die von Pröpper aufgefundene Spaltung beim Kochen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Oxalsäure, statt, wie vom Oximidoessigäther zu erwarten, in Hydroxylamin und Glyoxylsäure. Pröpper hat dies allerdings durch die Annahme erklärt, dass die Glyoxylsäure hierbei in Glycolsäure und Oxalsäure gespalten werde. Allein diese Reaction ist bisher nur in alkalischer Lösung beobachtet worden; ganz abgesehen davon, ist es ihm auch nicht gelungen, die Glycolsäure nachzuweisen. Ohne irgend eine secundäre Reaction zur Erklärung heranzuziehen, lässt sich das ausschliessliche Auftreten der Oxalsäure aus dem zwei Wasserstoffatome weniger enthaltenden Oxydationsproduct des Oximidoessigäthers nach folgender Gleichung formuliren.

$$(CO\,O_2\,H_5)_2\,C_2\,N_2\,O_2 + 6\,H_2\,O + 2\,HCl = 2\,C_2\,H_5\,.\,OH + 2\,CO_2 + 2\,NH_2\,.\,OH_1,HCl + 2\,COOH\,.\,COOH.$$

Ein weiterer Umstand, der die Oximnatur der Pröpper'schen Verbindung zweifelhaft erscheinen liess, war die Thatsache, dass die bei ihrer Reduction von Pröpper vergeblich gesuchte Amidoessigsäure nicht entsteht, obgleich doch bekanntlich alle Oxime bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Essigsäure die zugehörigen Amidoverbindungen liefern. Allein ein Körper von der obigen Formel, welcher gar kein Oxim mehr ist, braucht durchaus nicht nothwendigerweise zu Amidoessigsäure reducirt zu werden; wahrscheinlich erleidet er in saurer Lösung einfach die mit Salzsäure beobachtete Spaltung.

Endlich sind von Pröpper salzartige Verbindungen durch Fällen mit Natron bezw. Ammoniak dargestellt, analysirt und für Salze des Oximidoessigäthers gehalten worden. Bei Wiederholung dieser Ver-

suche wurden Pröpper's Beobachtungen in allem Wesentlichen bestätigt, nur dass die Natriumverbindung nicht wie die Ammoniumverbindung krystallisirt erhalten werden konnte. Hervorgehoben werde, dass beim Uebergiessen der trockenen Natrium- oder Ammoniumverbindung oder auch ihrer frisch bereiteten concentrirten Lösung mit verdünnter Salzsäure neben einer geringen Gasentwicklung der ursprüngliche Aether unverändert als Oel abgeschieden wird. Danach, sowie nach den von Pröpper selbst ausgeführten Analysen der Salze, erscheinen dieselben als Anlagerungsproducte eines Moleküls dieses Aethers mit je zwei Molekülen Natron bezw. Ammoniumhydroxyd. Namentlich erklärt sich auf diese Weise der schon oben berührte, von Pröpper selbst folgendermaassen hervorgehobene Umstand: »Warum bei allen Analysen stets zu wenig Wasserstoff gefunden wurde, vermag ich nicht zu erklären;« denn die von Pröpper ausgeführten Analysen stimmen auf das Ammonhydrat- bezw. Natronhydrat-Additionsproduct des wasserstoffärmeren Esters recht gut:

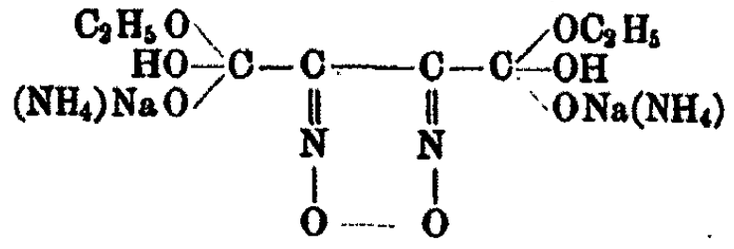
Pröpper's Analysen der Natriumverbindung.

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_{10}O_6N_2, 2NaOH$
	I.	II.	III.	
C	32.51	32.01	32.42	31.00 pCt.
H	4.15	4.36	4.29	3.87 »
N	9.14	9.48	9.67	9.03 »
Na	14.88	14.27	14.80	14.84 »

Pröpper's Analysen der Ammonverbindung.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}O_6N_2, 2NH_4OH$
	I.	II.	
C	31.40	31.32	32.00 pCt.
H	6.75	6.70	6.67 »
N	18.71	—	18.67 »
NH_4	12.02—11.63	12.19—11.75	12.00 »

Diesen Substanzen kommt somit die folgende Formel zu, welche sie dem Additionsproduct zwischen Benzoëäther und Natriumäthylat nahestellt.



Während also die von Pröpper aus Acetessigäther und Salpetersäure als Oximidoessigäther angesprochene Verbindung in Wirklichkeit ein Oxydationsproduct desselben ist, besitzt der von ihm analog aus Monochloracetessigäther und Salpetersäure dargestellte Chlor-

oximidoessigäther $Cl.CNOH.COOC_2H_4$ in der That diese Constitution. Derselbe löst sich nicht nur leicht in Wasser auf, wie der echte Oximidoessigäther und wird daraus beim Verdunsten an der Luft unverändert wieder zurückerhalten, sondern ist auch nach Pröpper's Analysen unzweifelhaft nach obiger Formel zusammengesetzt:

Pröpper's Analyse des Chloroximidoessigäthers.

	Gefunden						Berechnet für $C_4H_6ClNO_3$	
C	31.69	—	—	—	—	—	31.68	pCt.
H	4.01	—	—	—	—	—	3.96	»
Cl	—	23.34	23.91	23.36	—	—	23.43	»
N	—	—	—	—	10.08	10.11	9.24	»

Dieser letztere Umstand, dass das leicht zu reinigende, weil krystallisirende Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Monochloracetessigäther in der That Chloroximidoessigäther ist, hat gerade Pröpper zu dem naheliegenden Irrthum verleitet, in dem analog aus Salpetersäure und Acetessigäther gebildeten Product den Oximidoessigäther zu erblicken und die wenig gut stimmenden Analysen auf die Unreinheit des schwer zu reinigenden Oeles zurückzuführen. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass Pröpper's Entdeckung in die Zeit fiel, als gerade erst durch V. Meyer die ersten Oxime erhalten, ihre Eigenschaften also noch sehr wenig bekannt waren.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

107. Heinrich Schiffer: Ueber einige Derivate der Gallussäure und des Pyrogallols.

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

Bereits vor geraumer Zeit habe ich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch einige Versuche unternommen, hochwerthige Phenole darzustellen, von denen damals nur das von Nietzki entdeckte symmetrische Tetraoxybenzol bekannt war. Da dieses Ziel indess nicht erreicht wurde und Versuche ganz ähnlicher Art inzwischen bereits von W. Will bezw. C. Schlör veröffentlicht worden sind, so beschränke ich mich im Wesentlichen auf die Beschreibung der zu dem erwähnten Zwecke dargestellten Verbindungen.

Auch ich suchte von der Gallussäure ausgehend Tetra- und Pentaoxybenzol zu gewinnen. Bereits vor Jahren haben Hlasiwetz und Priwcznik dasselbe Ziel durch Vermittelung der Mono- bezw. Dibromgallussäure vergeblich zu erreichen gestrebt. Da ich ebenfalls durch die Einwirkung von Kali auf die bromirten Säuren nur zu humusartigen Zersetzungsproducten gelangte, so wurde, um diese Wirkung des Alkalis auf die hydroxylhaltige Substanz zu paralysiren, zunächst der Triäthyläther der Gallussäure durch Digestion mit Bromäthyl bei 100° dargestellt.

Dibromgallussäure-triäthyläther, $C_6<^{(OC_2H_5)_3COOH}_{Br_2}$,

entsteht aus dem vorigen durch Behandlung mit 2 Mol. Brom in kochender Schwefelkohlenstofflösung. Der rückständige Aether wird aus heissem Benzol in durchsichtigen Prismen erhalten und krystallisirt hierbei mit 1 Mol. Krystallbenzol, welches an der Luft allmählich, rasch bei 50° entweicht. Die benzolfreie Substanz schmilzt bei 107° und ist schwer in kaltem, leicht in heissem Benzol und in Alkohol löslich.

Ber. für $C_{13}H_{16}Br_2O_8$		Gefunden
Br	38.8	39.2 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{16}Br_2O_8 + C_6H_6$		Gefunden
C_6H_6	15.9	15.9 pCt.

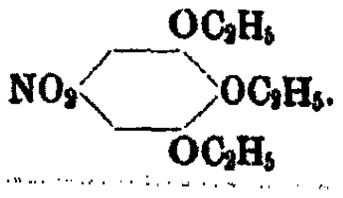
Dibromtriäthylgallussäure löst sich selbst in heissem concentrirten Kali unverändert auf, tauscht also nicht Brom gegen Wasserreste aus. Ebensowenig wird sie durch Silberoxyd angegriffen. Dies geschieht erst durch Schmelzen mit Kali, dann aber stets unter völliger Zersetzung, sodass die Versuche, hierbei zu Derivaten des Pentaoxybenzols zu gelangen, abgebrochen werden mussten.

Dieses Ziel sollte nunmehr durch Vermittelung der aus Gallussäuretriäthyläther erhältlichen Nitroderivate erreicht werden. — Während freie Gallussäure durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt wird, wird ihr Triäthyläther ziemlich glatt nitrirt, freilich nicht zu einer Nitrocarbonsäure, sondern unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu Mononitropyrogallol-triäthyläther, $C_6H_2<^{(OC_2H_5)}_{NO_2}$.

In eine Mischung von 10 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48 mit etwa dem dreifachen Volum Eisessig werden allmählich und unter Kühlung 5 g Triäthylgallussäure eingetragen. Nachdem die anfangs dunkelroth gewordene Flüssigkeit sich wieder aufgehellt hat, wird durch Eingiessen in Eiswasser der Nitrokörper ausgefällt und aus heissem Alkohol in langen seideglänzenden gelbliche Nadeln vom Schmp. 74° erhalten. Dass er kein Carboxyl mehr enthält, wurde durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, seine neutrale Reaction und durch die Analyse erkannt:

	Ber. für $C_{12}H_{17}NO_6$	Gefunden	
C	56.47	55.99	— pCt.
H	6.66	6.56	— »
N	5.50	—	5.81 »

Da bei der Bildung dieses Nitropyrogalloläthers aus einem Derivat der Gallussäure das Carboxyl der letzteren durch die Nitrogruppe verdrängt wird, so besitzt das Mononitrotriäthylpyrogallol schon danach höchst wahrscheinlich die Structurformel

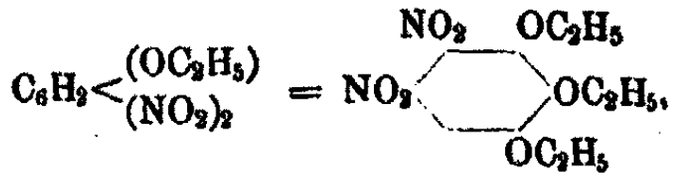


Dies wird später, basirend auf den von W. Will erhaltenen Resultaten, sicher bewiesen werden.

Nach Benedikt und Weselsky[1]) soll aus Triäthylpyrogallol durch Nitrirung in Eisessiglösung ein Dinitroderivat vom Schmp. 74° entstehen. Da aber alle Eigenschaften dieses angeblichen Dinitrokörpers mit denen des oben beschriebenen Mononitrokörpers übereinstimmten, so behandelte ich Triäthylpyrogallol genau nach den Angaben der genannten Chemiker, erhielt aber ebenfalls nur das auch aus Triäthylgallussäure entstehende Mononitroderivat. Die Stickstoffbestimmung erwies, dass nur eine Nitrogruppe eingetreten war:

	Berechnet	Gefunden
N	5.5	5.6 pCt.

Da sich also hiernach das bisher als Dinitrokörper beschriebene Product als ein Mononitrokörper erwiesen hatte, so wurde noch das wirkliche Dinitrotriäthylpyrogallol,



dargestellt. Dasselbe entsteht beim Eintragen des Mononitrokörpers in unverdünnte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48, unter ziemlich heftiger Reaction und partieller Zersetzung. Beim Eingiessen in Wasser fällt es, obgleich nur in geringer Menge, in voluminösen Flocken aus, und krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen weissen Nädelchen vom Schmp. 93°.

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_7$	Gefunden
N	9.33	9.45 pCt.

[1]) Monatsh. für Chem. II, 212.

Auch hier gerieth ich indess wieder in Widerspruch mit den Angaben von Benedikt und Weselsky; denn nach diesen soll direct aus Triäthylpyrogallol und concentrirter Salpetersäure eine ebenfalls bei 93° schmelzende Trinitroverbindung entstehen. Allein bei genauer Wiederholung der angegebenen Versuche erhielt ich stets nur die mit der oben beschriebenen identische Dinitroverbindung.

Es ist also das bisher als Dinitrotriäthylpyrogallol beschriebene Product thatsächlich die Mononitroverbindung und das angebliche Trinitroderivat die Dinitroverbindung.

Uebrigens hat auch W. Will[1]) aus dem Trimethyläther des Pyrogallols unter ganz ähnlichen Bedingungen ein Mono- und ein Dinitroderivat, nicht aber einen Trinitrokörper erhalten.

Es sollte nunmehr in bekannter Weise aus Mononitrotriäthylpyrogallol das Amido- und Oxy-Derivat und aus letzterem asymmetrisches Tetraoxybenzol gewonnen werden.

Amidotriäthylpyrogallol, $C_6H_2 < \begin{matrix}(OC_2H_5)_3 & (1,2,3)\\ NH_2 & (5),\end{matrix}$

durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entstanden, fällt aus der sauren Lösung durch Alkali in weissen Nädelchen nieder, wird durch Aether extrahirt, ist in Alkohol und Aether leicht, selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich und schmilzt bei 104°.

	Ber. für $C_{12}H_{19}NO_3$	Gefunden
N	6.22 pCt.	6.33 pCt.

Chlorhydrat und Sulfat krystallisiren gut.

Das Platindoppelsalz fällt direct in kleinen Kryställchen nieder.

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.94 pCt.	22.62 pCt.

Oxytriäthylpyrogallol, (Tetraoxybenzoltriäthyläther),

$C_6H_2 < \begin{matrix}(OC_2H_5)_3 & (1,2,3)\\ OH & (5),\end{matrix}$

durch Behandlung des Amidokörpers in stark schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit und Erwärmen auf dem Wasserbade zuerst ölig ausfallend, erstarrt allmählich. Das Product wurde mehrmals mit heissem Wasser ausgekocht und lieferte beim Erkalten kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 105°, die in Alkohol und Aether leicht, in kochendem Wasser schwer löslich sind und aus alkalischer Lösung unverändert gefällt werden.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$	Gefunden
C	63.71 pCt.	63.44 pCt.
H	7.93 »	8.07 »

[1]) Diese Berichte XXI, 612.

Die bisher beschriebenen Derivate des Triäthylpyrogallols sind ganz analog denen des Trimethylpyrogallols, welche von W. Will[1]) bereits dargestellt worden sind.

Ich versuchte nun, aus Oxypyrogalloltriäthyläther durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure das Oxypyrogallol (asymmetrisches Tetraoxybenzol) zu gewinnen, ähnlich wie der Dimethyläther des Pyrogallols nach A. W. v. Hofmann hierbei in Pyrogallol verwandelt wird. Diese Reaction scheint auch hier anfangs in diesem Sinne zu verlaufen. Nach der Digestion bei 100° war der Oxypyrogalloltriäthyläther in Lösung gegangen; beim Oeffnen des Rohres entwich viel Chloräthyl. Die roth gefärbte, von Spuren eines Harzes abfiltrirte Flüssigkeit färbte sich aber beim Eindampfen immer dunkler, und hinterliess eine tiefroth gefärbte, zähe Masse, die schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich war und weder farblos noch krystallisirt erhalten werden konnte. Dass sie im Wesentlichen aus dem gesuchten Tetraoxybenzol bestand, ist wohl unzweifelhaft. Mit Jodwasserstoff wurden nicht bessere Resultate erhalten. Indessen wurden die Versuche, das entstandene vierwerthige Phenol rein darzustellen, abgebrochen, als mir die Inauguraldissertation von C. Schlör bekannt wurde; derselbe erhielt aus Dimethoxychinon und Jodwasserstoff zuerst ebenfalls eine syrupöse Masse, aus dieser aber durch eine Reihe von Reinigungsmethoden schliesslich einen krystallinischen Körper, dessen Menge zwar nicht einmal zur Analyse genügte, der aber als asymmetrisches Tetraoxybenzol angesprochen werden konnte.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass ich auch die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylpyrogallol, da mir die Will'schen Untersuchungen anfangs entgangen waren, studirt und ebenfalls neben Mononitrotrimethylpyrogallol das Dimethoxychinon, und aus diesem den Dimethyläther des Tetraoxybenzols erhalten habe. Die Resultate von W. Will und C. Schlör konnten also, wie zu erwarten, in jeder Weise bestätigt werden. Nur werde noch hervorgehoben, dass während die Trimethylverbindung neben dem Nitrokörper stets erhebliche Mengen des gelben Chinonderivates erzeugt, der Triäthyläther sich nur nitrirt, ohne eine Spur von Diäthoxychinon hierbei zu bilden.

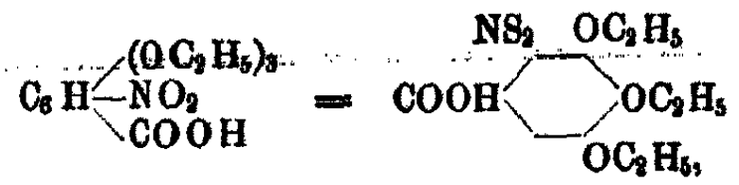
Auch Gallussäuretrimethyläther verhielt sich nicht wie Pyrogalloltrimethyläther; es entstand ebenfalls durch Eisessig-Salpetersäure nur Mononitrotrimethylpyrogallol, und durch concentrirte Salpetersäure nur das Dinitroderivat, aber kein Chinon.

Um sicher zu beweisen, dass bei der Bildung nitrirter Pyrogalloläther aus Gallussäuretrialkyläthern die eintretende Nitrogruppe die Stelle des als Kohlendioxyd austretenden Carboxyls einnimmt, wurde noch der Ester der Triäthylgallussäure nitrirt. Denn da hierbei das

[1]) Diese Berichte XXI, 602.

Carbäthoxyl schwerlich entfernt werden würde, so mussten Nitrokörper von eindeutiger Constitution entstehen, geeignet, auch die Structur der bisher beschriebenen Substanzen in obigem Sinne zu beweisen.

Lässt man Salpetersäure in Eisessiglösung auf den Triäthylgallussäureäthylester unter denselben Bedingungen einwirken, wie auf die Triäthylgallussäure, so fällt beim Eingiessen in Wasser ein gelbes Oel nieder, welches, mit Aether extrahirt und mit Sodalösung bis zur Neutralität gewaschen, nicht erstarrte. Es wurde daher direct durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift, und erwies sich danach als ein Mononitroderivat des obigen Esters; denn es entstand hierbei Nitrogallussäuretriäthyläther,



welche aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern krystallinisch abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein vom Schmelzpunkt 104° erhalten wurde. Sie bildet feine gelbliche Nadeln und ist in Alkohol und Aether leicht, aber schwer in heissem Wasser löslich.

	Ber. für $C_{13}H_{17}NO_7$	Gefunden
N	4.74 pCt.	4.80 pCt.

Trägt man die Nitrosäure langsam in mässig concentrirter Salpetersäure unter Kühlung ein, so scheidet sich beim Eingiessen der tiefrothen Lösung in Wasser dasselbe Dinitrotriäthylpyrogallol vom Schmelzpunkt 93° in feinen Nadeln aus, welches direct aus Triäthylgallussäure erhalten wurde. Auch dies steht in Uebereinstimmung damit, dass bei allen Nitrirungen von Gallussäurederivaten stets das Carboxyl durch die Nitrogruppe verdrängt wird.

Um dies aber sicher zu beweisen, hätte aus der Nitrosäure das Carboxyl abgespalten und der so zu erhaltende Nitropyrogalloltriäthyläther mit dem durch Nitrirung von Gallussäuretriäthyläther entstehenden verglichen werden müssen. Diese beiden Mononitroverbindungen hätten alsdann isomer und nicht identisch sein sollen.

Allein der Nitrogallussäure-triäthyläther hält sein Carboxyl sehr fest; beim Erhitzen mit Wasser, bez. verdünnter Säure bleibt er bis über 200° unverändert, und bei noch höherer Temperatur zersetzt er sich, ebenso wie bei directem Erhitzen, vollständig. Daher wurde die Nitroverbindung amidirt, in der Hoffnung, mit der Amidotriäthylgallussäure den gleichen Versuch mit besserem Erfolg anstellen zu können.

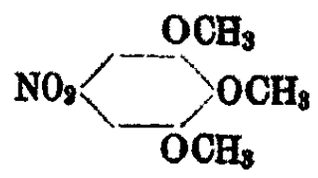
Amidogallussäure-triäthyläther, $C_6H\langle\begin{matrix}(OC_2H_5)_3\\NH_2\\COOH\end{matrix}$.

Das Nitroderivat lässt sich nur sehr schwierig reduciren; selbst bei anhaltendem Kochen mit Zinn und Salzsäure in wässrig-alkoholischer Lösung bleibt stets eine bedeutende Menge unverändert, und muss durch Filtriren der erkalteten Flüssigkeit entfernt werden. Das in verdünnter Lösung entzinnte Filtrat wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und schwach ammoniakalisch gemacht; durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure wird die Amidotriäthylgallussäure krystallinisch abgeschieden und durch Lösen in siedendem Wasser rein erhalten. Sie schmilzt bei 111°, ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure wenig löslich, wird aber sowohl von Alkalien als auch von Mineralsäuren leicht aufgenommen.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_5$		Gefunden
N	5.2 pCt.	5.3 pCt.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Amidosäure leider nicht glatt; theilweise scheint ein Amidotriäthylpyrogallol sich dabei zu bilden. Die Darstellung grösserer Mengen desselben und dadurch die Entscheidung, ob diese Base mit dem oben beschriebenen Amidoderivat identisch oder isomer ist, wäre indess sehr mühevoll gewesen, hauptsächlich wegen der schwierigen Reduction der Nitrosäure. Diese Versuche wurden daher abgebrochen, um so mehr, als die Frage nach dem Eintritt der Nitrogruppen bezw. Stellung der Amidogruppen in den hier behandelten Verbindungen auf anderem Wege sicher beantwortet werden konnte.

In ihren mehrfach erwähnten Untersuchungen haben nämlich W. Will und C. Schlör gezeigt, dass das durch Nitrirung des Pyrogalloltrimethyläthers entstehende Nitroderivat, wegen seiner Beziehung zu dem Dimethoxychinon

$C_6H_2\langle\begin{matrix}(OCH_3)_2\ (1.3)\\O_2\end{matrix}$, die Constitution 

besitzt. Dasselbe Nitroderivat entsteht nun auch, wie ich oben erwähnt habe, durch Nitrirung des Gallussäuretrimethyläthers; damit ist also bewiesen, dass, entsprechend der Erwartung, bei der Nitrirung von Alkyläthern der Gallussäure die zuerst eintretende Nitrogruppe das als Kohlendioxyd austretende Carboxyl wirklich verdrängt und an seine Stelle tritt. Damit ist natürlich auch die Constitution der entsprechenden Amido- und Oxykörper so bestimmt, wie es durch die obigen Formeln bereits ausgedrückt wird.

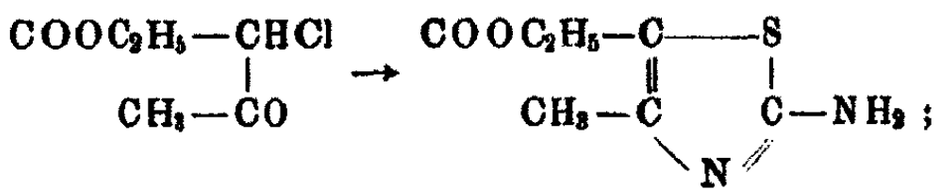
Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

108. A. Hantzsch und Heinrich Schiffer: Zur Constitution des Chloracetessigäthers.

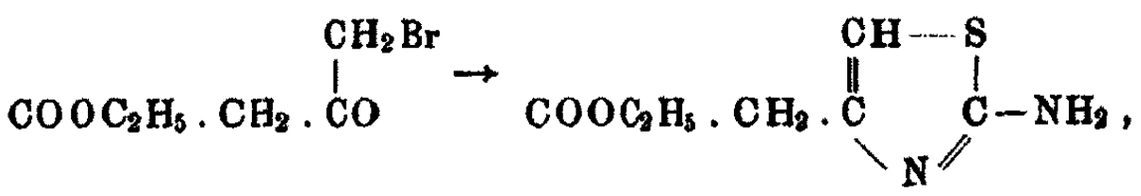
(Eingegangen am 25. Februar.)

Nach den Untersuchungen von A. Hantzsch [1]) und M. Steude [2]) über den Eintritt der Halogene in das Molekül des Acetessigäthers schien diese vielfach discutirte Frage erledigt zu sein: Danach wirken, gemäss der älteren, bereits von M. Conrad vertretenen Auffassung die beiden Halogen verschieden; bei directer Chlorirung entsteht α-Chloracetessigäther, $CH_3 . CO . CHCl . COOC_2H_5$, bei directer Bromirung γ-Bromacetessigäther, $CH_2Br . CO . CH_2COOC_2H_5$; das Chlor tritt also in das Methylen, das Brom in das Methyl substituirend ein.

Nach Hantzsch und Steude wird dies durch eine Thiazolsynthese bewiesen: gewöhnlicher Chloracetessigäther condensirt sich mit Thioharnstoff zu Amidomethylthiazolcarbonsäureäther, gewöhnlicher Bromacetessigäther unter gleichen Umständen zu dem isomeren Amidothiazylessigäther — Vorgänge, welche sich nur mit den obigen Formeln für die beiden Halogenacetessigäther vereinbaren lassen:



Amidomethylthiazolcarbonsäureäther.



Amidothiazylessigäther.

Zu anderen Resultaten betr. des Chloracetessigäthers sind indessen bekanntlich die Herren A. Haller und Held [3]) durch ihre sehr sorgfältigen und umfassenden Untersuchungen über die Einwirkung von Chloracetessigäther auf Cyankalium gelangt. Hierbei entsteht unter allen Umständen ein Gemisch von α- und γ-Cyanacetessigäther, $CH_3.CO.CH(CN).COOC_2H_5$ und $CH_2(CN).CO.CH_2.COOC_2H_5$-Verbindungen, an deren Formeln auf Grund der Versuche der genannten Herren ebenfalls nicht gezweifelt werden kann. Sie schlossen daraus, dass der gewöhnliche Chloracetessigäther nicht das reine α-Derivat, sondern vielmehr ein Gemisch von α- und γ-Derivat darstelle.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2399.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 261, 29.

Diese merkwürdige Erscheinung hat uns veranlasst, die Einwirkung des Chlors auf Acetessigäther unter den verschiedensten Bedingungen und die Condensation der so erhaltenen Monochlorderivate mit Thiobarnstoff nochmals auch quantitativ genau zu studiren. Die betr. Versuchsergebnisse sind bereits vor mehr als Jahresfrist erhalten, aber deshalb erst jetzt veröffentlicht worden, weil sie den HHrn. Haller und Held mitgetheilt und inzwischen auch von ihnen, nur in viel grösserem Maassstabe, wiederholt worden sind. Die betr. Resultate werden etwa gleichzeitig im »Bulletin de la société chimique« bekannt gegeben werden; wir theilen deshalb unsere Versuche nur in knapper Form mit, um so mehr, als sie betr. des Chloracetessigäthers von Haller und Held völlig bestätigt worden sind.

Wenn der Chloracetessigäther sich also gegen Thioharnstoff wie ein Gemisch verhielte, so hätte er hierbei neben Amidomethylthiazolcarbonsäureäther auch Amidothiazylessigäther liefern sollen. Vorversuche lehrten zunächst, dass sich diese beiden Substanzen, wenn gleichzeitig vorhanden, leicht neben einander nachweisen lassen. Aus der salzsauren Lösung wird der erstere durch Ammoniak sofort und so gut wie völlig ausgefällt, während der letztere unter gleichen Bedingungen selbst in concentrirter Lösung kaum gefällt wird; dem entsprechend lassen sich auch beide isomere Thiazolderivate, aus einem Gemisch von gewöhnlichem Chloracetessigäther und gewöhnlichem Bromacetessigäther erzeugt, bequem durch ihre verschiedene Wasserlöslichkeit von einander trennen.

Chloracetessigäther, nach Haller und Held durch Chlorirung erhalten, ergab aber für sich allein, mit der erforderlichen Menge Thioharnstoff condensirt, nach mehreren quantitativ durchgeführten Versuchen durch Fällung des direct gebildeten salzsauren Salzes mit Ammoniak über 95 pCt. der theoretisch geforderten Menge an Amidomethylthiazolcarbonsäureäther; derselbe schmolz, ohne vorherige Umkrystallisation, bereits scharf bei 175°, ebenso wie nach dem Umkrystallisiren, war also auch nicht spurenweise durch den isomeren Amidothiazylessigäther verunreinigt. Eine minimale Menge von Condensationsproduct konnte der ammoniakalischen Lösung noch durch Aether entzogen werden, aber dieselbe bestand ebenfalls nur aus dem ersteren Amidoester. Auch die höher siedenden Fractionen des Chloracetessigäthers lieferten einzig Amidomethylthiazolcarbonsäureäther, wobei die Ausbeute nur durch die Anwesenheit höher chlorirter, gegenüber Thioharnstoff reactionsloser Producte in zunehmendem Maasse beeinträchtigt wird. Beispielsweise ergab die von 195—198° siedende Fraction immer noch fast 80 pCt. des Esters vom directen Schmp. 175°, und im Rückstande nur eine bestimmte Menge nicht condensirbaren Oeles, also wohl Dichloracetessigäther

Aber auch bei der Chlorirung des Acetessigäthers unter den verschiedensten Bedingungen, z. B. in der Hitze, theils direct durch Chlor, theils durch Sulfurylchlorid, entstand immer nur ein und derselbe **Chloracetessigäther, welcher mit Thioharnstoff so gut wie quantitativ in Amidomethylthiazolcarbonsäureäther übergeht, also hiernach unzweifelhaft das α-Derivat darstellt.** Nachweisbare Menge von γ-Chloracetessigäther sind nie erhalten worden.

Zufolge der Thiazolsynthese tritt also das Chlor ausschliesslich in die Methylengruppe des Acetessigäthers ein.

Bei dieser Gelegenheit wurde auf demselben Wege auch nachgewiesen, dass das Chlor erst dann γ-Chlorderivate erzeugt, wenn die Methylenwasserstoffatome durch Alkyle vertreten sind, nämlich durch das Verhalten des Dimethylacetessigäthers.

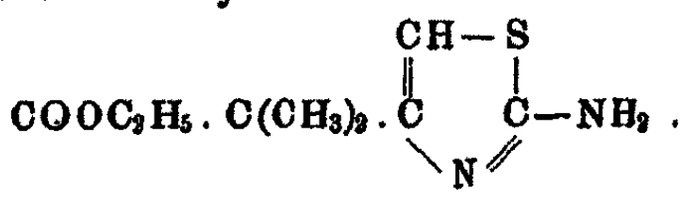
Dimethylacetessigäther wird durch Sulfurylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein von 210—215° unter schwacher Zersetzung siedendes Monochlorderivat übergeführt. Dieses ist nun

γ-Chlor-Dimethylacetessigäther,

$$CH_2Cl.CO.C(CH_3)_2.COOC.H_5;$$

denn beim Erwärmen mit Thioharnstoff in wässrig-alkoholischer Lösung condensirt es sich zu einem Thiazolderivat:

Amidothiazylisobuttersäureäther:



Dieser Ester wurde aus der salzsauren, durch Filtriren von etwas nicht condensirtem Chlorirungsproduct befreiten Lösung durch Ammoniak gefällt und aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 137° erhalten, die sich in den üblichen Mitteln leicht auflösen.

Ber. für $C_9H_{14}N_2SO_2$		Gefunden
N	13.08	13.13 pCt.
S	14.95	15.12 »

Aus der Bildung dieses Esters ergiebt sich, dass das Chlor in dem chlorirten Dimethylacetessigäther die γ-Stelle inne hat; denn das isomere Chlorderivat von der Formel

$$CH_3.CO.C<^{CH_2Cl}_{CH_3}.COOC_2H_5,$$

hätte aller Analogie nach gar kein Condensationsproduct mit Thioharnstoff liefern können. In diesem Falle wirkt nun natürlich das

Brom genau wie das Chlor; denn das durch Bromirung von Dimethylacetessigäther durch Brom in Schwefelkohlenstofflösung erhaltene gelbe, zu Thränen reizende Oel ergab als γ-Bromderivat mit Thioharnstoff denselben Amidothiazylisobuttersäureäther, wie das Chlorderivat.

Um schliesslich auf den Chloracetessigäther nochmals zurückzukommen, so ist durch unsere Versuche nach unserer Meinung unzweifelhaft bestätigt worden, dass er ausschliesslich das α-Chlorderivat darstellt. Damit scheint freilich der Widerspruch zwischen seinem Verhalten gegen Thioharnstoff und gegen Cyankalium bestehen zu bleiben. Unter diesen Umständen darf man aber wohl bezweifeln, ob die Cyankalium-Reaction zur Entscheidung der Frage nach der Stellung des Chlors mit gleichem Rechte herangezogen werden darf, wie die Thiazolcondensation.

In diesem Sinne ist zunächst zu betonen, dass die Condensation mit Thioharnstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, vor Allem aber, soweit man dies überhaupt von organischen Processen sagen darf, quantitativ verläuft. Von der Reaction mit Cyankalium lässt sich dies, gerade auch nach den überaus exacten Versuchen der HHrn. Haller und Held, nicht behaupten. Zufolge ihrer uns freundlichst gemachten Privatmittheilungen liefert Chloracetessigäther unter den günstigsten Bedingungen 20—30 pCt. α- und ebenso 20—30 pCt. γ-Cyanacetessigäther, — also ausserdem noch fast 50 pCt. Nebenproducte. Danach verläuft die Cyankaliumreaction doch ziemlich complicirt. Zu ihrer Erklärung dürfte man die Annahme schwerlich umgehen können, dass das Cyankalium nur zum Theil substituirend wirke, dass es vielmehr auch z. Theil, ähnlich wie alkoholisches Kali oder Alkalien überhaupt, Halogenwasserstoff abspalte: danach würde aus α-Chloracetessigäther zuerst der Rest, $CH_2 . CO . \underset{|}{CH} . \underset{|}{C}OOC_2H_5$, gebildet werden, den man sich vielleicht lieber als Trimethylenderivat denken könnte; die entstandene Salzsäure würde eine entsprechende Menge Blausäure freimachen und diese durch Anlagerung an das Zwischenproduct ebenso wohl γ- wie α-Cyanacetessigäther erzeugen können.

Das Gezwungene dieser Anschauung wird übrigens sehr erheblich gemildert, wenn man sich erinnert, dass auch sonst Cyankalium und alkalische Substanzen bisweilen abnorm reagiren: so z. B. bei der bekannten Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure, und dass der Uebergang von Bromacetessigäther in Succinylobernsteinäther und von methylirtem Bromacetessigäther in Tetrinsäure ebenfalls auf einer — theils direct, theils durch Alkali oder gerade auch durch Cyankalium veranlassten — Abspaltung von Halogen-

wasserstoff beruht. Selbstverständlich soll mit derartigen Betrachtungen nur unter Vorbehalt angedeutet werden, auf welchem Wege man vielleicht das abnorme Verhalten des Chloracetessigäthers gegen Cyankalium erklären könnte. Sicher erscheint uns allerdings, — und das ist das Wesentlichste, dass die Einwirkung von Cyankalium auf Chloracetessigäther ziemlich verwickelt und jedenfalls nicht in einem einzigen Sinne verläuft, dass diese Reaction somit zur Entscheidung der Frage nach der Constitution des Chloracetessigäthers nicht geeignet ist, besonders wenn ihre Resultate nicht vereinbar sind mit einer völlig quantitativ sich vollziehenden Reaction, wie sie in der Umwandlung des Chloracetessigäthers zu Amidomethylthiazolcarbonsäureäthers vorliegt.

Uebrigens betonen auch die Herren Haller und Held in ihrer neuesten Abhandlung nur, dass sich der Chloracetessigäther gegen Cyankalium so verhält, als ob er aus einem Gemisch von α- und γ-Derivat bestünde; sie schliessen nicht mehr, dass er dieses Gemisch wirklich darstelle.

Bei dieser Gelegenheit sei auch von dem Einen von uns vorgreifend bemerkt, dass für den durch directe Bromirung erhaltenen gewöhnlichen Bromacetessigäther durch sein quantitativ genau untersuchtes Verhalten gegen Thioharnstoff (ausschliesslichen Uebergang in Amidothiazylessigäther, ohne Spuren von Amidomethylthiazolcarbonsäureäther) die Formel des γ-Derivates ebenso sicher im Sinne meiner ursprünglichen Auffassung bestätigt worden ist — im Gegensatze zu den Ansichten und Versuchen von J. U. Nef[1]), welcher diesen Bromacetessigäther, ohne die Ergebnisse der Steude'schen Arbeit zu berücksichtigen, für ein Gemisch von α- und γ-Derivat erklärt. Da indess gleichzeitig die Frage nach der Zusammensetzung des nach Schönbrodt aus Kupferacetessigäther und Brom entstehenden Esters endgültig erledigt werden soll, so wird auch die experimentelle Widerlegung der Behauptung von Nef, bes. die Interpretation seiner Versuche, erst später erfolgen.

Zürich, im Februar 1892.

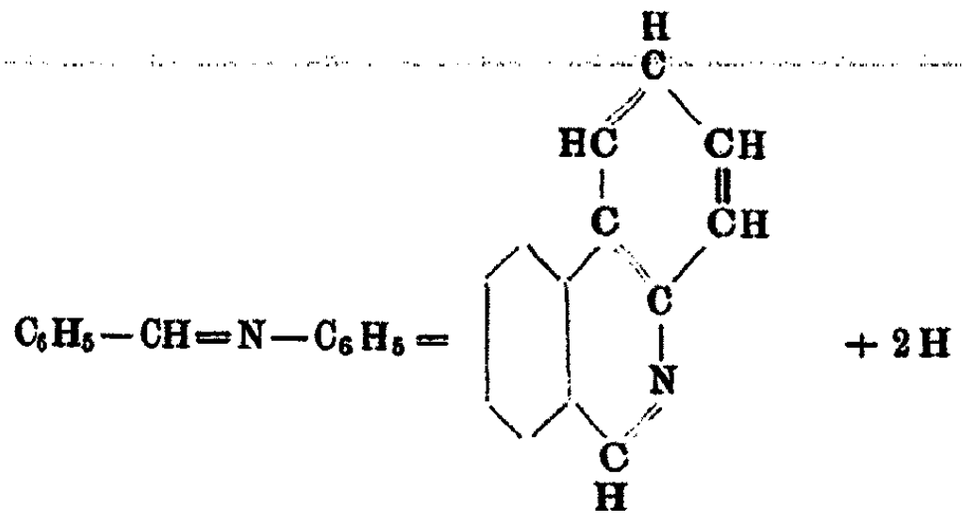
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 266, 77 ff.

109. Amé Pictet und S. Popovici: Ueber eine pyrogene Bildung des Isochinolins.

(Eingegangen am 24. Februar.)

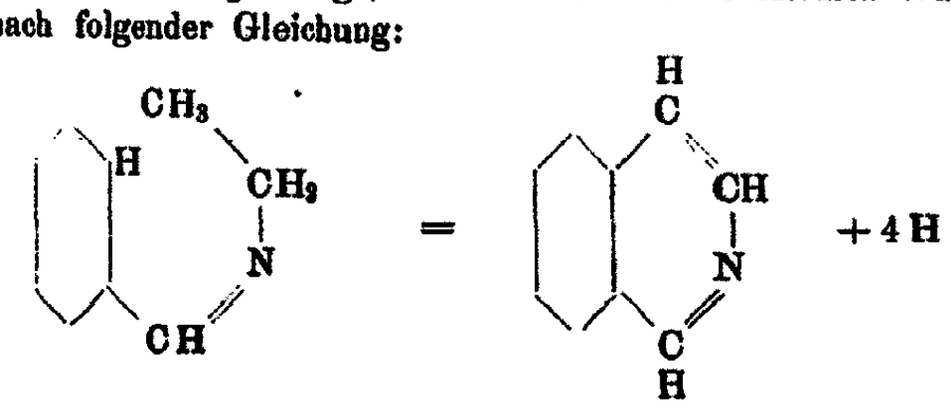
Der leichte Uebergang der Benzylidenderivate der aromatischen Amine, unter dem Einfluss der Glühhitze, in Basen der Phenanthridingruppe, welchen der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. J. Anderson und S. Erlich[1]) kürzlich beobachtet hat, veranlasste uns, dasselbe Condensations-Verfahren auf die entsprechenden Derivate der primären Amine der Fettreihe auszudehnen. Das Phenanthridin, welches sich entsprechend folgender Gleichung bildet:



kann nämlich als ein Isochinolinderivat aufgefasst werden; es war daher zu erwarten, dass aus den Benzylidenverbindungen der aliphatischen Amine gleichfalls in ähnlicher Weise Isochinolinbasen entstehen würden.

Wir haben in dieser Absicht eine Reihe von Versuchen angestellt, die in der That das gewünschte Resultat zu geben scheinen, und möchten wir heute über die pyrogene Condensation des Benzylidenäthylamins kurz berichten, welche uns zu einer ziemlich glatten Synthese des Isochinolins geführt hat.

Die Umwandlung erfolgt, unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff, nach folgender Gleichung:



Benzylidenäthylamin — Isochinolin

[1]) Diese Berichte XXII, 3339 und Liebig's Annalen 266, 138 und 153.

Das Benzylidenäthylamin wurde nach der Vorschrift von Zaunschirm[1]) durch Vermischen einer 33 procentigen wässrigen Aethylaminlösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd in der Kälte bereitet. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat bildet es eine wasserhelle, stechend riechende, bei 195—197° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Das so erhaltene Product wurde durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte und zur dunklen Rothgluth erhitzte eiserne Röhre langsam destillirt. In der vorgelegten Vorlage sammelte sich eine braune, stark nach Benzonitril riechende Flüssigkeit. Aus derselben wurden die basischen Bestandtheile durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen, die saure Lösung mit Natron übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging eine farblose, flüssige Base von ausgesprochenem Chinolingeruch über, während im Destillationskolben ein zweiter, öliger Körper zurückblieb und durch Aether extrahirt werden konnte.

Die mit den Wasserdämpfen flüchtige Base wurde aus dem Destillat durch Aether entzogen, über Kali getrocknet und der Destillation unterworfen. Die zwischen 235 und 240° übergehende Fraction, die fast die Gesammtheit des Destillats ausmachte, wurde in das saure Sulfat verwandelt, und dieses so lange aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis es den constanten Schmelzpunkt 206° zeigte. Die daraus wieder abgeschiedene Base erwies sich dann durch ihre Eigenschaften und die ihrer Salze als reines Isochinolin.

Die frisch destillirte Base erstarrte nach wenigen Minuten bei Zimmertemperatur zu einer weissen Krystallmasse, die bei 23—24° schmolz.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für C_9H_7N		Gefunden
C	83.72	83.83 pCt.
H	5.43	5.60 »
N	10.85	11.09 »

Das Pikrat unserer Base krystallisirt aus warmem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, in Form feiner, goldgelber Nadeln, die bei 223° unter Zersetzung schmelzen.

Das Platindoppelsalz bildet röthlich gelbe Nadeln, und enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 115° entweichen.

Ber. für $(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	5.12	5.19 pCt.
Pt	29.15	29.05 »

Im Capillarröhrchen langsam erhitzt, nimmt das Salz zuerst eine rothe, dann eine hellgelbe Farbe an, und schmilzt schliesslich bei 263° unter Zersetzung (Gabriel giebt 260—264° an).

---

[1]) Liebig's Annalen 245, 279.

Das Goldsalz scheidet sich aus seiner Lösung in warmem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser, in kleinen hellgelben Nadeln, vom Schmelzpunkt 225°.

Das Quecksilbersalz bildet, aus Wasser umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln, die bei 165° schmelzen.

Das Jodäthylat wurde durch Vermischen der Base mit Aethyljodid in der Kälte erhalten und aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether in Form gelber, bei 147° schmelzender Blättchen gefällt.

Die entsprechenden, von uns zum Vergleiche dargestellten Salze des Steinkohlentheer-Isochinolins zeigten genau dieselben Eigenschaften und an demselben Thermometer erhitzt dieselben Schmelzpunkte. Auch stimmen die angeführten Daten mit den Angaben von Hoogewerff und van Dorp und von Gabriel vollständig überein.

Die oben erwähnte zweite, neben dem Isochinolin entstehende und mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, konnten wir wegen ihrer kleinen Menge nicht genauer charakterisiren. Wir führten sie in das Chlorplatinat über, welches ein hellgelbes, krystallinisches Pulver bildet, dessen Schmelzpunkt bei ungefähr 177° liegt. Der Platingehalt dieses Doppelsalzes (21.01 pCt.) deutet auf die Formel eines Diisochinolins hin (Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2 . HCl)_2 PtCl_4$ 21.11 pCt.)

Ueber eine ähnliche Condensation des Benzylidenmethylamins, welche zu einem Isomeren des Indols zu führen scheint, hoffen wir in kurzer Zeit berichten zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

110. Otto N. Witt: Ueber Sulfosäuren des Amido-α-Naphtols und α-Naphtochinons.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im October vorigen Jahres machte ich der Gesellschaft Mittheilung über mehrere isomere Sulfosäuren des β-Naphtochinons[1]). Als selbstverständliche Folge dieser Arbeit sind auch Versuche zur Darstellung von Sulfosäuren des α-Naphtochinons unternommen worden. In Gemeinschaft mit Herrn Dr. R. Zaertling habe ich das Amido-α-Naphtol durch gelindes Erwärmen mit 66 grädiger Schwefelsäure in seine Sulfosäure und diese durch Behandlung mit

[1]) Diese Berichte XXIV, 3154.

Salpetersäure nach der s. Z. angegebenen Methode in eine Sulfosäure des α-Naphtochinons übergeführt. Andere in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Ernst unternommene Versuche haben die Darstellung von Isomeren der genannten Substanz zum Zwecke.

Wie ich aus dem soeben erschienenen Heft 3 der »Berichte« ersehe, hat Herr Paul Seidel ebenfalls das Studium dieser Substanzen unternommen. Ich erlaube mir daher im Interesse meiner Mitarbeiter mitzutheilen, dass im hiesigen Laboratorium über den Gegenstand weiter gearbeitet wird und darum zu bitten, dass mir dieses Gebiet noch auf einige Zeit reservirt bleibe.

Charlottenburg, den 23. Februar 1892. Techn. Hochschule.

111. P. Jannasch und P. Etz: Ueber quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Brom-Strome.

(Eingegangen am 24. Februar.)

III. Die Analyse des Wood'schen Metalls.

Die genauen Resultate, welche wir bei der quantitativen Trennung von Wismuth und Cadmium und von Wismuth und Blei nach dem obigen Verfahren aufzuweisen hatten[1]), liessen uns auch gleich gute Erfolge bei complicirteren Gemengen aus der Schwefelwasserstoffgruppe, insbesondere bei wichtigen Legirungen, wie z. B. dem Wood'schen Metall, erwarten, Aufgaben, die uns als der eigentliche Haupt-Endzweck unserer Arbeit vorschwebten.

Die nachfolgende Mittheilung enthält als erste solcher Analysen eine im Brom-Luftstrome durchgeführte Trennung von Zinn, Wismuth, Blei und Cadmium, deren Resultate die Genauigkeit und praktische Brauchbarkeit unserer Methode vollkommen sicher beweisen.

Wir schlugen zur Erreichung unseres Zweckes zwei von einander verschiedene Wege ein. Zuerst verfuhren wir auf gleiche Weise, wie wir es in unseren citirten früheren Abhandlungen beschrieben haben, dass wir nämlich das Wood'sche Metall in Königswasser lösten, zur Trockne verdampften, in die nach Möglichkeit schwach salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff einleiteten, die ausgeschiedenen Sulfide abfiltrirten, bei 100° trockneten und so zum Erhitzen im Brom-Strome verwandten.

Diese Form der Methode, welche in der Praxis zu umständlich ist und zugleich bei nicht ganz subtiler Ausführung doch kleine Fehler-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3746 und XXV, 124.

quellen in sich birgt (cf. a. a. O.), ersetzten wir später in einer zweiten Reihe von Versuchen durch ein bei Weitem vortheilhafteres Verfahren, welches uns dadurch glückte, dass wir die zu analysirende Metalllegirung in ein Porcellanschiffchen brachten und durch Zusammenschmelzen mit Schwefel in einem Kohlensäurestrome sulfurirten Das so erhaltene Sulfidgemisch wurde alsdann im Bromstrome erhitzt, so dass nun alle früheren Umständlichkeiten und Fehlerquellen bei der Methode in Wegfall kamen.

Beschreibung des analytischen Ganges.

1. Mit Hülfe der Schwefelwasserstofffällung.

Zur Analyse verwandten wir ein Metall, das wir uns selbst durch Zusammenschmelzen von Wismuth, Blei, Zinn und Cadmium ungefähr in dem Verhältniss von 15:8:4:3 hergestellt hatten. Ein grösseres Stück wurde möglichst von der Oxydschicht durch Abschaben befreit und mit dem Messer zu feinen Schnitzelchen zerkleinert. Sodann löst man in einer tiefen Porcellanschale etwa 1 g Substanz in verdünntem Königswasser (concentrirtes ist zu vermeiden, da sonst die Reaction zu heftig wird) und dampft nach erfolgter Einwirkung zur Trockne ein. Die entstandenen Chloride nimmt man jetzt (nach Uebergpülung in ein grösseres Becherglas) mit Wasser und soviel Salzsäure auf, dass in der Kochhitze Alles klar gelöst bleibt, und leitet in die heisse Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas ein. Nach etwa einer halben Stunde ist es räthlich, die freie Säure durch Natronlauge hinreichend abzustumpfen und darauf mit dem Einleiten des Gases fortzufahren. Nach erfolgter Ausfällung filtrirt man auf einem gewogenen Filter, trocknet den Niederschlag bei 100°, bringt ihn schliesslich in das Bromirungsrohr und fängt mit der beweglichen Gasflamme zu erwärmen an. Alsbald beginnt die Destillation von Bromschwefel, Zinnbromid und Wismuthbromid, während die im Schiffchen zurückbleibenden Bromide des Bleis und Cadmiums allmählich schmelzen. Sobald dies eintritt, geht man fächelnd mit der Flamme weiter und treibt so allmählich alles an das Glasrohr Sublimirende in die Vorlagen. Sollte, was bei Anwendung des gewöhnlichen käuflichen Broms stets eintritt, ein schwacher, weisser Anflug über dem Schiffchen am Rohr entstehen [1]), so lasse man diesen ruhig zurück und mache nicht

[1]) Eine besondere Untersuchung dieses Beschlages charakterisirte ihn als Bleichlorid; die Menge desselben betrug nicht mehr als 0.15 pCt. von der angewandten Legirung. Um ihn ganz zu vermeiden, muss man ein völlig chlorfreies Brom benutzen, erhalten durch anhaltendes Schütteln des käuflichen mit gepulvertem Kaliumbromid, Absitzenlassen und Filtration durch Asbest oder Glaswolle. Wir bemühen uns gegenwärtig einen nur aus Glastheilen bestehenden Absorptionsapparat herzustellen, gleichzeitig so eingerichtet, dass etwaige nicht flüchtige Beschläge im Rohr für sich quantitativ gelöst und bestimmt werden können.

den vergeblichen Versuch, ihn durch stärkeres Erhitzen zu vertreiben, damit nicht geringe Mengen von Blei- und Cadmiumbromid mit zur Verflüchtigung gelangen.

Nachdem man ein Mal mit der Flamme bis an das Ende der Röhre gelangt ist, geht man wieder an den Anfang des Schiffchens zurück und macht dieselbe Manipulation nochmals durch, indem man immer so lange erhitzt, bis der Inhalt des Schiffchens schmilzt. Es wird dabei wieder ein geringer Antheil sublimiren; diesen treibt man ebenfalls in die Vorlage und wiederholt so lange die Operation, als beim Erhitzen ein gelber, sublimirbarer, ölig schmelzender Anflug entsteht. Nach 3- bis 4-maligem Erhitzen ist dies meistens nicht mehr der Fall. Man lässt nun die Röhre im langsamen Bromstrome erkalten. Sodann zieht man das Schiffchen aus der Röhre und bringt es mit der gelblichen Schmelze von Blei- und Cadmiumbromid, die es enthält, in eine Porcellanschale, übergiesst mit Chlorwasser und verdampft auf dem Wasserbade unter zeitweiser Erneuerung des Chlorwassers zur Trockene, wodurch der Schiffcheninhalt in die leichter löslichen Chloride übergeht. Die das Zinn und das Wismuth enthaltende salpetersaure Vorlageflüssigkeit spült man in eine grosse Schale und dampft die ganze Flüssigkeit ein. Nunmehr werden Blei- und Cadmiumchlorid mit heissem Wasser gelöst, das Schiffchen abgespritzt und die klare Lösung in ein Becherglas gebracht. Hierin wird das Blei in der Kochhitze mit siedender verdünnter Schwefelsäure gefällt, das gleiche Volumen Alkohol hinzufügt und nach längerem Stehen und völliger Klärung der Flüssigkeit das Bleisulfat abfiltrirt, verascht und gewogen. Im Filtrat, das man zur Vertreibung des Alkohols entsprechend concentrirt, wird das Cadmium mit Natriumcarbonat gefällt und als Cadmiumoxyd bestimmt. Behufs Wägung der Metallniederschläge bringen wir dieselben noch feucht zusammen mit dem Filter in den gewogenen Porcellantiegel, um sie darin mit der erforderlichen Vorsicht nach der Bunsen'schen Manier[1]) zu veraschen, ohne hierbei den Tiegeldeckel aufzusetzen. Bei dieser Form der Verbrennung umgeht man die nachtheiligen Reductionen zu Metall am allerbesten, viel sicherer als bei der Veraschung der Filter für sich unter vorheriger Durchfeuchtung derselben mit Ammonnitrat. Bei dem Bleisulfat entsteht etwas Bleioxyd, was eine besondere Behandlung des Rückstandes mit Salpetersäure und nachträglichen Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, Verdampfung und Abrauchung u. s. w. erforderlich macht. Für die als Oxyde zu wägenden Metalle ist ein

[1]) Ann. Chem. Pharm. 148, 259; Zeitschr. f. analyt. Chem. (Fresenius) 8, 174 und 19, 138. Das Wismuthoxyd scheint eine Ausnahme zu bilden, da sich hier die Sonder-Verbrennung des mit Ammonnitrat durchtränkten Filters als vortheilhafter erwies.

schliessliches Durchfeuchten der geglühten Verbindung mit starker Salpetersäure und nochmaliges Glühen bis zum constanten Gewicht nicht zu unterlassen.

Zur Trennung von Zinn und Wismuth spülten wir den Eindampfrückstand der Vorlageflüssigkeit mit Salpetersäure in einen grösseren Porcellantiegel, verdampften zuerst auf dem Wasserbade und erhitzten darnach in einem Luftbade zur Verjagung der freien Schwefelsäure. Zur gänzlichen Beseitigung der letzteren wurde der Tiegel schliesslich mit voller Flamme direct geglüht. Die vollständige Entfernung der Schwefelsäure durch Glühen ist unbedingt nothwendig, weil erst hierbei alle Zinnsäure in den unlöslichen Zustand übergeht. Den anhaltend geglühten Rückstand erwärmt man dann längere Zeit und wiederholt mit Salpetersäure auf dem Wasserbade, um alles Wismuthoxyd in Lösung zu bringen. Die in verdünnter Salpetersäure (1 : 3) vollkommen unlösliche Zinnsäure filtrirt man am besten auf einem doppelten Filter ab, damit sie nicht trübe durchläuft und wäscht sie am Ende so lange mit salpetersäurehaltigem Wasser, bis alles Wismuth extrahirt ist. Das Wismuth wird aus der salpetersauren Lösung in der Kochhitze durch Ammoniumcarbonat gefällt u. s. f., wobei grössere Ueberschüsse an freier Salpetersäure vorher durch Abdampfen entfernt sein müssen.

Das geglühte Wismuthoxyd kann unter Umständen kleine Mengen von Kieselsäure beigemengt enthalten, da es die Porcellantiegel gern angreift, in Folge dessen die ermittelten Werthe zu hoch ausfallen. In einem solchen Falle ist das geglühte Oxyd nochmals in Salpetersäure zu lösen, die Lösung von der Kieselsäure abzufiltriren und die Wismuthfällung mit Ammoncarbonat zu wiederholen. Es erwies sich als recht vortheilhaft, das Glühen des Gemisches von Zinnsäure und Wismuthoxyd nur in guten Berliner Tiegeln mit noch unversehrter Glasur vorzunehmen, die Wägung des Zinns in demselben Tiegel, worin das Gemisch von Wismuth- und Zinnoxyd geglüht wurde.

Die Prüfung der von uns dargestellten Verbindungen von Bleisulfat, Cadmiumoxyd, Zinnsäure und Wismuthoxyd lieferte durchweg sehr zufriedenstellende und unbedingt zu Gunsten der grossen Genauigkeit unseres Verfahrens sprechende Resultate. Aus dem erhaltenen Bleisulfat konnte durch verdünnte Salpetersäure keine Spur Wismuth extrahirt werden; das in Salzsäure gelöste Cadmiumoxyd wurde durch Schwefelwasserstoff mit reinster, hellgelber Farbe gefällt; ebenso wenig gab die gewonnene Zinnsäure an Salpetersäure Wismuth, resp. ein anderes Metall ab und nur das Wismuthoxyd enthielt unter Umständen Spuren von Blei, welche aber nicht quantitativ bestimmbar waren (cf. weiter oben, Anmerkung).

Die Unvollkommenheiten der Lösungsmethode, Abscheidung des Zinns mit rauchender Salpetersäure, Fällung des Wismuths durch sehr

verdünnte Ammonnitratlösung u. s. f. bestehen im Wesentlichen darin, dass es nur selten glückt, wismuthfreie Zinnsäure direct auszuscheiden; ferner bleibt etwas Blei bei dem Wismuth und letzeres wiederum in nicht unbedeutender Menge bei dem Bleisulfat und auch bei dem Cadmium, so dass beispielsweise die Schwefelwasserstofffällung des letzteren zu Anfang regelmässig braun gefärbt erscheint.

Analysen-Resultate.

I.	II.
Angewandte Substanz = 1.0176 g.	Angewandte Substanz = 1.0120 g.
Gefunden:	Gefunden:
$PbSO_4$ = 0.4064 = 27.27 pCt. Pb	$PbSO_4$ = 0.4038 = 27.25 pCt. Pb
CdO = 0.0977 = 8.40 » Cd	CdO = 0.0963 = 8.33 » Cd
SnO_2 = 0.1745 = 13.48 » Sn	SnO_2 = 0.1710 = 13.28 » Sn
Bi_2O_3 = 0.5701 = 50.23 » Bi	Bi_2O_3 = 0.5740 = 50.85 » Bi
99.38 pCt. —	99.71 pCt. —

2. Directe Sulfurirung des Wood'schen Metalls in einem Porcellanschiffchen.

Vorversuche, die wir zur Auffindung einer geeigneten directen Sulfurirungs-Methode auf trockenem Wege mit Bleinitrat anstellten, indem wir einen Strom von Schwefelwasserstoff darüber leiteten, der durch eine Flasche mit starkem Schwefelammonium ging und sich damit sättigte, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Wir wandten uns daher zu einem directen Zusammenschmelzen der Substanz mit einem Ueberschuss von Schwefel und zwar zunächst für den vorliegenden Fall in einer Kohlensäure-Atmosphäre, womit wir unsern Zweck sogleich auf das Vollkommenste erreichten[1]). Wir füllten zuvörderst ein geräumiges Porcellan-Schiffchen von 4.5 ccm Inhalt (7 cm lang und 1.5 cm breit) etwa bis zur Hälfte mit reinem, gepulvertem Schwefel an. Auf dieser Unterlage vertheilten wir gut die kleinen Metallschnitzel und breiteten darüber nochmals eine Schicht Schwefel, worauf man das so beschickte Schiffchen in ein weites Verbrennungsrohr (20—22 mm im Lichten) schiebt. Nun lässt man einen getrockneten Kohlensäure-Strom durch das Rohr streichen, bis alle Luft verdrängt ist, und beginnt dann am Anfange des Schiffchens mit der Flamme fächelnd zu erhitzen. Der Schwefel schmilzt schnell mit dem

[1]) Die ersten Sulfurirungs-Versuche direct im Porcellanschiffchen sind auf meinen Wunsch von Herrn W. Remmler ausgeführt worden. Da dieselben auf eine grössere Anzahl von Metallverbindungen, auf Oxyde, Nitrate, Sulfate u. s. w. ausgedehnt werden sollen, und zwar durch Glühen in verschiedenen Gasströmen, wie Kohlensäure, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, so wird über die erzielten Ergebnisse erst später berichtet werden.

P. Jannasch.

Metall zusammen unter Bildung von Metallsulfid. Den überschüssigen Schwefel bringt man zum Sieden und treibt ihn weiter nach dem Ende der Röhre hin. Hat man so den ganzen Inhalt des Schiffchens in Sulfid übergeführt, so kann man zur grösseren Sicherheit noch ein- oder zweimal das Schiffchen mit Schwefel anfüllen und dieselbe Operation wiederholen; doch ist meist bei normalem Verlaufe der Reaction bereits durch eine Schmelze die Sulfurirung vollendet. Man hat jetzt nur noch nöthig, das im Kohlensäurestrome erkaltete Schiffchen aus der Röhre herauszuziehen und in den bereitstehenden Bromirungs-Apparat zu bringen. Nun beginnt dieselbe Verbrennung im Brom-Strome wie sie oben von uns ausführlich beschrieben wurde.

Durch diese grosse Vereinfachung des Verfahrens ist es möglich, die Analyse des Wood'schen Metalles in dem Zeitraum von anderthalb bis zwei Tagen bequem durchzuführen und dabei die genauesten Resultate zu erzielen.

Analysen-Resultate.

I. Angewandte Substanz = 1.0092 g. Gefunden:			II. Angewandte Substanz = 1.0122 g. Gefunden:		
$PbSO_4$	= 0.4066	= 27.51 pCt. Pb	$PbSO_4$	= 0.4090	= 27.59 pCt. Pb
CdO	= 0.0990	= 8.58 » Cd	CdO	= 0.0994	= 8.60 » Cd
SnO_2	= 0.1702	= 13.25 » Sn	SnO_2	= 0.1708	= 13.27 » Sn
Bi_2O_3	= 0.5670	= 50.35 » Bi	Bi_2O_3	= 0.5690	= 50.39 » Bi
		99.69 pCt. —			99.85 pCt. —

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

112. J. A. Bladin: Ueber das Triazol.

(Eingegangen am 25. Februar.)

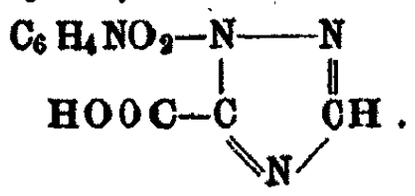
Durch Andreocci's Aufsatz in dem letzten Hefte dieser Berichte S. 225 sehe ich mich genöthigt, folgende Mittheilung zu machen, obwohl die Untersuchungen noch nicht völlig abgeschlossen sind.

Schon im November des vorigen Jahres wurde eine Untersuchung von mir vorgenommen, um das freie Triazol und Methyltriazol darzustellen. Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass diese Verbindungen auf dem von mir eingeschlagenen Wege dargestellt werden

konnten, wurden diese Versuche mit grösseren Quantitäten wiederholt, um diese so interessanten Verbindungen in zur Analyse und Charakterisirung hinreichender Menge zu erhalten; eine geringe Quantität des Triazols wurde von mir schon bei den vorläufigen Versuchen gewonnen. Die Untersuchungen waren beinahe beendigt, als ich von den Arbeiten Andreocci's Kunde bekam.

Um das Triazol zu erhalten, wurde dieselbe Methode von mir benutzt, welche Baltzer und v. Pechmann beim Darstellen des Osotriazols angewandt hatten:[1]) Nitriren der Phenyltriazolcarbonsäure, Amidiren des Nitroproductes, Oxydiren dieser Amidoverbindung durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und Austreiben der Kohlensäure aus der so gewonnenen Triazolcarbonsäure.

Nitrophenyltriazolcarbonsäure.



10 g Phenyltriazolcarbonsäure wurden mit 100 g rauchender Salpetersäure und 50 g concentrirter Schwefelsäure während 8—10 Minuten gekocht und die Lösung darauf in Schneewasser gegossen. Dabei schied sich die Nitrosäure in gelblichen Flocken aus. Ausbeute 11½ g. Zur Reinigung kann die Säure aus Eisessig umkrystallisirt werden. So erhalten, enthält sie 1½ Moleküle Essigsäure, die bei 100° C. leicht entweicht. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben:

		Berechnet		Gefunden
C_9	108	46.2		46.4 pCt.
H_6	6	2.6		3.2 »
N_4	56	23.9		24.2 »
O_4	64	27.3		— »
	234	100.0		

Die Essigsäurebestimmungen ergaben:

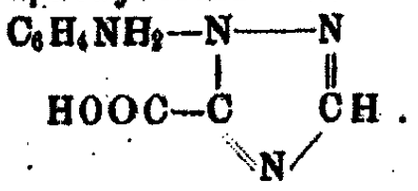
	Berechnet für $C_6H_4NO_2C_2N_3H.CO_2H+1\frac{1}{2}CH_3.CO_2H$	Gefunden	
$1\frac{1}{2}CH_3CO_2H$	27.8	27.9	27.6 pCt.

Die Verbindung ist in Eisessig ziemlich löslich und krystallisirt daraus in farblosen glänzenden Blättchen. Sie schmilzt bei 202° C. unter Gasentwicklung zu einem gelben Oel.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 262, 314.

Amidophenyltriazolcarbonsäure.



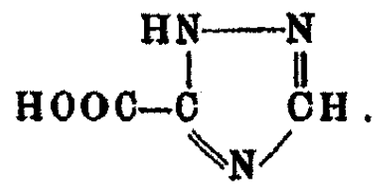
$11\frac{1}{2}$ g der nicht gereinigten Nitrophenyltriazolcarbonsäure wurde in eine warme Lösung von 40 g Zinnchlorür in 60 g rauchender Salzsäure eingetragen. Nach vollendeter Reaction wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich die Amidosäure als ein weisser Niederschlag ausschied. Nach dem Auswaschen wurde derselbe in Ammoniak aufgelöst, von etwas Zinnoxydhydrat abfiltrirt und das Filtrat durch Eisessig neutralisirt. Die Verbindung schied sich dabei als ein weisses krystallinisches Pulver aus. Ausbeute 8 g. Bei 100° C. getrocknete Substanz wurde analysirt:

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	52.9	—	pCt.
H_8	8	3.9	—	»
N_4	56	27.5	27.6	»
O_2	32	15.7	—	»
	204	100.0		

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und die ammoniakalische Lösung färbt sich beim Kochen. In Salzsäure löst sie sich erst beim Erwärmen. Sie schmilzt bei 212° C. unter starker Gasentwicklung.[1])

[1]) Ich habe auch die Phenylmethyltriazolcarbonsäure nitrirt und amidirt, um durch Oxydation der Amidosäure Methyltriazol zu erhalten. Den Untersuchungen Andreocci's zufolge wurden meine Versuche in dieser Hinsicht nicht verfolgt. Die erhaltenen Nitro- und Amidosäuren will ich jedoch beschreiben. Nitrophenylmethyltriazolcarbonsäure, $C_6H_4NO_2.C_2N_3(CH_3).CO_2H$, wurde auf dieselbe Weise wie die Nitrophenyltriazolcarbonsäure dargestellt. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus Eisessig krystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung der bei 110° C. getrockneten Substanz gab 22.8 pCt. Stickstoff; berechnet 22.6 pCt. Lufttrockene Substanz enthält 1 Mol. Wasser; gefunden wurden 7.3—7.0 pCt.; berechnet für 1 Mol. Wasser 6.8 pCt. Der Körper ist leicht löslich in Eisessig und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Prismen. Er schmilzt bei 184.5° C. unter starker Gasentwicklung. Amidophenylmethyltriazolcarbonsäure, $C_6H_4NH_2.C_2N_3(CH_3).CO_2H$, wurde durch Reduction der Nitrosäure mittelst Zinnchlorür und rauchender Salzsäure dargestellt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel die Säure indessen nicht aus, aus welchem Grunde das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde. Aus einer ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällt, bildet die Säure glänzende, etwas gefärbte Krystalle. Sie schmilzt bei 196—196.5° C. unter starker Gasentwicklung. Sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht. Bei 100° C. getrocknete Substanz gab 26.1 pCt. Stickstoff; berechnet 25.7 pCt. Die Wasserbestimmung ergab 7.9 pCt. Wasser anstatt 7.6 pCt. Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und auch leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure; sie hat demnach stärkere basische Eigenschaften als die Amidophenyltriazolcarbonsäure.

Triazolcarbonsäure,



8 g der Amidophenyltriazolcarbonsäure wurde in 60 g warmer 50procentiger Natronlauge aufgelöst und die warme Lösung mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung (ca. 40 g Permanganat) portionenweise versetzt. Als die Flüssigkeit nach 12stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr entfärbt wurde, wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört und das Mangansuperoxyd abfiltrirt und ausgewaschen. Das gelbe Filtrat wurde dann concentrirt; beim Erkalten schied sich ein gelber Körper aus, welcher abfiltrirt wurde. [1]) Die erkaltete Lösung wurde darauf mit Eisessig angesäuert, durch Chlorcalcium die Oxalsäure ausgefällt und filtrirt. Das nun fast farblose Filtrat wurde mit Kupfersulfatlösung versetzt, wobei sich ein himmelblaues, amorphes Kupfersalz ausschied, welches abfiltrirt und sorgfältig gewaschen wurde. Nach dem Aufschlämmen in Wasser wurde es mit Kalilauge versetzt, gekocht und dann mit einigen Tropfen frisch bereiteten Schwefelammoniums versetzt, um die letzte Spur von Kupfer wegzuschaffen. Das Filtrat wurde dann nach dem Erkalten mit etwas überschüssiger Schwefelsäure versetzt, wobei die Triazolcarbonsäure als ein weisser amorpher Niederschlag erhalten wurde. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C_3	36	31.9	—	pCt.
H_3	3	2.6	—	»
N_3	42	37.2	37.0	»
O_2	32	28.3	—	»
	113	100.0		

Die Triazolcarbonsäure bildet einen weissen, amorphen Niederschlag. Das von mir erhaltene Präparat schmolz bei 137° C. unter stürmischer Gasentwicklung, und die Säure geht dabei glatt in Triazol über. Sie verlor nur wenig bei 100° C. Die von Andreocci[2]) erhaltene Pyrrodiazolcarbonsäure, die nach seiner Ansicht mit meiner Säure identisch sein muss, bildet ein krystallinisches Pulver, welches schon gegen 80° C. die Kohlensäure zu verlieren anfängt und sich bei 120° C. vollständig in Pyrrodiazol (Triazol) verwandelt.

Das oben erhaltene blaue Kupfersalz wurde nicht analysirt, da beim Trocknen kein constantes Gewicht erhalten werden konnte.

---

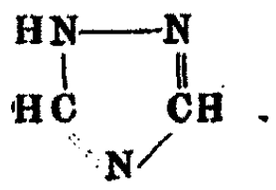
[1]) Wird das Mangansuperoxyd durch schweflige Säure aufgelöst, so kann mehr von diesem Körper, der wahrscheinlich eine Azoxyverbindung ist, erhalten werden. Er bildet sich jedoch in nur geringerer Menge.

[2]) Diese Berichte XXV, 229.

Wird es indessen im feuchten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis alles aufgelöst wird, und dann Wasser zugesetzt, so fällt aus der blauen Lösung ein anderes Kupfersalz, $(C_2N_3H_2 . CO_2)_2 Cu + 2H_2O$, in Gestalt eines krystallinischen, hellgrünen Pulvers aus. Das Krystallwasser entweicht bei 115° C. und das Salz wird dabei hellblau; beim weiteren Erhitzen wird es zersetzt und nimmt eine immer mehr dunkle Farbe an.

	Berechnet	Gefunden	
für $(C_2N_3H_2 . CO_2)Cu + 2H_2O$		I.	II.
N	26.0	25.8	— pCt.
Cu	19.6	19.4	19.1 »
$2H_2O$	11.1	11.0	— »

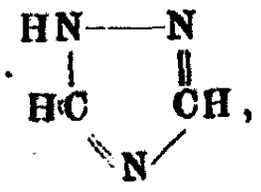
Triazol,



Dieser Körper wird durch Erhitzen der Triazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt glatt erhalten. Das fast farblose Oel erstarrt leicht zu einer strahligen, krystallinischen Masse. Sie wurde durch Sublimiren gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	34.8	— pCt.
H_3	3	4.3	— »
N_3	42	60.9	60.6 »
	69	100.0	

Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, kann sublimirt werden und schmilzt bei 120—120.5° C. Sie ist mit Andreocci's Pyrrodiazol identisch und somit ist zur völligen Evidenz erwiesen, dass die Pyrrodiazolverbindungen Andreocci's und meine Triazolverbindungen von derselben Muttersubstanz, dem Triazol,



derivirən.

Versuche, auch das Tetrazol darzustellen, sind im Gange.

Upsala, Universitätslaboratorium, im Februar 1892.

113. L. Claisen: Zur Kenntniss der gemischten (fettaromatischen) Azoverbindungen.

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

(Eingegangen am 26. Februar.)

Als Richard Meyer[1]) vor etwa 4 Jahren den wichtigen Nachweis erbrachte, dass die »Benzolazomalonsäure« identisch sei mit dem Phenylhydrazon der Mesoxalsäure, als kurz nachher Japp und Klingemann[2]) das sogenannte Benzolazoaceton als das Phenylhydrazon des Brenztraubenaldehyds charakterisirten, glaubte man entsprechende Formeln überhaupt den zahlreichen Benzolazoverbindungen beilegen zu sollen, welche entstehen, wenn man Diazosalze auf die Natriumsalze solcher Körper einwirken lässt, welche die Atomgruppirung $.CO.CH_2.CO.$ enthalten. Dieser, wie sich später herausstellte, zu weit gehenden Verallgemeinerung habe ich zuerst durch eine Arbeit widersprochen, welche ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit meinem leider zu früh verstorbenen Freunde C. Beyer[3]) ausführte und in welcher gezeigt wurde, dass die Benzolazoderivate der 1.3-Diketone und der sogenannten 1.3-Ketoaldehyde den Charakter ächter Azoverbindungen besitzen. Dies glaubten wir schliessen zu sollen aus dem Verhalten dieser Körper gegen Alkalien, worin sie sich unter Bildung beständiger Salze leicht auflösen; eine weitere Stütze dieser Auffassung ergab sich aus der Einwirkung des Phenylhydrazins, wobei Benzolazoabkömmlinge von Phenylpyrazolen gewonnen wurden. Beide Reactionen sind leicht verständlich, wenn man beispielsweise dem Benzolazo-Acetylaceton die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \\ \quad\dot{C}H.N_2.C_6H_5 \\ CH_3.CO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3.\dot{C}(OH \\ \quad\ddot{C}.N_2.C_6H_5 \\ CH_3.CO \end{array},$$

zuertheilt, während die Hydrazonformel:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \\ \quad\dot{C}:N.NH.C_6H_5 \\ CH_3.CO \end{array},$$

weder die Alkalilöslichkeit noch das Verhalten gegen Phenylhydrazin befriedigend erklärt. Die Richtigkeit der damaligen Darlegungen ist

---

[1]) Diese Berichte XXI, 118.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 190.
[3]) Diese Berichte XXI, 1687.

noch neuerdings von v. Pechmann[1]) anerkannt worden, welcher gelegentlich einer interessanten Arbeit über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetondicarbonsäure sich dahin ausspricht, dass die Wechselwirkung zwischen Diazobenzol und den Körpern mit der Atomgruppirung $.CO.CH_2.CO.$ verschieden verlaufen könne und dass man bis auf Weiteres in jedem Falle untersuchen müsse, ob eine Azoverbindung oder ein Hydrazon entstanden sei.

Giebt man dem Natriumsalz des Benzolazoacetylacetons die Formel:

$$CH_3.CO \\ \dot{C}{<}^{Na}_{N_2.C_6H_5} \\ CH_3.CO$$

so sollte dasselbe im Stande sein, nochmals mit Diazobenzolchlorid zu reagiren und eine Disazoverbindung:

$$CH_3.CO \\ \dot{C}{<}^{N_2.C_6H_5}_{N_2.C_6H_5} \\ CH_3.CO$$

zu liefern. In Gemeinschaft mit Hrn. Nizze habe ich daher diese Reaction studirt und gefunden, dass in der That Diazobenzolchlorid leicht auf die alkalische Lösung des Acetylacetonazobenzols einwirkt, aber nicht unter Bildung des erwarteten Acetylaceton-Disazobenzols. Die Reaction geht vielmehr einen Schritt weiter, indem eine der beiden Acetylgruppen abgespalten und ein Körper erzeugt wird, der der Analyse gemäss die Zusammensetzung eines Acetondisazobenzols, $C_3H_4O(N_2.C_6H_5)_2$, besitzt.

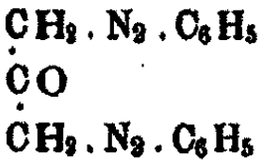
Ganz entsprechende Resultate ergab die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Natriumsalz des von C. Beyer und mir früher dargestellten Benzolazo-Acetessigaldehyds; unter Abspaltung von Ameisensäure wurde dieselbe Verbindung, $C_3H_4O(N_2.C_6H_5)_2$, wie im vorigen Falle erhalten.

Körper von der empirischen Zusammensetzung eines Acetondisazobenzols sind nun vor Kurzem fast gleichzeitig von Bamberger[2]) und v. Pechmann[3]) dargestellt worden. Der erstere liess Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung auf Aceton, Acetessigsäure und Benzolazoaceton einwirken und gewann so ein Product, das er als das Doppelhydrazon des Mesoxalaldehyds anspricht:

$$CH:N.NH.C_6H_5 \\ \dot{C}O \\ CH:N.NH.C_6H_5$$

[1]) Diese Berichte XXIV, 3256.
[2]) Diese Berichte XXIV, 2793 u. 3260.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3255.

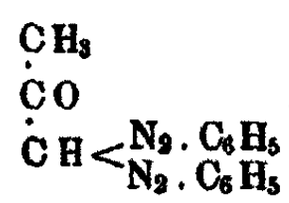
Verschieden davon ist die Verbindung, welche v. Pechmann aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzolchlorid erhielt, und welche nach ihm ein wirkliches und zwar symmetrisches Acetondisazobenzol:



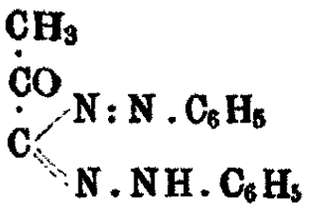
darstellt.

Von diesen beiden Verbindungen ist nun die Bamberger'sche offenbar mit der meinigen identisch. Letztere schmilzt bei 134—135° und krystallisirt in schönen glänzenden Prismen, welche die eigenthümliche dunkelrothe Färbung der festen Chromsäure und auch denselben violetten Reflex wie diese besitzen. In concentrirten Mineralsäuren löst sie sich mit prachtvoll dunkelvioletter Farbe. Sie besitzt nur schwach saure Eigenschaften; das Natriumsalz, nur in der fast schwarzrothen alkoholischen Lösung beständig, wird schon durch Zufügen von Wasser dissociirt.

Wenn nicht Bamberger angäbe, bereits den sicheren Beweis dafür in Händen zu haben, dass der Körper das Bisphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds sei, würde ich geschlossen haben, dass hier das unsymmetrische Acetondisazobenzol:



oder das tautomere Benzolazo-Phenylhydrazon:



vorläge. Und zwar aus dem Grunde, weil der Eintritt des zweiten Benzolazo- resp. Phenylhydrazonrestes in den beiden von mir studirten Fällen zugleich mit der Abstossung der Acetyl- resp. Formylgruppe verbunden ist; es liegt ja doch am nächsten anzunehmen, dass der neue Rest die Stelle des austretenden einnimmt. Indess werde ich mich von Bamberger gern über die Unzulässigkeit dieser von mir vorgeschlagenen Formel belehren lassen und sehe seinen weiteren Veröffentlichungen über diesen Gegenstand mit Interesse entgegen.

114. Otto Hecht: Ueber Thiobiurete.

(Eingegangen am 27. Februar.)

1. Thiobiuret, $H_2N.CO.NH.CS.NH_2$.

Diese von Wunderlich[1]) schon kurz beschriebene Verbindung entsteht bei der Behandlung von Cyanharnstoff mit Schwefelammonium,

$$H_2N.CO.NH.CN + H_2S = H_2N.CO.NH.CS.NH_2.$$

Zu ihrer Darstellung digerirt man 1 Molekül Silbercyanharnstoff (amidodicyansaures Silber von Hallwachs) mit einer wässerigen Lösung von 1 Molekül Chlornatrium, bis Umsetzung erfolgt ist. Das entstandene Chlorsilber wird abfiltrirt und das Filtrat mit der äquivalenten Menge Salmiak versetzt. Dann fügt man etwas concentrirtes Ammoniakwasser hinzu, sättigt mit Schwefelwasserstoff und erwärmt unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Sieden. Das Ammoniak wird von Zeit zu Zeit erneuert. Nachdem die Flüssigkeit heiss von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt worden, krystallisirt beim Erkalten das Thiobiuret aus. Die Ausbeute ist allerdings wenig befriedigend.

Das Thiobiuret krystallisirt in langen und breiten, glasglänzenden, wasserhellen Nadeln, welche nach der Formel $C_2H_5N_3SO + H_2O$ zusammengesetzt sind. Sie verlieren ihr Krystallwasser bei 100° und schmelzen in trockenem Zustand bei 186°. Die Verbindung schmeckt intensiv bitter. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform, nur wenig in Aether; von Benzol wird sie nur spurenweise aufgenommen; in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich.

Die wässerige Lösung giebt mit Kupfervitriollösung einen weissen Niederschlag und dann mit Kalilauge eine rothe Färbung.

Da Wunderlich bereits eine vollständige Analyse der Verbindung veröffentlicht hat, so begnügte ich mich bei erneuter Darstellung derselben mit einer Krystallwasserbestimmung.

0.3536 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0462 g Wasser.

	Ber. für $C_2H_5N_3SO + H_2O$	Gefunden
Wasser	13.1	13.1 pCt.

Man konnte vermuthen, dass schwefelcyanwasserstoffsaurer Harnstoff sich in Thiobiuret werde umlagern lassen nach der Gleichung

$$H_2N.CO.NH_2 + CSNH = H_2N.CO.NH.CS.NH_2.$$

Zur Gewinnung des Harnstoffrhodanates wurde oxalsaurer Harnstoff in wässeriger Lösung mit Rhodancalcium umgesetzt. Die vom

[1]) Diese Berichte XIX, 452, sowie Dissertation, Würzburg 1886, S. 25.

oxalsauren Calcium abfiltrirte Lösung schied beim Eindampfen bis zur Syrupsdicke nichts aus. Der Syrup bestand aus schwer krystallisirendem rhodanwasserstoffsaurem Harnstoff, welcher sich bei höherer Temperatur zersetzte und kein Thiobiuret lieferte.

Auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Thioharnstoff könnte Thiobiuret entstehen. Ein dahin zielender Versuch hat zu einem entscheidenden Resultat noch nicht geführt und soll gelegentlich mit grösseren Mengen wiederholt werden.

2. α-Methylthiobiuret, $CH_3.NH.CO.NH.CS.NH_2$.

Von alkylirten Thiobiureten konnten wegen der Schwierigkeit, die hierzu nothwendigen Isocyansäureester in genügender Menge und Reinheit zu erhalten, bis jetzt nur zwei etwas näher untersucht werden.

Isocyansäure-Methylester wurde aus Methyljodür mit überschüssigem Silbercyanat bereitet. Diese Verbindungen reagiren schon in der Kälte auf einander. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit bei 40 bis 60° Wasserbadtemperatur abdestillirt. Das Destillat war noch jodhaltig; es wurde abermals mit etwas Silbercyanat digerirt, einen Tag bei Zimmertemperatur, dann eine halbe Stunde am Rückflusskühler, hierauf abdestillirt. Der Ester war immer noch etwas jodhaltig; auf völlige Reinigung desselben musste wegen der starken, durch Polymerisation bedingten Verluste verzichtet werden.

Mit Natriumcyanamid vereinigt sich der Ester zu Methylcarbaminnatriumcyanamid,

$$CH_3.N:CO + HN(Na).CN = CH_3.NH.CO.N(Na).CN.$$

Das Natriumcyanamid wurde mit absolutem Alkohol übergossen und nach und nach mit einem Ueberschuss (wegen des Gehalts an Methyljodür) des Isocyansäureesters versetzt. Das körnige Natriumcyanamid nahm allmählich eine flockige Beschaffenheit an. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Das alkoholische Filtrat hinterliess beim Eindampfen ebenfalls noch eine gewisse Menge Salz. Indessen wurde von einer näheren Untersuchung der Natriumverbindung wegen ihrer Unreinheit Abstand genommen. Sie wurde in Wasser gelöst, mit der auf das angewandte Natriumcyanamid berechneten Menge Chlorammonium versetzt und dann, wie oben beschrieben, mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt. Die heiss filtrirte Lösung schied nach dem Erkalten erst beim Reiben mit einem Glasstab einen krystallinischen Niederschlag von Methylthiobiuret ab. Aus dem Filtrat konnte durch Wiederholung der Operation nur noch wenig Biuret gewonnen werden. Die Ausbeute war ziemlich ungünstig.

Das α-Methylthiobiuret krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, welche bei 192° zu sintern anfangen und bei 194° unter starkem Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser, schmeckt intensiv bitter und stimmt im übrigen nach seinen Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen mit der folgenden Verbindung überein. Die Kryställchen sind wasserfrei. Da die Natur der Verbindung nicht zweifelhaft war, so begnügte ich mich mit einer Schwefelbestimmung als Gewähr ihrer Reinheit.

0.1524 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben nach dem Erhitzen mit Kaliumchlorat und Soda 0.2674 g Barymsulfat.

	Ber. für $C_3H_7N_3SO$	Gefunden
Schwefel	24.1	24.1 pCt.

3. α-Aethylthiobiuret, $C_2H_5.NH.CO.NH.CS.NH_2$.

Das hierzu verwendete Aethylisocyanat war nach Wurtz durch Destillation von äthylschwefelsaurem mit cyansaurem Kalium dargestellt und daher frei von Jod. Die berechnete Menge Natriumcyanamid wurde in absolutem Alkohol suspendirt und der Isocyansäure-Aethylester zugefügt; erstere Verbindung löste sich auf, und das von Wunderlich schon beschriebene Aethylcarbaminnatriumcyanamid schied sich aus. Dasselbe wurde abgesaugt, etwas ausgewaschen, in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Ammoniumchlorid versetzt und mit Schwefelammonium behandelt. Beim Erkalten der von ausgeschiedenem Schwefel heiss abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirte das Thiobiuret aus. Es wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute, 60 pCt. der theoretischen Menge, war wesentlich besser, als bei der Darstellung der beiden niedrigeren Homologen.

Das α-Aethythiobiuret krystallisirt in langen, dünnen, wasserhellen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten. Es fängt bei 182° an zu sintern und schmilzt bei 184° unter Dampfentwickelung. Wie die anderen Glieder der Reihe ist es von intensiv bitterem Geschmack und neutraler Reaction. Es löst sich nicht schwer in kaltem und leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Essigsäure. Von Aceton wird es schwerer aufgenommen; sehr wenig nur löst es sich in Aether, Chloroform, Benzol; in Schwefelkohlenstoff ist es nahezu und in Petroleumäther ganz unlöslich. Das Aethylthiobiuret löst sich sowohl in concentrirter Salzsäure, wie in concentrirtem Ammoniakwasser und fällt beim Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser nicht wieder aus. Die wässerige Lösung gibt mit Kupfersulfat einen weissen Niederschlag, der sich in wenig Kalilauge mit zwiebelrother Farbe auflöst; beim Erwärmen entfärbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefelkupfer. Das Aethylthiobiuret wird in wässeriger Lösung durch ammoniakalisches Silbernitrat augenblicklich in der Kälte, durch gefälltes Quecksilberoxyd alsbald beim Erwärmen ent-

schwefelt, während Bleioxydnatron auch in der Siedehitze nur sehr langsam und unvollständig einwirkt. Mit Silbernitrat und mit Queckssilberchlorid gibt es starke weisse Niederschläge, mit Bleiacetat eine schwache weisse Fällung.

Von der Reinheit der Verbindung überzeugte ich mich durch eine Schwefelbestimmung.

0.3148 g Substanz gaben nach Kolbe verbrannt 0.4957 g schwefelsaures Baryum.

	Ber. für $C_4H_9N_3SO$	Gefunden
Schwefel	21.8	21.6 pCt.

Das Allylthiobiuret mittels des verhältnissmässig leicht zugänglichen Isocyansäure-Allylesters zu bereiten, wurde ebenfalls versucht; doch schied sich bei der Behandlung des Allylcarbaminammoniumcyanamids mit Schwefelwasserstoff nur eine gelbe, harzige Masse aus, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die Darstellung der Propylverbindung scheiterte an der Schwierigkeit, den *Isocyansäurepropylester* in genügender Menge zu erhalten[1]). *n*-Propylbromür wirkt bei Wasserbadtemperatur auf cyansaures Silber nicht ein; mit *n*-Propyljodür erfolgt die Reaction zwar leicht, doch scheint sich fast das ganze Product zu polymerisiren, da nur wenig Flüssigkeit (vom ungefähren Sdp. 85 bis 86°) aus dem Wasserbade überdestillirt werden konnte.

Da die Senföle im Allgemeinen leichter zugänglich sind, als die Isocyansäureester, so sind auch die Dithiobiurete bequemer als die Monothiobiurete zu erhalten, obwohl auch bei der Darstellung der zweifach geschwefelten Verbindungen die Ausbeute mitunter zu wünschen übrig lässt. Wunderlich hat das Phenyldithiobiuret bereits beschrieben, einige andere kurz erwähnt. Die folgende Beschreibung einer Anzahl alkylirter Dithiobiurete schliesst sich an seine Angaben an. Leider kann über das nicht substituirte Dithiobiuret noch nichts berichtet werden, da es bis jetzt nicht gelungen ist, den zu seiner Darstellung nothwendigen Cyanthioharnstoff zu erhalten.

4. α-Methyldithiobiuret, $CH_3.NH.CS.NH.CS.NH_2$.

Zur Darstellung desselben wurden 6 g Cyanamid mit 3.3 g Natrium in alkoholischer Lösung in Natriumcyanamid verwandelt, dann mit 10.6 g Methylsenföl versetzt. Nach eingetretener Neutralität wurde der Alkohol verjagt, das rückständige Methylthiocarbamin-Natriumcyanamid in Wasser gelöst und filtrirt. Zur Lösung fügte man 8 g Ammonium-

[1]) Vergl. Römer, diese Berichte VI, 785; Silva, Jahresbericht 1869, 666.

chlorid und behandelte sie zuerst in der Kälte und dann bei Siedehitze mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystallnadeln aus, deren Menge sich durch fünfmalige Wiederholung der Behandlung mit Schwefelammonium auf 10 g, d. i. 47 pCt. der theoretischen Ausbeute erhöhte. Die letzte Reaction erfolgt nach der Gleichung

$$CH_3.NH.CS.NH.CN + H_2S = CH_3.NH.CS.NH.CS.NH_2.$$

Methylthiocarbamincyamid — Methyldithiobiuret.

Das *α*-Methyldithiobiuret besteht nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser aus feinen, seidenartigen, sich leicht verfilzenden, weissen Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 153°. Die Verbindung besitzt, wie alle ihre Verwandten, einen intensiv bitteren, lange anhaltenden Geschmack. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwerer in Chloroform und Benzol. Von Aether und Schwefelkohlenstoff wird sie nur wenig, von Petroleumäther gar nicht gelöst. Mit Kupfervitriol und kalter Natronlauge giebt sie die Biuretreaction.

Als Beleg für die Reinheit der Verbindung konnte eine Schwefelbestimmung für ausreichend erachtet werden.

0.1968 g Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Soda und Queckssilberoxyd 0.6144 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_3H_7N_3S_2$	Gefunden
Schwefel	42.9	42.9 pCt.

5. *α*-Aethyldithiobiuret, $C_2H_5.NH.CS.NH.CS.NH_2$.

Es wurde aus Aethylsenföl nach derselben Methode, wie die vorausgehende Verbindung dargestellt. Die Ausbeute betrug diesmal 59 pCt. der aus dem angewandten Senföl berechneten theoretischen Menge. Das Rohproduct war nach einmaligem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol rein.

Das *α*-Aethyldithiobiuret krystallisirt in glasglänzenden, weissen, 1 bis 2 mm dicken Nadeln. Es ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 175°. Sehr schwer löslich in kaltem, wenig leichter in heissem Wasser, ist diese Verbindung auch in den organischen Lösungsmitteln um einen Grad weniger löslich als die Methylverbindung. Die wässerige Lösung dieses sowie der homologen Dithiobiurete verhält sich den verschiedenen Reagenspapieren gegenüber vollkommen neutral. Sie lösen sich übrigens, wie die Monothiobiurete, sowohl in Alkalien wie in concentrirter Salzsäure.

Trotz der geringen Löslichkeit der Aethylverbindung gelingt die Biuretreaction in wässeriger oder alkoholisch wässeriger Lösung noch gut; schöner wird sie in ammoniakalischer Lösung. Setzt man Kupfervitriol zu einer Lösung von Aethyldithiobiuret in Ammoniakwasser,

so entsteht ein dicker eigelber Niederschlag, der sich auf Zufügung von Natronlauge mit zwiebelrother Farbe auflöst, worauf jedoch alsbald schwarzes Schwefelkupfer niederfällt. In der wässerig-alkoholischen Lösung des Aethyldithiobiurets geben ammoniakalische Silbernitratlösung, sowie Bleioxydnatron in der Kälte sofort schwarze Niederschläge; durch aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Erwärmen sofort entschwefelt.

Zur Identificirung diente eine Schwefelbestimmung.

0.2259 g Substanz lieferten nach dem Verbrennen mit Soda und Kaliumchlorat 0.6457 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_4H_9N_3S_2$	Gefunden
Schwefel	39.3	39.3 pCt.

6. α-Propyldithiobiuret $C_3H_7.NH.CS.NH.CS.NH_2$.

Die Darstellung wurde in derselben Weise wie bei den vorausgehenden Verbindungen ausgeführt, und obwohl die einzelnen Reactionen etwas weniger glatt verliefen, so wurden aus 10 g Propylsenföl schliesslich doch 10 g aus heissem Wasser umkrystallisirtes Propyldithiobiuret gewonnen; das entspricht 57 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das α-Propyldithiobiuret ist eine weisse, pulverig-krystallinische Masse und schmilzt unzersetzt bei 121° zu einer farblosen Flüssigkeit. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Gegen organische Lösungsmittel verhält es sich genau wie die Methylverbindung; nur in Aether scheint es sich etwas leichter als diese zu lösen. Im Geschmack und im Verhalten zu Reagentien unterscheidet sich das Propyldithiobiuret nicht von den niedrigeren Homologen.

Bei einem Versuch, den Schwefelgehalt durch Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung zu bestimmen, wurden 34.8 pCt. (statt berechneter 36.2 pCt.) Schwefel als Silbersulfid niedergeschlagen. Obgleich diese Zahl als analytischer Beleg nicht zu verwenden ist, so beweist sie doch, dass bei der erwähnten Reaction beide Schwefelatome austreten. Ob auf diesem Wege Alkyldicyandiamide zu erhalten sind, soll später untersucht werden.

Uebrigens gaben die Schwefelbestimmungen auch nach anderen Methoden ein um etwa 0.7 pCt. zu niedriges Resultat. (Analysen I. und II.) Da die exsiccatortrockene Substanz möglicherweise noch Spuren von Feuchtigkeit enthalten konnte, so wurde versucht, sie für die Analyse im Luftbad bei 70 bis 80° zu trocknen. Hierbei war indessen keine Gewichtsconstanz zu erreichen; das Gewicht nahm fortwährend ab, und die Probe färbte sich allmählich gelb. Nun wurde ein Theil des Präparates nochmals in Schwefelammonium aufgelöst,

mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und unter fortwährendem Einleiten des Gases erwärmt, bis fast alles Ammoniak verjagt war. Das wieder auskrystallisirte, ausgewaschene und im Exsiccator getrocknete Biuret zeigte denselben Schmelzpunkt, aber auch den nämlichen Schwefelgehalt wie früher (Analyse III.).

I. 0.2805 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.7245 g Baryumsulfat.

II. 0.3256 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.8391 g Baryumsulfat.

III. 0.2216 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.5721 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_5H_{11}N_3S_2$	Gefunden I.	II.	III.
Schwefel	36.2	35.5	35.4	35.5 pCt.

7. α-Allyldithiobiuret $C_3H_5 . NH . CS . NH . CS . NH_2$.

Da nach früheren Erfahrungen das Allylthiocarbamin-Natriumcyanamid in Alkohol leicht löslich ist und beim Eindampfen der Lösung sich theilweise zersetzt, wurde die allgemeine Darstellungsmethode der Dithiobiurete für diesen Fall ein wenig abgeändert. Nachdem in alkoholischer Lösung die berechneten Mengen von Cyanamid und Natriumäthylat zusammengebracht und das Allylsenföl zugetröpfelt war, wurde nicht zur Trockene verdampft, sondern bei ganz gelinder Wärme der Alkohol nur theilweise verdunstet. Dann wurde mit Ammoniakwasser verdünnt, das Chlorammonium zugefügt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt u. s. w. Bei Anwendung von 10 g Cyanamid und 24 g Senföl musste indessen das Kochen der Flüssigkeit mit frischem Ammoniak und Schwefelwasserstoff zehnmal wiederholt werden, bis beim Erkalten keine erhebliche Menge von Dithiobiuret mehr auskrystallisirte. Das aus siedendem Wasser einmal umkrystallisirte Product wog 15.8 g, d. i. etwa 38 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das α-Allyldithiobiuret besteht aus feinen weissen Krystallnädelchen. Ein noch wahrnehmbarer Stich in's Gelbliche konnte nicht beseitigt werden, da wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung auf wiederholtes Umkrystallisiren verzichtet werden musste. Bei raschem Erhitzen wurde der Schmelzpunkt zu 138° gefunden; dabei zersetzt sich die Substanz aber etwas und erstarrt nicht mehr krystallinisch sondern harzig. Im Verhalten gegen Lösungsmittel und sonstige Reagentien gleicht das Allyldithiobiuret vollständig der Methylverbindung. Als Reinheitsprobe diente eine Schwefelbestimmung.

0.1864 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4994 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_5H_9N_3S_2$	Gefunden
Schwefel	36.6	36.8 pCt.

8. α-Phenyldithiobiuret $C_6H_5.NH.CS.NH.CS.NH_2$.

Diese Verbindung ist zwar von Wunderlich a. a. O. schon etwas näher untersucht worden, der sie für identisch mit dem Phenyldithiobiuret von Glutz[1]) erklärte. Doch fehlte noch die directe Vergleichung der auf beiden Wegen erhaltenen Producte; von keinem derselben liegt eine Schmelzpunktsangabe vor. Auch war zu untersuchen, ob nicht die Bildung der Dithiobiurete aus Persulfocyansäure und Monaminen zur Darstellung derselben mehr geeignet sei, als die immerhin umständliche und zeitraubende Synthese mit Natriumcyanamid.

Bei der Darstellung des Phenyldithiobiurets wurden 11 g Cyanamid und 6 g Natrium, beide in alkoholischer Lösung, zusammengebracht und 36 g Phenylsenföl zugefügt. Das schwerlösliche Phenylthiocarbamin-Natriumcyamid schied sich aus und wurde von dem Alkohol durch Absaugen getrennt. Dann wurde es in Wasser gelöst, mit 14.5 g Chlorammonium und etwa 50 ccm starkem Ammoniakwasser versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Als die Mischung nun unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Sieden erhitzt wurde, schied sich das Biuret nach $1^1/_2$ Stunden aus der kochenden Flüssigkeit aus. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat noch sechsmal auf die gleiche Weise behandelt. Es waren 39 g Biuret gewonnen worden, und beim Kochen mit Schwefelammonium schied sich nichts mehr aus. Als aber die Flüssigkeit auf $^1/_3$ ihres früheren Volumens eingedampft war, krystallisirte beim Erkalten weniger reines Phenyldithiobiuret aus, wovon durch viermalige Wiederholung der Behandlung mit Schwefelammonium noch 6 g erhalten wurden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol (gleiche Theile Alkohol und Wasser) wird auch dieses Nachproduct annähernd rein. Die Gesammtausbeute betrug 45 g oder 81 pCt. der theoretischen Menge. Unnöthiges Umkrystallisiren des Hauptproductes aus Alkohol ist möglichst zu vermeiden, da hierbei leicht Zersetzung eintritt und die Ausbeute wesentlich vermindert wird.

Das α-Phenyldithiobiuret bildet in reinem Zustande weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche rasch erhitzt bei 174° unter Zersetzung schmelzen. Sie enthalten kein Krystallwasser. In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich; in kochendem löst sie sich ein wenig auf und scheidet sich beim Erkalten in Flocken ab. Sehr leicht löst sie sich in Aceton, Essigäther, leicht auch in Essigsäure, warmem Alkohol, weniger in warmem Chloroform oder Benzol, ziemlich schwer in Aether. In Schwefelkohlenstoff ist sie beinahe und in Petroleumäther ganz unlöslich.

[1]) Glutz, Liebig's Annalen 154, 44; vgl. auch Tursini, diese Berichte XVII, 584.

Das Phenyldithiobiuret reagirt neutral; es löst sich in Alkalien und Amoniakwasser sehr leicht und wird durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Von seinen Verwandten aus der Fettreihe unterscheidet es sich durch geringere Verbindungsfähigkeit mit Säuren. Von concentrirter Salzsäure wird es nicht aufgelöst; in concentrirter Salpetersäure löst es sich zwar, doch nicht ohne Oxydation; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen anscheinend unzersetzt als Sulfat, welches beim Verdünnen mit Wasser in Lösung bleibt. Letztere giebt, nachdem die Schwefelsäure mit Ammoniak etwas abgestumpft ist, mit Kupfervitriol die Biuretreaction. Soll diese mit dem freien Phenyldithiobiuret ausgeführt werden, so löst man es in warmem Alkohol und verdünnt mit Wasser, oder man benutzt die ammoniakalische Lösung. Der Niederschlag mit Kupfervitriol ist eigelb und löst sich in Natronlauge mit zwiebelrother Farbe. Die Ueberführung unseres Phenyldithiobiuretes in das chlorwasserstoffsaure Salz mit Eisenchlorid und die Prüfung des Salzes mit den von Glutz angegebenen Reagentien ist von Wunderlich schon ausgeführt worden; ich habe seinen Angaben in dieser Richtung nichts hinzuzufügen. Als analytischer Beleg diente eine Schwefelbestimmung.

0.2224 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4859 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_8H_9N_3S_2$	Gefunden
Schwefel	30.3	30.0 pCt.

Die Darstellung des Phenyldithiobiuretes aus Persulfocyansäure und Anilin gab ein wenig befriedigendes Resultat. Rohe Persulfocyansäure zu verwenden, empfiehlt sich wegen ihres erheblichen Schwefelgehaltes nicht. Sie nach dem Vorschlage von Glutz durch Auflösen in Ammoniakwasser und Ausfällen mit Salzsäure zu reinigen, wollte mir nicht gelingen. Die Verbindung musste aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, wobei nur 11.5 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Product erhalten wurden.

Das Anilin wurde im Oelbad auf 120° erhitzt und die Persulfocyansäure eingetragen. Unter schwacher Schwefelwasserstoffentwickelung trat bei weiterer Temperatursteigerung vollständige Lösung ein. Nachdem die Temperatur einige Minuten auf 130° erhalten war, liess man abkühlen. Die erkaltete Masse wurde wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei jedesmal etwas Schwefel zurückblieb. Die ersten Krystallisationen schmolzen schon bei 143°; durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren gelang es schliesslich, den Schmelzpunkt auf 171 bis 172° zu erhöhen; doch ergab die Analyse immer noch einen zu grossen Schwefelgehalt. Aus den alkoholischen Mutterlaugen Thioanilin[1]) zu isoliren, war mir nicht möglich. Es scheint, dass der Schwefel, welcher aus der Persulfocyansäure austritt, dem Rohpro-

[1]) Vgl. Merz und Weith, diese Berichte IV, 384.

ducte grösstentheils in freiem Zustand beigemengt ist. Bei einer Wiederholung des Versuches würde es sich vielleicht empfehlen, dasselbe mit Schwefelkohlenstoff auszuwaschen. Ich habe mich überzeugt, dass das Glutz'sche Phenyldithiobiuret in wässerig-alkoholischer Lösung die Biuretreaction giebt und sich Lösungsmitteln gegenüber wie die Verbindung aus Cyanamid verhält. Auffallend war mir, dass die schöner krystallisirten Theile des nach Glutz dargestellten Präparates sich nur schwer in Ammoniak lösten, so dass es den Anschein hatte, als sei das Phenyldithiobiuret noch von einer in Ammoniak unlöslichen Verbindung begleitet. Nachdem ich aber die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass die Persulfocyansäure als Ausgangsmaterial zur Gewinnung substituirter Dithiobiurete keinerlei Vorzüge vor dem Cyanamid besitze, habe ich von einem näheren Studium jener Reaction vorläufig abgesehen. Es ist wohl auch kein Zufall, dass in den 22 Jahren seit der Veröffentlichung von Glutz nur noch eine Verbindung, das *p*-Tolyldithiobiuret von Tursini, nach seiner Methode dargestellt worden ist.

Sehr viel schwerer als an einfach alkylirte Cyanharnstoffe und Cyanthioharnstoffe lagert sich der Schwefelwasserstoff an symmetrisch dialkylirte Cyanthioharnstoffe an. Den letzteren fehlt eben das saure Wasserstoffatom; sie bilden keine Ammoniumsalze und reagiren wohl desshalb schwerer mit Schwefelammonium. Bis jetzt konnte ich auf diesem Wege nur ein disubstituirtes Dithiobiuret erhalten, nämlich das bei 70° schmelzende *α*-Aethyl-*μ*-benzyldithiobiuret[1]), welches nach der Gleichung entsteht:

$$C_2H_5 . NH . CS . N(C_7H_7)CN + H_2S = C_2H_5 . NH . CS . N(C_7H_7) . CS . NH_2.$$

Die nähere Beschreibung dieser Verbindung soll später im Zusammenhang mit anderen einschlägigen Versuchen veröffentlicht werden.

Am Schlusse der gegenwärtigen Mittheilung habe ich noch die eifrige und sachkundige Mitwirkung der Herren R. Groenke und Dr. M. Marx bei der Ausführung vorstehender Untersuchungen dankend zu erwähnen.

Würzburg, im Februar 1892.

---

[1]) Die Substitution am Imid des Biurets bezeichne ich nach bekannter Analogie mit *μ*.

115. L. Knorr und P. Duden: Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen.

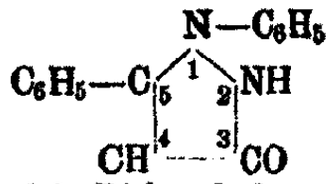
[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Februar).

Der eine von uns hat früher[1]) an dem Beispiel der Einwirkung von Zimmtsäure auf Phenylhydrazin gezeigt, dass ungesättigte Säuren der Acrylsäurereihe mit Hydrazinen unter Bildung von Pyrazolderivaten reagiren können:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5CH{=}CH{-}COOH} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{H_2N{-}NHC_6H_5} =$$

$$\underset{\text{Cinnamylhydrazin}}{C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}NH{-}NHC_6H_5} + H_2O$$

$$C_6H_5CH{=}CN{-}CO{-}NH{-}NHC_6H_5 = \underset{\text{1.5 - Diphenyl - 3 - pyrazolon.}}{\text{  }} + H_2$$

Cinnamylhydrazin

Das Pyrazolon aus Zimmtsäure ist inzwischen von uns eingehender untersucht worden. Wir werden über die Resultate an anderem Orte Mittheilung machen.

Weiter haben wir die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zu prüfen gesucht, und wollen in der folgenden Mittheilung an dem Beispiel der Krotonsäure (Schmp. 72°) zeigen, in welcher Weise die Reaction bei den aliphatischen Gliedern der Acrylsäurereihe verläuft.

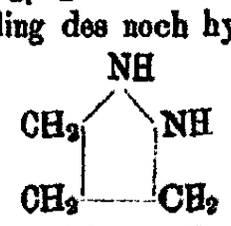
Krotonsäure und Phenylhydrazin condensiren sich zu einer Verbindung der Formel $C_{10}H_{12}N_2O$[2]), welche als 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon[3]) aufgefasst werden muss:

---

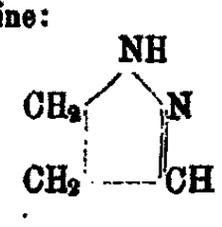
[1]) Diese Berichte XX, 1107.

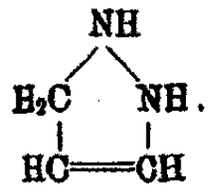
[2]) Diese Verbindung ist auch von Hrn. Dr. Vongerichten in den Höchster Farbwerken bereits dargestellt, aber nicht näher untersucht worden. Wir sind Hrn. Vongerichten für Ueberlassung von Material sehr zu Dank verpflichtet.

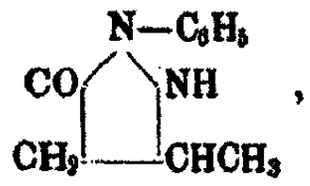
[3]) In konsequenter Verfolgung meiner Nomenclatur der Pyrazolderivate bezeichne ich diesen Abkömmling des noch hypothetischen Pyrazolidins:



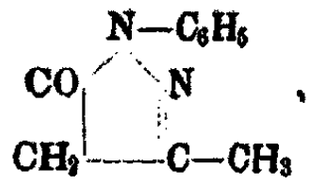
als Pyrazolidon, analog der Bezeichnung Pyrazolon für die entsprechenden Derivate der Pyrazoline:







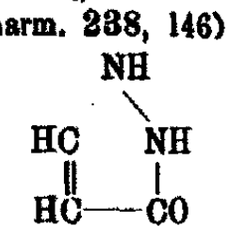
da sie durch Oxydationsmittel glatt in Knorr's 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,



die Muttersubstanz des Antipyrins umgewandelt werden kann.

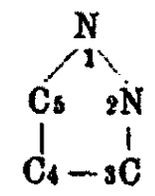
Die von Hrn. Lederer gebrauchte Bezeichnungsweise »Hydropyrazolone« ist dementsprechend in »Pyrazolidon« abzuändern.

Auch der von ihm neu eingeführte Name »Isopyrazolone« für die (3)-Pyrazolone (Ann. Chem. Pharm. 238, 146)

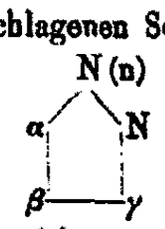


kann nicht wohl beibehalten werden.

Nach meinen Nomenclaturvorschlägen ist Lederer's Phenylmethylhydroisopyrazolon als 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazololidon, sein Phenylmethylisopyrazolon als 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, sein Phenyldimethylisopyrazolon (Isoantipyrin) als 1-Phenyl-2.5-dimethyl-3-pyrazolon zu bezeichnen. Ich kann mich im Interesse einer einheitlichen Bezeichnungsweise in der Pyrazolreihe nicht damit einverstanden erklären, dass jeder, der einen Beitrag zum Ausbau der Pyrazolreihe liefert, das Recht haben soll, ein neues Nomenclaturprincip einzuführen. Die heilloseste Verwirrung würde die unausbleibliche Folge sein. Auch dem Wunsche des Hrn. Claisen (diese Berichte XXIV, 3906), dass ich mein Schema zur Bezeichnung der substituirenden Radicale in den Pyrazolderivaten



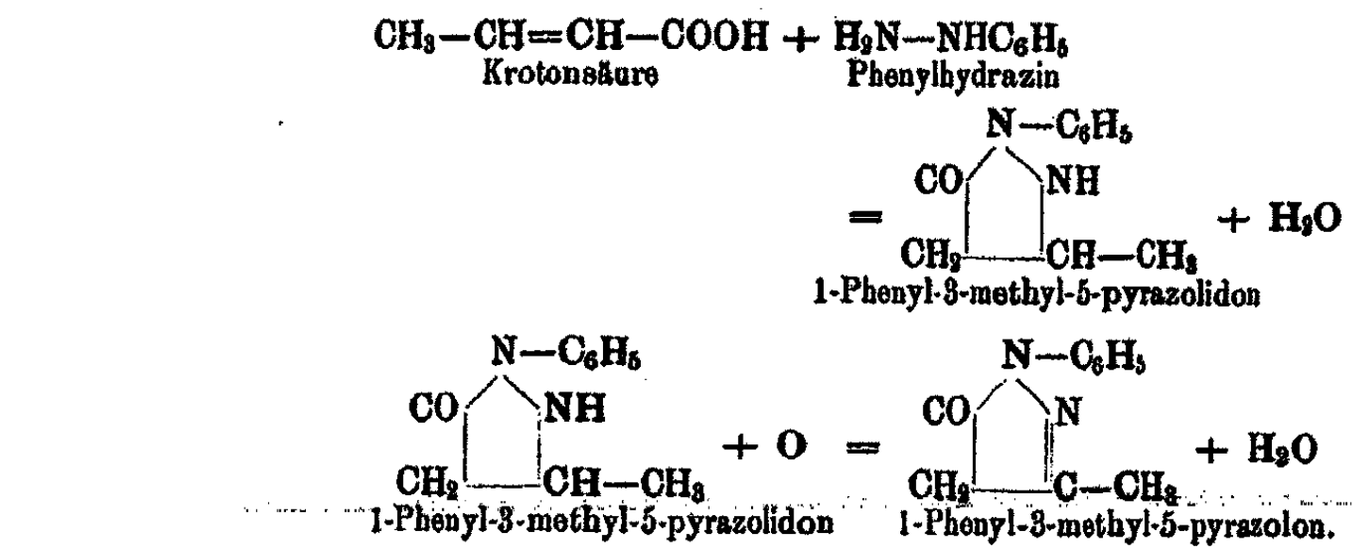
zu Gunsten des von ihm vorgeschlagenen Schemas



fallen lassen möchte, glaube ich nicht entsprechen zu dürfen. Ich halte die Bezeichnung der Substituenten durch Zahlen für die bei weitem einfachere und zweckmässigere, welche nach meiner Ueberzeugung mit der Zeit bei allen cyclischen Verbindungen und wohl auch in der Fettreihe zur Anwendung kommen wird. Nach Hrn. Claisen's Schema könnten überdies gewisse Pyrazolderivate, wie z. B. das Antipyrin, gar nicht bezeichnet werden.

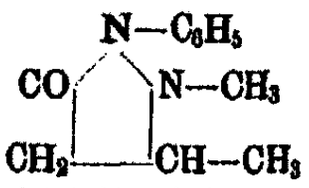
Knorr.

Die beiden Reactionen werden durch folgende Formelbilder illustrirt:



Es bedeuten diese Reactionen demnach einen neuen Weg zur Gewinnung des Antipyrins.

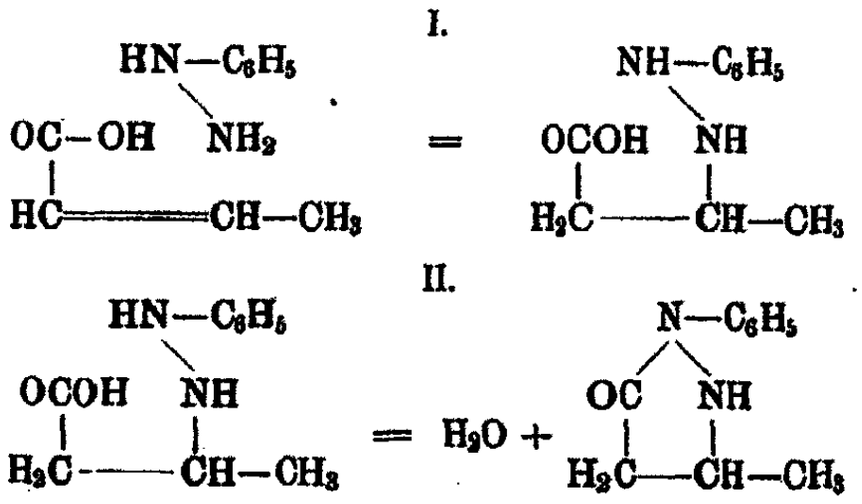
Aus dem Phenylmethylpyrazolidon selbst lässt sich durch Methylirung ein Phenyldimethylpyrazolidon darstellen, das wahrscheinlich als reducirtes Antipyrin aufgefasst werden muss:



1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolidon.

Nach den obigen Ausführungen unterscheidet sich der Reactionsverlauf bei der Condensation der Krotonsäure mit Phenylhydrazin wesentlich von dem bei der Zimmtsäure früher beobachteten. Während bei dieser die Hydrazidbildung der Pyrazolbildung vorangeht, liessen sich bis jetzt bei der Bildung des Phenylmethylpyrazolidons aus Krotonsäure einzelne Phasen der Reaction nicht unterscheiden.

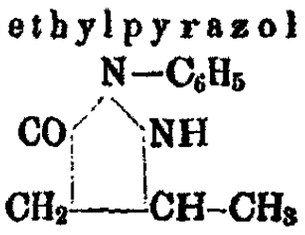
Es scheint aber, dass hier zuerst die Aethylengruppe und dann erst das Carboxyl mit dem Hydrazin reagirt:



da hier die Gesammtreaction offenbar in umgekehrtem Sinne verläuft wie dort, indem das Methyl der Krotonsäure die Stellung 3, das Phenyl der Zimmtsäure die Stellung 5 in dem fertigen Pyrazolderivate einnimmt.

Während ferner die Umwandlung des Cinnamylhydrazins in das Pyrazolon nur beim Destilliren, also bei ziemlich hoher Temperatur, (über 200°) erfolgt, und unter Wasserstoffabspaltung verläuft, tritt die Condensation zwischen Krotonsäure und Phenylhydrazin schon bei Temperaturen von wenig über 100° ein und verläuft ganz glatt ohne Abspaltung von Wasserstoff. Ob diese recht wesentlichen Unterschiede sich durch den Einfluss von Phenyl gegenüber Methyl allein erklären lassen, oder ob dabei die räumliche Configuration dieser beiden Säuren eine wesentliche Rolle spielt, darüber können wir zur Zeit noch keine Vermuthung aussprechen.

Phenylmethylpyrazolidon.



Ein Gemisch gleicher Moleküle Krotonsäure und Phenylhydrazin wird im Oelbad erwärmt. Bei ca. 115° macht sich der Beginn einer Reaction bemerkbar durch Entwicklung von Wasserdampf. Man hält die Temperatur zweckmässig auf etwa 125° und steigert sie schliesslich, wenn die Reaction träge wird, noch kurze Zeit auf etwa 160°. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass ein Pröbchen der Reactionsmasse beim Reiben mit dem Glasstab leicht und vollständig erstarrt. Bei Anwendung von 30 g Krotonsäure ist die Condensation in etwa einer halben Stunde beendet. Die Menge des dampfförmig entweichenden Wassers entspricht sehr annähernd der Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + C_6H_8N_2 = H_2O + C_{10}H_{12}N_2O$$

17.4 g Krotonsäure und 21 g Phenylhydrazin verloren bei der Condensation 4 g Wasser, das etwas Krotonsäure enthielt. Aus der Gleichung berechnen sich 3.6 g.

Eine Abspaltung von Wasserstoff konnte bei der Condensation nicht beobachtet werden. Das rohe Condensationsproduct stellt einen gelb bis braungelb gefärbten Krystallkuchen dar, der zweckmässig aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird. Das Phenylmethylpyrazolidon wird so in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 84° gewonnen. Die Ausbeute betrug bis zu 77 pCt. der Theorie.

Analyse:

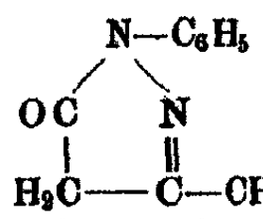
Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	68.18	68.36 pCt.
H	6.82	6.76 »
N	15.90	15.96 »

Das Pyrazolidon ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Toluol, Eisessig, ziemlich leicht in Aether; in heissem Wasser löst es sich ebenfalls reichlich und krystallisirt daraus in derben, gut ausgebildeten Prismen.

Es siedet ohne Zersetzung bei 321° (korr.). Mit Wasserdämpfen ist es nicht merklich flüchtig. Es besitzt noch den basischen Charakter des Phenylmethylpyrazolons, dagegen fehlen ihm vollständig die sauren Eigenschaften desselben. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Natronlauge gefällt.

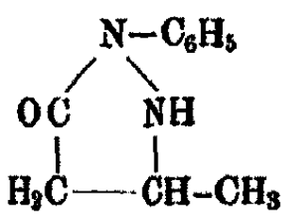
Durch den Mangel saurer Eigenschaften unterscheidet sich unser Pyrazolidon auch charakteristisch von dem isomeren Pyrazolidon, welches Lederer kürzlich durch Einwirkung von β-Halogenbuttersäuren auf Phenylhydrazin gewonnen hat. Dieses Verhalten der drei Verbindungen steht in vollkommener Uebereinstimmung mit ihrer Constitution:

I.



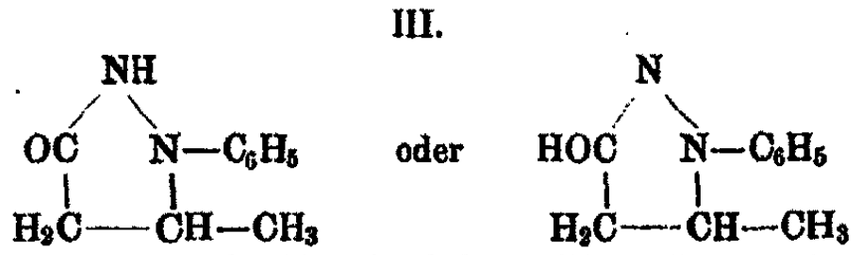
Phenylmethylpyrazolon (Knorr)

II.



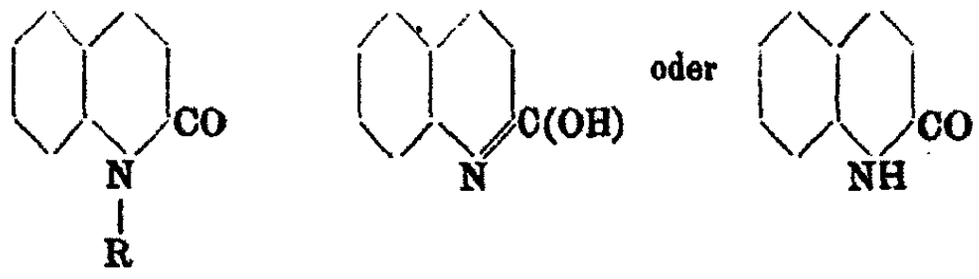
Phenylmethylpyrazolidon (Knorr u. Duden)

III.



Tautomere Formen des Phenylmethylpyrazolidons (Lederer).

Die Formeln II und III drücken eine ähnliche Beziehung aus, wie sie etwa zwischen den nicht mehr sauren alkylirten Pseudocarbostyrilen und dem sauren Carbostyril:



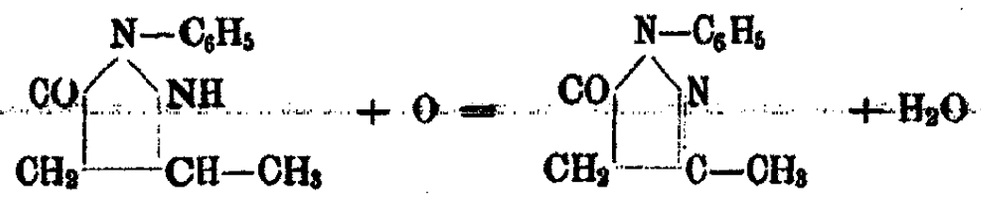
besteht. Während demnach II ebensowenig wie die alkylirten Pseudocarbostyrile saure Eigenschaften besitzen kann, muss III das Verhalten des Carbostyrils zeigen. Das Phenylmethylpyrazolon der

Formel I verdankt seine sauren Eigenschaften der Methylengruppe in der eigenthümlichen Atomgruppirung



wie das der eine von uns früher ausführlich dargelegt hat.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Phenylmethylpyrazolidons gegen Oxydationsmittel. Es wird durch dieselben ausserordentlich leicht in das Phenylmethylpyrazolon verwandelt:



Phenylmethylpyrazolidon — Phenylmethylpyrazolon

Die meisten von den gebräuchlichen Oxydationsmitteln, wie ammoniakalische Silberlösung, Fehling'sche Lösung, Quecksilberoxyd, Eisenchlorid u. s. w. werden durch das Pyrazolidon leicht reducirt.

Verwendet man Oxydationsmittel, welche auf das Phenymethylpyrazolon weiter einwirken können, wie salpetrige Säure, Salpetersäure, unterchlorige Säure, Eisenchlorid, Brom u. s. w., so erhält man direct die entsprechenden Derivate des Phenylmethylpyrazolons.

Als beste Methode zur Gewinnung des Pyrazolons selbst aus dem Pyrazolidon hat sich die Oxydation mit der berechneten Menge Eisenchlorid bewährt.

Ueberführung des Phenylmethylpyrazolidons in das Phenylmethylpyrazolon.

1 Molekül des Pyrazolidons wird in alkoholischer Lösung mit 2 Molekülen Eisenchlorid allmählich versetzt. Die durch das Eisenchlorid hervorgerufene Rothfärbung verschwindet beim Aufkochen.

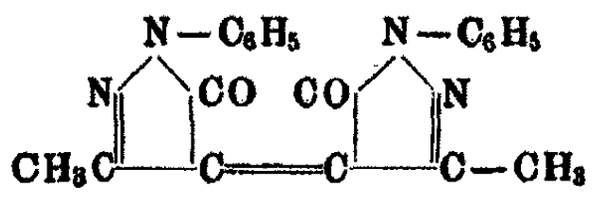
Man erhält eine gelbgefärbte Lösung, aus der nach dem Verjagen des Alkohols das Eisen durch überschüssige Natronlauge ausgefällt wird. Dem mit Salzsäure genau neutralisirten Filtrat vom Ferrohydroxyd entzieht Aether das Phenylmethylpyrazolon. Schmelzp. 127°.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$		Gefunden
N	16.1	16.4 pCt.

Durch eine Reihe von charakteristischen Reactionen wurde die Identität dieser Verbindung mit dem Phenylmethylpyrazolon aus Acetessigester ausser Frage gestellt.

Ueberführung des Phenylmethylpyrazolidons in Derivate des Phenylmethylpyrazolons.

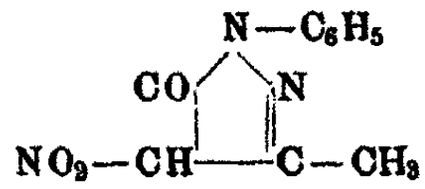
Pyrazolblau,



wird beim Eintragen des Pyrazolidons in überschüssige kochende, wässerige Eisenchloridlösung in Flocken ausgeschieden und kann in der bekannten Weise durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt werden. Zersetzungspunkt ca. 230°.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_4O_2$		Gefunden
N	16.3	16.2 pCt.

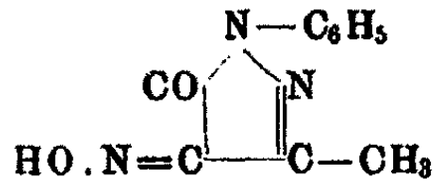
Nitrophenylmethylpyrazolon,



entsteht beim Auflösen des Phenylmethylpyrazolidons in warmer verdünnter Salpetersäure. Durch Wasserzusatz aus der sauren Lösung ausgefällt, erscheint es aus Alkohol in durchsichtigen Prismen, aus viel Wasser in farblosen Nädelchen, die rasch erhitzt bei 127° schmelzen.

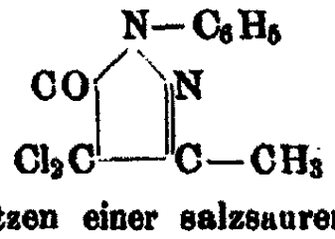
Ber. für $C_{10}H_9N_3O_3$		Gefunden
N	19.2	19.0 pCt.

***i*-Nitrosophenylmethylpyrazolon,**



fällt beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Phenylmethylpyrazolidons mit Natriumnitritlösung als rotbraunes erstarrendes Oel aus. Es wurde durch Ueberführung in die so charakteristische Rubazonsäure vom Schmelzpunkt 181° identificirt.

Phenylmethyldichlorpyrazolon,



entsteht glatt beim Versetzen einer salzsauren Lösung des Phenyl-

methylpyrazolidons mit Chlorkalklösung [1]). Es wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, aus verdünntem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt und durch den Schmelzpunkt 61°, sowie durch Analyse und Reduction zum Phenylmethylpyrazolon identificirt.

Ber. für $C_{10}H_8N_2OCl_2$		Gefunden
C	49.4	49.4 pCt.
H	3.3	3.4 »

Die Einwirkung von Brom auf das Phenylmethylpyrazolidon erfolgt je nach der Menge des angewandten Broms in verschiedener Weise unter Bildung von Phenylmethylpyrazolon, Phenylmethylbrom-, dibrom- und- tribrompyrazolon[2]).

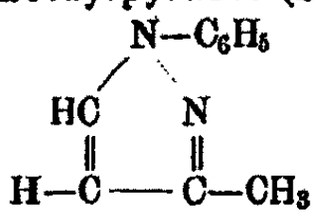
Analyse des Monobromids: (Schmelzpunkt 128°).

Ber. für $C_{10}H_9N_2OBr$		Gefunden
Br	31.44	31.86 pCt.

Analyse des Tribromids: (Schmelzpunkt 83°).

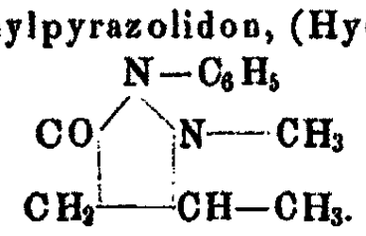
Ber. für $N_{10}H_7N_2OBr_3$		Gefunden	
Br	58.39	58.40	58.14 pCt.

Phenylmethylpyrazol (Schmp. 36°)



wird nach Andreocci's Methode bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf das Phenylmethylpyrazolidon gewonnen.

Phenyldimethylpyrazolidon, (Hydroantipyrin),



Zur Darstellung empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Phenylmethylpyrazolidon wird mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol im Einschlussrohr etwa 12 Stunden auf 110—140° er-

---

[1]) Nach einer noch nicht publicirten Beobachtung wird das Phenylmethylpyrazolon durch unterchlorige Säure glatt bei gewöhnlicher Temperatur in das Dichlorpyrazolon verwandelt. Es ist dies die bequemste Darstellungsmethode dieser Verbindung. Knorr.

[2]) Das Phenylmetyltribrompyrazolon ist zuerst von Hrn. Möllenhoff im hiesigen Laboratorium erhalten worden, bei der Einwirkung von Brom auf Phenylmethylpyrazolon oder auf die *p*-Sulfosäure desselben. Es ist deshalb als *p*-Brom-1-phenyl-3-methyl-4-dibrompyrazolon aufzufassen. (Möllenhoff, Inauguraldissertation: »Ueber Sulfosäuren des Phenylmethylpyrazolons und seiner Derivate«. Jena 1891). Knorr.

hitzt. Die Reactionsmasse wird mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Abtreiben des Methylalkohols scheidet sich das Hydroantipyrin als erstarrendes Oel ab, das von der alkalischen Mutterlauge durch Extraction mit Chloroform getrennt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser erscheint die Verbindung in centimeterlangen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°.

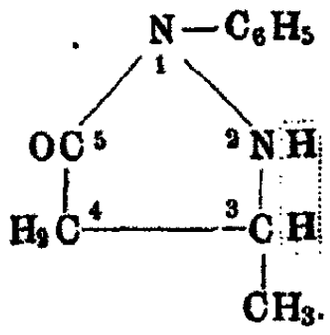
Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	69.11	69.0 pCt.
H	7.33	7.5 »
N	14.66	14.67 »

Das Hydroantipyrin besitzt wie Antipyrin basischen Charakter. Das salzsaure Salz fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung der Base in feinen, äusserst hygroskopischen Nädelchen aus. Das Pikrat wird am besten beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure gewonnen. Aus Weingeist umkrystallisirt, besitzt es den Schmelzpunkt 145—146°.

Ber. für $C_{17}H_{17}N_5O_8$		Gefunden
N	16.7	16.2 pCt.

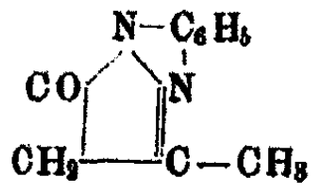
Oxydationsmitteln gegenüber ist das Hydroantipyrin ungleich beständiger als seine Muttersubstanz, das Phenylmethylpyrazolidon. Es wird z. B. von Quecksilberoxyd und Fehling'scher Lösung auch in der Hitze nur sehr allmählich angegriffen. Es ist uns deshalb bis jetzt nicht gelungen, die Base durch Oxydation in Antipyrin überzuführen. Trotzdem kann es nach der Entstehung der Base aus 1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon kaum zweifelhaft sein, dass ihr die oben angegebene Constitutionsformel zukommt. Wir werden uns bemühen dafür directe Beweise zu erbringen.

Das verschiedene Verhalten des Phenylmethylpyrazolons und des Hydroantipyrins gegen Oxydationsmittel lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass bei der Oxydation des Phenylmethylpyrazolidons zwei Wasserstoffatome an den Stellen 2 und 3 unter Herstellung der Doppelbindung zwischen C und N abgetrennt werden:

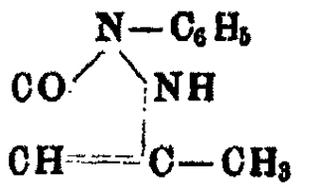


Wollte man annehmen, dass die Wasserstoffatome an den Stellen 3, 4 abgespalten würden, so liesse sich nicht verstehen, warum das Hydroantipyrin gegen Oxydationsmittel so viel beständiger ist.

Es dürfte darin eine Stütze für die Knorr'sche Pyrazolonformel



gegenüber der in jüngster Zeit von Hrn. Nef[1]) bevorzugten Formel



gesehen werden[2]).

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Jena, im Februar 1892.

---

116. L. Knorr und H. Taufkirch: β-Methylamidokrotonsäureanilid und seine Beziehung zum Antipyrin.

1. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 29. Februar.)

Herr Brühl hat durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Antipyrin eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Dihydroantipyrins $C_{11}H_{14}N_2O$ erhalten, welche er am 5. Januar, d. J. durch die Höchster Farbwerke als »Antipyrinalkohol« zu Patent anmelden liess.

Eine Mittheilung über diesen »Antipyrinalkohol« findet sich in der Chemiker-Zeitung No. 2 vom 10. Februar 1892. Nach Abschluss der Untersuchung, über welche wir im Folgenden berichten wollen, geht uns soeben im dritten Hefte der Berichte die Mittheilung des Hrn. Brühl »Ueber einen Alkohol des Antipyrins« zu, welche gegenüber der Patentschrift vom 5. Januar d. J. und dem Referat in der Chemiker-Zeitung nichts wesentlich Neues enthält.

Wie schon der Titel der Mittheilung zeigt, hält Hr. Brühl in derselben die Auffassung der fraglichen Verbindung als Antipyrinalkohol noch aufrecht.

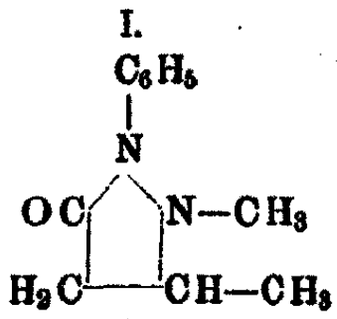
---

[1]) Nef, Ann. Chem. Pharm. 266, 124.

[2]) Ich werde die Ausführungen des Hrn. Nef an anderer Stelle eingehender besprechen. Knorr.

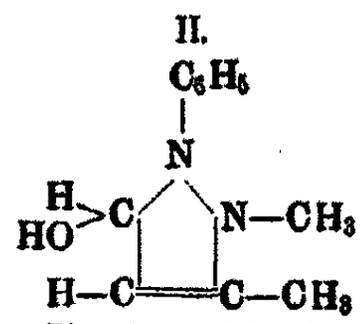
Reductionsproducte des Antipyrins von der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ sind zwei denkbar, wenn man zunächst von der Möglichkeit absieht, dass die Wasserstoffaddition auch unter Aufspaltung des Pyrazolkerns vor sich gehen kann:

I.



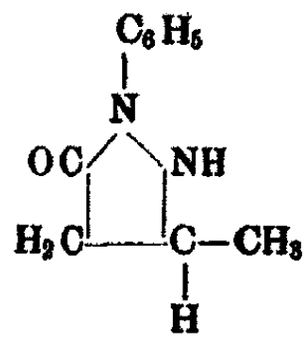
1-Phenyl, 2-3-Dimethyl, 5-Pyrazolidon.

II.



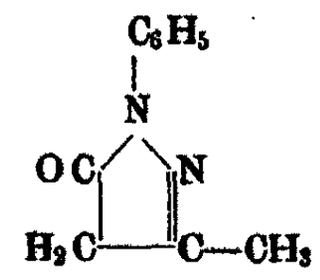
1-Phenyl, 2-3-Dimethyl, 5-Oxypyrazolin.

Das Phenyldimethylpyrazolidon der Formel I hat der eine von uns bereits vor längerer Zeit gemeinschaftlich mit H. Duden durch Methylirung des Phenylmethylpyrazolidons



gewonnen, [1]) das seinerseits leicht bei der Condensation von Phenylhydrazin mit Krotonsäure erhalten wird.

Da diese Verbindung durch Oxydation mit Brom oder besser mit Eisenchlorid in das gewöhnliche 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon



verwandelt wird, so kann über die Constitution der Verbindungen dieser Reihe kein Zweifel herrschen.

Die Bildung eines Antipyrinalkohols der Formel II bei der Reduction des Antipyrins muss jedem, der mit den Eigenschaften des Antipyrins vertraut ist, äusserst fraglich, wenn nicht unmöglich erscheinen.

---

[1]) Siehe die vorhergehende Mittheilung.

Man durfte deshalb vermuthen, dass der von Brühl gewonnene vermeintliche Antipyrinalkohol mit dem Phenyldimethylpyrazolidon von Knorr und Duden identisch sei und ein Vergleich beider Substanzen schien geboten.

Dieser Vergleich hat ergeben, dass die Brühl'sche Verbindung mit dem Pyrazolidon von Knorr und Duden nicht identisch ist, dass ihr aber auch die Constitution eines Antipyrinalkohols von der Formel II nicht zukommen kann, da alle Charaktere fehlen, welche man von einem derartigen Alkohol erwarten muss.

Der Vergleich beider Verbindungen möge durch folgende Tabelle erleichtert werden:

	Phenyldimethyl-pyrazolidon (Knorr u. Duden)	Vermeintlicher Antipyrin-alkohol (Brühl)
Schmelzpunkt	107°	144—145°;
in Alkohol	leicht löslich	ebenso;
in Aether	zieml. leicht löslich	nicht sehr leicht löslich;
in kaltem Wasser	schwer löslich	unlöslich;
in heissem Wasser	leicht und unzersetzt löslich; kann aus Wasser gut umkrystallisirt werden	nur allmählich unter Zersetzung löslich. Wird eine Probe einige Minuten mit Wasser gekocht, so spaltet sie sich glatt in Methylamin und Acetessigsäureanilid, das beim Erkalten auskrystallisirt und leicht an der Krystallform und dem Schmelzpunkt erkannt wird;
in verdünnten Säuren	leicht unter Salzbildung gelöst. Besonders charakteristisch das Pikrat. (Schmp. 145—146)	schwer löslich; zeigt kaum basischen Charakter; wird durch Säuren noch leichter gespalten als durch Wasser;
im Vacuum	unzersetzt destillirbar	zersetzt sich beim Erhitzen.

Die Schwerlöslichkeit der Brühl'schen Verbindung in Wasser und Säuren und ihre auffallende Zersetzlichkeit schon beim Kochen mit Wasser schliessen die Auffassung dieser Verbindung als Antipyrinalkohol aus, da ein solcher den basischen Charakter des Antipyrins und die leichte Löslichkeit desselben in Wasser zeigen, und jedenfalls kochendem Wasser gegenüber beständig sein müsste; eine Aufspaltung einer solchen Verbindung unter Methylaminabgabe scheint ganz un-

denkbar. Die Zersetzung könnte höchstens zur Abspaltung von symmetrischem Phenylmethylhydrazin führen, welches aus Antipyrin beim Kochen mit alkoholischem Kali abgespalten wird[1]).

Die hydrolytische Spaltung der Brühl'schen Verbindung in Methylamin und Acetessigsäureanilid[2]), welche glatt im Sinne der Gleichung

$$C_{11}H_{14}N_2O + H_2O = CH_3NH_2 + C_{10}H_{11}NO_2$$

erfolgt, wie wir durch quantitative Versuche festgestellt haben, lässt sich nur erklären, wenn diese Verbindung das β-Methylamidokrotonsäureanilid der Formel

$$CH_3-C(=NHCH_3)-CH-CO-NHC_6H_5$$

darstellt.

In der That lässt sich die gleiche Verbindung leicht synthetisch aus Acetessigsäureanilid und Methylamin bereiten.

Acetessigsäureanilid reagirt, wie in einer folgenden Notiz gezeigt werden soll, leicht mit Ammoniak, sowie mit primären und secundären Aminbasen nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_6H_5NH-CO-CH_2 \;\; CH_3-CO + HN\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix} = C_6H_5NH-CO-CH \;\; CH_3-C-N\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$$

Versetzt man z. B. eine concentrirte alkoholische Lösung des Acetessigsäureanilids mit überschüssiger Methylaminlösung, so krystallisirt nach einiger Zeit aus der Lösung das β-Methylamidocrotonsäureanilid in ganz reinem Zustande aus.

Es kann aus Weingeist umkrystallisirt werden, ohne dass der Schmelzpunkt sich erhöht.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	69.47	69.3 — pCt.
H	7.36	7.78 — »
N	14.78	— 14.75 »

[1]) Diese noch unpublicirte Reaction ist die beste Methode zur Gewinnung des Hydrazophenylmethyls.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 75. Hr. Brühl hat die Bildung des Acetessigsäureanilids ebenfalls beobachtet (diese Berichte XXV, 397). Es ist ihm aber nicht gelungen, die Natur dieser Verbindung vom Schmp. 86° aufzuklären.

	Synthetisches β-Methylamidocrotonsäureanilid.	Brühl's Reductionsproduct des Antipyrins.
Schmelzpunkt	144.5°	144.5°
in Alkohol	leicht löslich.	
die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid	roth gefärbt,	
durch mehr Eisenchlorid	violett gefärbt,	
in kaltem Wasser	unlöslich,	
durch kochendes Wasser	allmählich zersetzt,	
in kalten verdünnten Säuren	kaum löslich,	
in starken Säuren	leicht löslich,	
durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure etc.	rasch zerlegt in Methylamin, und Acetessigsäureanilid, Schmp. 85°.	

Analyse des Acetessigsäureanilids aus Antipyrin:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gefunden I	II
C	67.7	67.77	—
H	6.2	6.34	—
N	8.7	—	8.39

Analyse des Methylaminplatinchlorids:

	Ber. für $C_2H_{12}N_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	41.18	41.09 pCt.

Bei mehrtägigem Stehen mit conc. Schwefelsäure	umgewandelt in α-Oxylepidin[1]) Schmp. 222°

Analyse des Oxylepidins aus Antipyrin:

	Berechnet für $C_{10}H_9NO$	Gefunden
C	75.5	75.4 pCt.
H	5.7	5.8 «

Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr	werden die charakteristischen Nadeln des salzsauren α-Oxylepidins erhalten.

[1]) Es ist damit ein Uebergang aus der Pyrazolreihe in die Chinolinreihe aufgefunden.

	Synthesisches β-Methylamidocrotonsäureanilid.	Brühl's Reductionsproduct des Antipyrins.
Essigsäureanhydrid [1]	erzeugt ein Acetylderivat $C_{13}H_{16}N_2O_2$ vom Schmp. 182°	
	Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_2$ N 12.07 — Gefunden 12.08 pCt.	
Beim Erhitzen mit Jodmethyl	entsteht eine noch nicht näher untersuchte Verbindung von unscharfem Schmelzpunkte (206—210°).	

[1]) Ein entsprechendes Benzoylderivat vom Schmelzpunkte 175° ist von Hrn. Brühl dargestellt worden.

Auf die Bildung dieser Benzoylverbindung und auf die Bildung eines bei der Einwirkung von Phenylisocyanat gewonnenen substituirten Harnstoffs (nach Brühl's Auffassung »Urethans«) gründet Hr. Brühl seine Auffassung des Hydroproductes als Antipyrinalkohol.

Diese Auffassung wird nach Hrn. Brühl »auch noch dadurch bewiesen, dass die Substanz Natrium aufnimmt und das Product mit Jodalkylen reagirt.«

Diese Beweisführung steht mit unseren Beobachtungen im Widerspruch. Es gelang uns nicht, ein Natriumsalz des β-Methylamidocrotonsäureanilids darzustellen.

Wir können uns deshalb die wohl irrthümliche Angabe Brühl's nur so erklären, dass derselbe den bei der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf die Toluollösung des Antipyrins ausfallenden Niederschlag, welcher mit Wasser das β-Methylamidocrotonsäureanilid abscheidet, für das Natriumalkoholat des Antipyrinalkohols ansieht, das nach seiner Ansicht durch Wasser dissociirt wird. Wenigstens deutet darauf die Gleichung, durch welche die Höchster Farbwerke in ihrer Patentanmeldung vom 5. Januar die Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Antipyrin zu erklären suchen:

»$2\,C_{12}H_{12}N_2O + 2\,Na + CO_2 = \underset{\text{Antipyrincarbonsaures Natrium.}}{C_{11}H_{11}(CO_2Na)N_2O} + \underset{\text{Natriumantipyrinalkoholat.}}{C_{11}H_{13}N_2ONa}$«

sowie die Worte:

»Durch Wasser wird das Alkoholat unter Bildung des Antipyrinalkohols ($C_{11}H_{14}N_2O$ zerlegt.«

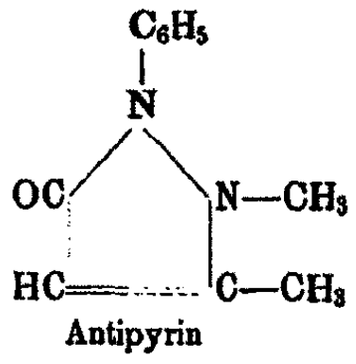
Diese Gleichung entspricht ganz dem beim Campher aufgefundenen Reactionsverlauf und illustrirt somit die von Hrn. Brühl erwartete Reaction; sie entspricht aber nicht den Thatsachen, da nach unseren Beobachtungen von den beiden in der Gleichung angeführten Reactionsproducten keines bei der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf das Antipyrin entsteht und keinerlei experimentelle Grundlage vorliegt, um ihre Entstehung bei der Reaction zu vermuthen.

Bei der gemeinsamen Einwirkung von Kohlensäure und Natrium erleidet also das Antipyrin eine Aufspaltung zwischen den beiden Stickstoffatomen, ähnlich wie dies Balbiano bei der Reduction des Phenylpyrazols [1]) mit Natrium und Alkohol beobachtet hat.

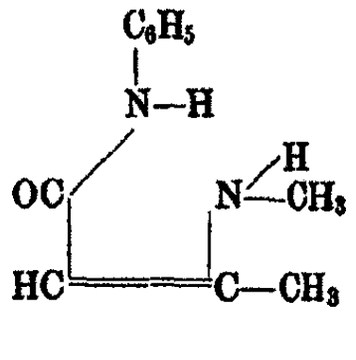
Die Reaction ist um so merkwürdiger, als das Antipyrin sich bei der Reduction mit Natrium und Alkohol ziemlich beständig erweist.

Die Untersuchung des β-Methylamidocrotonsäureanilids beabsichtigen wir fortzusetzen, namentlich werden wir uns bemühen, die Verbindung durch Oxydation in Antipyrin überzuführen.

Ich darf bei dieser Gelegenheit die Bemerkung beifügen, dass die Aufspaltung des Antipyrins in das β-Methylamidocrotonsäureanilid eine hübsche Bestätigung der von mir gegebenen Antipyrinformel



Antipyrin

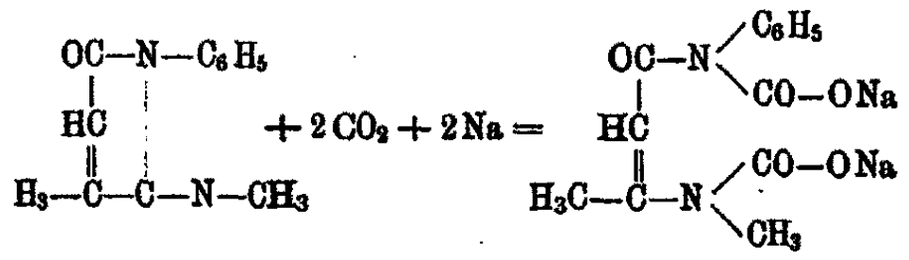


darstellt.

Durch das in den Ann. chem. pharm. 238 beigebrachte Material hielt ich die Discussion der Antipyrinformel für abgeschlossen. Es sind

---

Das vermeintliche Alkoholat dürfte wohl ein complicirtes carbaminsaures Salz darstellen, dessen Entstehung vielleicht nach der folgenden Gleichung gedacht werden könnte:



Ein derartiges Salz müsste in wässriger Lösung leicht zerfallen in kohlensaures Natron und β-Methylamidocrotonsäureanilid.

Diese Hypothese muss sich durch nähere Untersuchung des von Brühl als Natriumantipyrinalkoholat angesehenen gelben Niederschlags leicht prüfen lassen.

[1]) Diese Berichte XXII, 238 c.; Gazz. chim. 18, 1888.

aber inzwischen Bedenken[1]) gegen dieselbe, freilich ohne genügende experimentelle Unterlage, erhoben worden.

Ich werde auf diese Einwände bei anderer Gelegenheit zurückkommen. Knorr.

Jena, den 24. Februar 1892.

---

117. Ludwig Knorr: Zur Kenntniss des Acetessiganilids.

[1. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Februar.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass Acetessigester mit Anilin in der Kälte nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_3 + C_6H_7N = C_{12}H_{15}NO_2 + H_2O,$$

bei höherer Temperatur dagegen unter Alkoholabspaltung nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_3 + C_6H_7N = C_{10}H_{11}NO_2 + C_2H_6O,$$

reagirt, indem dabei im ersten Falle der

Phenylamidocrotonsäureester, $C_6H_5NH-\overset{\|}{C}(CH_3)-CH-CO_2C_2H_5$

im zweiten das

Acetessiganilid, $CH_2(CO-CH_3)-CO-NH.C_6H_5$,

gebildet wird.

Beide Substanzen sind bekanntlich dadurch besonders interessant, dass sie sich durch innere Condensation in Chinolinderivate überführen lassen.

Eine Einwirkung des Anilins auf den Acetessigester unter gleichzeitiger Wasser- und Alkoholabspaltung,

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} HNH.C_6H_5 \\ \\ \\ HNH.C_6H_5 \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} CO-NH.C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ C-NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} + C_2H_5OH + H_2O$$

---

[1]) Friedländer: Fortschritte der Theerfarbenfabrication etc. S. 209; Thoms: Berichte der pharmaceutischen Gesellschaft 1892. (Vortrag am 7. Januar 1892.)

ist bis jetzt nicht constatirt worden, wohl aber habe ich die Bildung eines derartigen Condensationsproductes bei der Einwirkung von β-Naphtylamin[1]) auf den Acetessigester beobachten können.

Verbindungen gleicher Art können mit Leichtigkeit gewonnen werden, wenn man das Acetessiganilid mit Ammoniak oder mit primären oder secundären Aminbasen combinirt. Schon bei Zimmertemperatur tritt Condensation im Sinne der allgemeinen Gleichung:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + \begin{matrix} H_2C-CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \\ | \\ OC-CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} HC-CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \\ \| \\ R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N-C-CH_3 + H_2O$$

ein.

Die Verbindungen dieser Reihe sind recht unbeständig. Sie zerfallen schon beim Kochen mit Wasser, leichter in Berührung mit Säuren in die Componenten. Aus Weingeist können sie bei einiger Vorsicht unzersetzt umkrystallisirt werden.

β-Amidocrotonsäureanilid,

$$\begin{matrix} HC-CONH\,.\,C_6H_5 \\ \| \\ NH_2-C-CH_3, \end{matrix}$$

scheidet sich aus der Auflösung des Acetessiganilids in concentrirtem Ammoniak nach einiger Zeit in Krystallen aus.

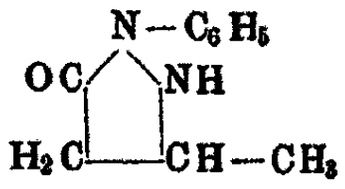
Bequemer gewinnt man es, wenn man die concentrirte alkoholische Lösung des Anilids mit Ammoniak versetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Amidocrotonsäureanilids und die Flüssigkeit erstarrt nach und nach zu einem Krystallbrei.

Aus Weingeist umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 145°.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 15.9	15.9 pCt.

Die Substanz ist isomer mit dem Phenylmethylpyrazolidon,



das ich mit Herrn Duden bei der Condensation von Phenylhydrazin und Crotonsäure gewonnen habe und besitzt also die empirische Formel eines Dihydrophenylmethylpyrazolons.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 543.

Man konnte hoffen durch Oxydationsmittel daraus das Phenylmethylpyrazolon zu erhalten.

Diese Umwandlung konnte ich bis jetzt nicht bewerkstelligen. Dagegen wurden bei diesen Versuchen Derivate gewonnen, welche an anderem Orte beschrieben werden sollen.

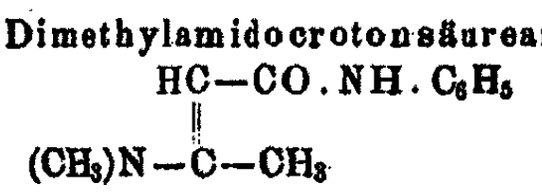
β-Methylamidocrotonsäureanilid,



habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Taufkirch eingehend untersucht. Es ist in der vorhergehenden Mittheilung bereits beschrieben worden.

Es steht in derselben Beziehung zum Antipyrin, wie das Amidocrotonsäureanilid zum Phenylmethylpyrazolon.

β-Dimethylamidocrotonsäureanilid,



wird ebenso bereitet wie das Amidocrotonsäureanilid.

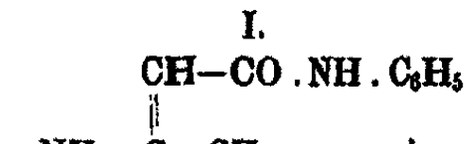
Es krystallisirt aus Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 160°.

Analyse:

Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O$		Gefunden
C	70.6	70.7 pCt.
H	7.8	8.0 »
N	13.7	13.8 »

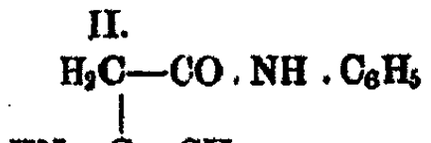
Diese Verbindung kann nur als Crotonsäurederivat aufgefasst werden, während für die aus Ammoniak und Methylamin erhaltenen Verbindungen, welche offenbar gleich dem Acetessigester und Acetessiganilid zur Klasse der tautomeren Körper gehören, zwei »desmotrope Zustände« denkbar sind:

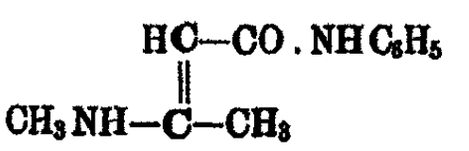
I.



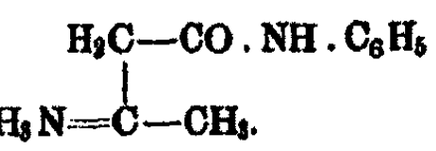
und

II.





und

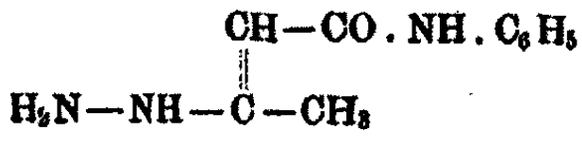


Da es in solchen Fällen von Tautomerie bekanntlich unmöglich ist, aus dem Verhalten der Verbindungen mit Sicherheit zu bestimmen, welcher der beiden Formeln der Vorzug zu geben ist, so habe ich im Vorhergehenden willkürlich die Formeln I zur Bezeich-

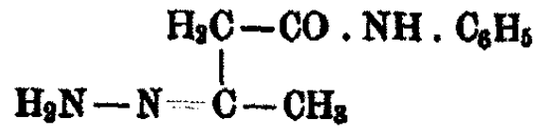
nung der Substanzen gewählt, um die Analogie mit dem Dimethylamidocrotonsäureanilid deutlich hervortreten zu lassen.

In anderer Weise als die Aminbasen reagirt das Hydrazinhydrat mit dem Acetessiganilid.

Es gelang mir bis jetzt nicht, die Verbindung



respective



zu fassen.

Schon bei Zimmertemperatur geht die Reaction weiter und es entsteht unter Abspaltung von Anilin das schon von Curtius beschriebene Methylpyrazolon (Schmp. 215°).

Analyse:

Ber. für $C_4H_6N_2O$		Gefunden
C	49.0	48.9 pCt.
H	6.1	5.8 »
N	28.6	28.8 »

Dagegen lassen sich leicht das Phenylhydrazon und das Oxim des Acetessiganilids gewinnen. Herr Reuter ist mit der Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt und wird über dieselben und über eine Reihe anderer Abkömmlinge des Acetessiganilids an anderer Stelle Mittheilung machen.

Analyse des Phenylhydrazons, Schmp. 108.5°:

Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O$		Gefunden
C	71.9	71.7 pCt.
H	6.4	6.7 »
N	15.7	15.6 »

Analyse des Oxims, Schmp. 115°:

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
N	14.5	14.8 pCt.

Das Studium des Acetessiganilids wird fortgesetzt.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. Aldrich unterstützt worden, wofür ich ihm herzlichen Dank sage.

Jena, im Februar 1892.

118. Edgar F. Smith und D. L. Wallace: Elektrolytische Trennungen.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In früheren Mittheilungen [1]) unseres Laboratoriums wurde nachgewiesen, dass Gold aus seinen Doppelcyanlösungen vermittelst des Stromes vollständig ausgeschieden wird, und ferner, dass dasselbe mit gleichem Erfolge aus einer Lösung von Goldnatronsulfid niedergeschlagen werden kann. In letzterer Form kann Gold auf elektrolytischem Wege von Arsen, Wolfram, Molybdän u. s. w. getrennt werden [2]).

Im Laufe des vergangenen Jahres wurden Versuche gemacht, um festzustellen, ob die Trennung obiger Metalle von Gold mit demselben Erfolge in Gegenwart eines Ueberschusses von Cyankalium herbeigeführt werden könne. Die Bedingungen, unter welchen diese Trennungen günstig verlaufen, sind in Folgendem angegeben:

Die Temperatur der Luft scheint auf die Schnelligkeit, mit welcher das aufgelöste Gold abgeschieden wird, einen bedeutenden Einfluss auszuüben.

Es stellte sich z. B. heraus, dass in einer Reihe von Platinschalen, welche sich, während kalter Witterung, in der Nähe eines Fensters befanden, diejenigen einen Niederschlag des Metalles an ihrer Innenseite aufwiesen, welche am weitesten vom Fenster entfernt waren. In keinem der angeführten Fälle war jedoch die Trennung eine vollständige.

Da die Frage, bis zu welchem Grade die Abscheidung dieses Metalles durch wechselnde Kältegrade beeinflusst wird, von höchstem Interesse ist, wurde dieselbe zum Gegenstand einer speciellen Untersuchung ausersehen, und die bevorstehenden Resultate werden demnach das Thema eines späteren Berichtes bilden.

Trennung von Gold und Arsen.

Viele Versuche erwiesen sich als nothwendig, ehe es gelang, günstige Bedingungen für die erfolgreiche Trennung dieser Metalle in Cyankaliumlösung festzustellen. Grössere Mengen von Cyankalium verzögern das Abscheiden des Goldes, und sobald ein stärkerer Strom verwandt wird, um das Metall völlig niederzuschlagen, bilden sich Flecken von Arsen auf der ganzen Oberfläche des Goldes.

1. Zu 10 ccm Goldchlorid (= 0.1240 g Gold) wurden 10 ccm Arseniklösung (= 0.1000 g Metall) hinzugefügt, sowie 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 18, 417.

[2]) Proceedings, Chem. Sec. Fr. Inst. 3, 20.

Ein Strom, welcher 1.8 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte, wirkte vierzehn Stunden lang auf die Lösung ein. Das Gewicht des niedergeschlagenen Goldes betrug 0.1248 g. Dasselbe enthielt kein Arsen.

2. Zu einer Lösung von 10 ccm Goldchlorid (= 0.1027 g Gold) wurden 10 ccm einer Arseniklösung (= 0.1000 g Metall), 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser gegeben. Der Strom, welcher diese Lösung passirte, erzeugte 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Das Ausscheiden wurde eben so lange als in dem oben angeführten Versuch fortgesetzt. Das Gold enthielt kein Arsen und wog 0.1027 g.

3. In diesem Versuch waren die Bedingungen genau dieselben wie die unter 2 angegebenen. Das niedergeschlagene Gold wog 0.1020 g.

Diese Resultate sind für allgemeine Analysen genau genug und beweisen, dass die Trennungen bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften wohl ausführbar sind.

Trennung von Gold und Molybdän.

Diese Trennung ging glatt von Statten, da das Molybdän nicht im geringsten die Neigung zeigte, sich mit dem Golde zugleich auszuscheiden. Ein stärkerer Strom kann bei dieser Trennung mit Vortheil verwandt werden, wiewohl die in den folgenden Versuchen angegebenen Stromstärken vollauf genügen, um eine vollständige Trennung des Metalles im Laufe einer Nacht herbeizuführen.

1. Ein Strom, welcher 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte, wirkte auf folgende Lösung ein: 10 ccm Goldchloridlösung (= 0.1027 g Gold), 10 ccm molybdänsaures Ammoniak (= 0.1000 g Molybdän), 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser. Das niedergeschlagene Gold wog 0.1024 g.

2. Ein dem unter 1 angegebenen gleicher Strom wirkte auf eine ähnliche zusammengesetzte Lösung ein, — nur mit dem Unterschied, dass das gelöste Gold 0.1277 g betrug. Das erhaltene Gold wog 0.1275 g.

3. Unter denselben Bedingungen wie in 2 und bei einer Stromstärke von 1.6 ccm elektrolytischen Gases in der Minute wog das ausgeschiedene Metall 0.1274 g.

Der bei der Trennung von Arsen erhaltene Niederschlag hatte eine hellgelbe Farbe, während das metallische Gold bei der Trennung von Molybdän stets eine tiefgelbe, — nahezu orangenfarbene, — Schattirung zeigte. Der Niederschlag haftete in beiden Fällen an den Seiten der Gefässe, war aber rauh und glanzlos. —

Trennung von Gold und Wolfram.

Zu dieser Trennung wurde das Wolfram zuerst als Wolframsäure abgewogen, in Natronhydrat oder Kalihydrat aufgelöst und dann dem Doppelsalz von Goldcyan zugefügt.

Wenn dieses Verfahren eingehalten wurde, stellte sich stets heraus, dass das Metall bei Einwirkung des Stromes nur sehr langsam ausgeschieden wurde, und in jedem Falle war der Niederschlag unvollständig. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, wurde die Wolframsäure in einem bestimmten Volumen von Cyankaliumlösung aufgelöst und in dieser Form in die Goldlösung eingetragen.

1. Ein Strom, welcher 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte, wirkte während eines Zeitraumes von vierzehn bis sechzehn Stunden auf folgende Mischung ein: 10 ccm Goldchlorid (0.1027 g Gold), 0.1 g Wolfram, 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser. Das niedergeschlagene Gold wog 0.1020 g.

Bei einer Stromstärke von 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute und folgender Zusammensetzung: 0.1277 g Gold, 0.1200 g Wolfram, 0.75 g Cyankalium, wog das niedergeschlagene Gold 0.1285 g.

3. Unter ähnlichen Verhältnissen wie in 2 und bei einer Stromstärke von 2.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute betrug das Gewicht des niedergeschlagenen Goldes 0.1280 g.

Zwei Versuche, während welcher der einwirkende Strom nur 1.6 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte, ergaben, dass eine bedeutende Quantität Gold in Lösung blieb. Das niedergeschlagene Gold hatte eine tiefgelbe Farbe. Obgleich der Niederschlag rauh und glanzlos war und grösstentheils an den Schalen haftete, zeigte er dennoch eine Neigung zu schwammiger Consistenz.

Die oben angeführten Versuche beweisen, dass die Elektrolyse der Cyanlösung bei der Trennung des Goldes von Arsen, Wolfram und Molybdän angewandt werden kann und uns damit eine zweite Methode zur Trennung dieser Metalle auf elektrolytischem Wege geboten ist. Die Schnelligkeit jedoch, mit welcher Gold aus einer alkalischen Sulfidlösung niedergeschlagen werden kann, und die weitläufigen Bedingungen, unter denen diese Trennung vor sich geht, empfehlen seine Anwendung bei der Trennung des Goldes von den erwähnten Metallen.

Trennung von Gold und Osmium.

Zu den folgenden Trennungen wurde Osmium als Osmiamid verwandt. Unter den später angegebenen Bedingungen stellten sich keine Schwierigkeiten ein.

1. Ein Strom, welcher 2.4 ccm elektrolytisches Gas in der Minute erzeugte, wirkte zwölf Stunden lang auf: 0.1277 g Goldchlorid, 0.1500 g

Osmium, 0.75 ccm Cyankaliumlösung und 150 ccm Wasser ein. Der Goldniederschlag wog 0.1278 g.

2. Eine zweite Schale, welche 0.1275 g Gold, 0.1500 g Osmium, 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser enthielt, wurde der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher 2.2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte. Das niedergeschlagene Gold wog 0.1275 g.

3. Unter gleichen Verhältnissen wie in 2, jedoch unter Einwirkung eines Stromes, welcher 2.8 ccm in der Minute entwickelte, wog das erhaltene Gold 0.1276 g.

Der bei diesen drei Versuchen erhaltene Goldniederschlag war glänzend und zusammenhängend.

Da die Metalle Cadmium, Silber und Quecksilber ohne besondere Schwierigkeit aus Lösungen der Doppelcyanide niedergeschlagen werden, wurden Versuche angestellt, um festzustellen, ob die Abscheidung derselben von Osmium ebenso erfolgreich bewerkstelligt werden könne. Die folgenden Versuche beweisen endgültig die Richtigkeit dieser Voraussetzung.

Trennung von Cadmium und Osmium.

1. Ein Strom, welcher 2.6 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte, wirkte über Nacht auf eine bis auf 150 ccm verdünnte Lösung ein, welche 0.1713 g Cadmium, 0.1500 g Osmium und 1.5 g Cyankalium enthielt. Der Cadmiumniederschlag fiel nach Wunsch aus und wog 0.1696 g.

2. Unter genau denselben Bedingungen wie in dem vorhergehenden Versuche wog der Cadmiumniederschlag 0.1708 g.

3. In diesem Versuche betrug die verwandte Cyankaliummenge nahezu ein Gramm. Der Strom erzeugte 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Der Cadmiumniederschlag wog 0.1704 g.

4. Bei gleichen Bedingungen wie unter 3 und 4 und einer Stromstärke von 2.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute wog das niedergeschlagene Cadmium 0.1699 g.

Obwohl Cadmium mit geringer Schwierigkeit aus Cyankalium-Lösungen niedergeschlagen wird, ist es dennoch stets angebracht, die verwandte Cyankaliummenge soweit zu reduciren, dass die Abscheidung der verbundenen Metalle dadurch nicht beeinträchtigt wird. Der Cadmiumniederschlag sollte ohne Stromunterbrechung gewaschen werden, im Falle die letzten Metallspuren verlangt und eine genaue Bestimmung gewünscht wird.

Trennung von Silber und Osmium.

1. Ein Strom, welcher 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte, wirkte während der Nacht auf eine Mischung von

0.1090 g Silber, 0.1500 g Osmium, 0.75 g Cyankalium und 150 ccm Wasser ein. Das niedergeschlagene Silber wog 0.1087 g.

2. Dieser Versuch differirte von dem vorhergehenden darin, dass ein Strom von 1.8 ccm elektrolytischen Gases in der Minute verwandt wurde. Das Gewicht des erhaltenen Silbers war 0.1096 g.

3. Bei diesem Versuche wurde der Strom bis auf 2.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute gesteigert, während die übrigen Bedingungen dieselben blieben. Die zur völligen Trennung des Silbers nothwendige Zeit belief sich auf sieben Stunden. Der Silberniederschlag wog 0.1088 g.

Trennung von Quecksilber und Osmium.

1. 10 ccm einer Quecksilberchlorid-Lösung (= 0.1927 g Quecksilber), 0.1500 g Osmium, 1.5 g Cyankalium und 150 ccm Wasser wurden der Einwirkung eines Stromes von 1.6 ccm elektrolytischen Gases sechzehn Stunden lang ausgesetzt. Der Quecksilberniederschlag wog 0.1931 g.

2. 10 ccm Quecksilberchlorid-Lösung (= 0.1927 g Quecksilber), 0.1500 g Osmium, 1.5 g Cyankalium und 150 ccm Wasser wurden sechzehn Stunden lang der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher 0.7 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Der Quecksilberniederschlag wog 0.1930 g.

3. Unter denselben Bedingungen wie in 1 und 2, jedoch unter Einwirkung eines Stromes von 1.9 ccm etektrolytischen Gases in der Minute wog der ausgeschiedene Quecksilberniederschlag 0.1934 g.

Bei der Trennung des Goldes von Wolfram wurde die Thatsache hervorgehoben, dass, wenn die Wolframsäure in kaustischem Kali aufgelöst und diese Lösung der Goldlösung zugegeben wird, das letztere Metall sich nur unvollständig niederschlägt, selbst wenn alle anderen Bedingungen einer völligen Ausscheidung günstig sind. Dieses Verhalten des Goldes veranlasste uns zur Einführung einer bestimmten Menge kaustischen Kalis in Goldlösungen von bekannter Stärke und bekanntem Cyankaliumgehalt. So schlug z. B. ein Strom von 1.8 ccm elektrolytischen Gases in der Minute, welcher auf 0.1277 g Gold in Gegenwart von 0.75 g Cyankalium einwirkte, das Metall vollständig in sechzehn Stunden nieder. Eine ähnliche Lösung, zu welcher 2 g kaustisches Kali gegeben worden waren, setzte unter Einwirkung eines gleichen oder selbst stärkeren Stromes kein Metall ab. Selbst nach längerer Zeit war auf der verwendeten Schale nicht die geringste Spur von Gold sichtbar. Silber wurde dagegen unter denselben für Gold angegebenen Bedingungen bei Einwirkung eines Stromes von 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute völlig niedergeschlagen. Diese Thatsache ergiebt sich aus dem folgenden Versuch, welcher nur ein Beispiel aus vielen von uns angestellten Zersetzungen ist:

Zu 10 ccm Silberlösung (= 0.1090 g Silber) wurden 0.75 ccm Cyankalium, 2 g Aetzkali und 150 ccm Wasser gegeben, während der verwandte Strom 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte. Das niedergeschlagene Silber wog 0.1085 g.

Nachdem das auffallend verschiedene Verhalten dieser beiden Metalle unter den angegebenen Bedingungen constatirt worden war, wurden Versuche angestellt, um festzustellen, welches Resultat sich ergeben würde, im Falle beide Metalle zusammen vorhanden sind. Die Trennungen gelangen jedoch nicht. Das Silber wurde häufig völlig weiss in Farbe ausgeschieden, jedoch ergab sich nach dem Wägen und Auflösen in Salpetersäure, dass es eine Lage Gold überdeckte. Bisweilen hatte der Niederschlag eine gelbe Farbe und bestand durchweg aus einer Mischung beider Metalle. Da sich als Resultat zahlreicher Versuche herausstellte, dass sich unter den angegebenen Bedingungen nahezu 0.0148 g metallisches Silber niederschlug, wurde der Ausscheidungsprocess einer genauen Beobachtung unterworfen. Nach Verlauf der zur völligen Trennung des Silbers berechneten Zeit wurde die Oberfläche der Flüssigkeit erhöht und die Einwirkung des Stromes noch zehn Minuten lang fortgesetzt. Sobald die Ausscheidung des Silbers aufhörte, wurde der Strom unterbrochen, der völlig weisse Niederschlag sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen. Er hatte ein Gewicht von 0.1090 g, welches Gewicht genau mit der theoretischen Silbermenge in der elektrolysirten Lösung correspondirte. Beim Auflösen des Niederschlages in Salpetersäure blieb eine Lage von Gold zurück. Andere Bedingungen ergaben keine günstigeren Resultate. Hierauf wurde die Trennung des Quecksilbers von Gold in Cyankaliumlösung von bekanntem Gehalt an kaustischem Kali beobachtet. Wiederholte Versuche ergaben ungenügende Resultate und die weitere Untersuchung wurde daher aufgegeben.

Kaustisches Kali verhindert die elektrolytische Trennung des Cadmiums aus Doppelcyanlösungen nicht. Die von Smith und Fränkel[1]) veröffentlichten Berichte ergeben, dass die elektrolytische Trennung des Cadmiums von Nickel in Cyankaliumlösung nicht gelang. Wir nahmen an, dass die Einführung kaustischen Kalis möglicherweise in diesem Falle von Nutzen sein könne. Die Resultate, welche in den unten beschriebenen Versuchen angeführt sind, beweisen die Richtigkeit dieser Annahme und dass diese Trennung zuverlässig und genau ist.

1. Ein Strom, welcher 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte, wirkte während der Nacht auf 10 ccm einer Lösung schwefelsauren Cadmiums (= 0.1723 g Cadmium), 0.1600 g Nickel, 2 g kaustischen Kalis und 150 ccm Wasser ein. Der Cadmiumniederschlag wog 0.1723 g.

---

[1]) Proceedings Chem. Section, Fr. Inst., 2, 3.

2. Dieselben Bedingungen wie unter 1 wurden eingehalten, — der Strom erzeugte 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Das niedergeschlagene Cadmium wog 0.1723 g.

3. Dieselben Bedingungen wie unter 1; der Strom jedoch gab 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Das Cadmium wog 0.1725 g.

In diesen und anderen Versuchen wurden die Niederschläge sorgfältig auf Nickel geprüft, es fand sich jedoch nicht vor.

Es wurden auch Versuche gemacht, um Gold aus seiner Lösung in Schwefelammonium auszuscheiden, jedoch erwiesen sich sämmtliche Resultate als zu niedrig. Die Trennung des Goldes von Zinn in Lösungen dieser Art missglückte ebenfalls. Beide Metalle waren stets in den Niederschlägen (metallischen) vorhanden und dies war auch dann der Fall, wenn der Strom auf 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute reducirt wurde.

Es ist kaum nöthig zu wiederholen, dass das ausgeschiedene Metall bei allen unseren Versuchen sorgfältig auf dasjenige Metall geprüft wurde, von welchem es getrennt werden sollte, noch scheint es nothwendig, unsere Methode des Auswaschens und Trocknens näher zu beschreiben, da dieselbe bereits in früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand in diesen Berichten und anderen Zeitschriften veröffentlicht wurde.

Universität von Pennsylvanien, den 10. Februar 1892.

119. E. Noelting: Ueber die Nitrirung der Butyltoluol- und Butylxylolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 1. März.)

In den Sulfonsäuren der Phenole werden bekanntlich durch Behandlung selbst mit verdünnter Salpetersäure die Sulfongruppen leicht abgespalten, und es entstehen im Allgemeinen nicht nitrirte Phenolsulfonsäuren, sondern nitrirte Phenole. So wird die Pikrinsäure z. B. im Grossen nicht durch Nitrirung von Phenol, sondern von Phenolsulfonsäure erhalten, das Martiusgelb, (Dinitronaphtol) wird aus 1.2.4.α-Naphtoldisulfonsäure erhalten u. s. w. In den Sulfonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist die Sulfongruppe

fester gebunden und durch Behandlung derselben mit Salpetersäure sind zahlreiche Nitro- und Dinitrosulfonsäuren erhalten worden.

Immerhin scheint aber auch hier fast immer in einem Theile des Materials die Sulfongruppe unter Bildung von di- und trinitrirtem Kohlenwasserstoff abgespalten zu werden.

So erhielt Limpricht[1]) beim Nitriren der Benzolsulfonsäure neben den drei Nitrobenzolsulfonsäuren Dinitrobenzol. Beilstein und Kuhlberg[2]) nitrirten Toluolparasulfonsäure und beobachteten ausser der Dinitrosulfonsäure die Bildung von Dinitrotoluol. Claus und Em. Schmidt[3]) bemerkten als Nebenproduct bei der Bereitung der Dinitrometaxylolsulfonsäure Trinitrometaxylol.

Je mehr Seitenketten ein aromatischer Kohlenwasserstoff enthält, desto leichter scheint die Abspaltung der Sulfongruppen statt zu finden. Die Nitrirung der Mesitylensulfonsäure liefert nach Rose[4]) nur unter Einhaltung ganz besonderer Vorsichtsmaassregeln gute Ausbeuten und trotzdem wurden daneben immer Nitro- und besonders Dinitromesitylen gebildet.

Aehnliche Verhältnisse habe ich bei Versuchen beobachtet, die Nitroderivate der Butyltoluolsulfonsäure darzustellen. Nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten gelingt es, die Nitrosulfonsäure zu erhalten, und immer bildet sich gleichzeitig unter Abspaltung der Sulfongruppe Trinitrobutyltoluol, welches an seinem intensiven Moschusgeruch leicht erkenntlich ist. Die reine Dinitrobutyltoluolsulfonsäure sowohl wie ihre Salze sind dagegen geruchlos.

Ein durchaus analoges Verhalten zeigte die Butylmetaxylolsulfonsäure.

Dinitrobutyltoluolsulfonsäure, $C_6H\begin{cases}CH_3\\C_4H_9\\SO_3H\\(NO_2)_2\end{cases}$.

Die Sulfonsäure des Butyltoluols, die schon vor längerer Zeit von Kelbe und Baur[5]) beschrieben worden ist, lässt sich leicht nach den Angaben der genannten Forscher durch Erwärmen des Kohlenwasserstoffes mit Schwefelsäure auf eine 50° nicht übersteigende Temperatur erhalten. Noch schneller verläuft die Sulfurirung mit rauchender Säure von 15 pCt. Schwefelsäureanhydrid. Zur Darstellung der freien Sulfonsäure ist es jedoch nicht nöthig, durch das

---

[1]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 177, 63.
[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 21.
[3]) Claus und Em. Schmidt, Diese Berichte XIX, 1424.
[4]) Rose, Ann. Chem. Pharm. 164, 66.
[5]) Kelbe und Baur, Diese Berichte XVI, 2560.

Bleisalz hindurch zu gehen, sondern man kann sie direct durch Zusatz von wenig Wasser zu dem Sulfurirungsgemische erhalten.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden an der Pumpe gut abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, auf Thontellern getrocknet und sind dann zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

Ein Theil der so erhaltenen Sulfonsäure wird in der Kälte in 6—8 Theile rauchender Salpetersäure von 85 pCt. eingetragen und das Gemisch längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Man giesst alsdann in Wasser, worin sich der grösste Theil des Productes löst. Die Flüssigkeit ist jedoch trübe und riecht sehr stark nach Moschus. Die ausgeschiedene Substanz löst sich in Aether und besteht aus nicht ganz reinem Trinitrobutyltoluol. Man filtrirt von demselben ab, neutralisirt zum grössten Theile mit Aetzbaryt und beendigt die Neutralisation mit Baryumcarbonat. Die Flüssigkeit zeigt noch einen intensiven Moschusgeruch. Dieselbe wurde wiederholt mit Aether, welcher die riechende Substanz aufnimmt, extrahirt und sodann auf dem Wasserbade eingedampft.

Dass die in Aether lösliche riechende Substanz keine Sulfosäure, sondern nitrirtes Butyltoluol ist, wurde durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien und Ammoniak weiter bestätigt.

Beim Erkalten der eingedampften Lösung krystallisiren zuerst grosse Mengen von Baryumnitrat aus. Man filtrirt und dampft weiter ein. Wenn neben dem Baryumnitrat ein organisches Salz sich auszuscheiden anfängt, filtrirt man wieder und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol, in dem das Baryumnitrat unlöslich ist, extrahirt und die alkoholische Lösung abdestillirt.

Das so erhaltene Product enthält fast kein Baryumnitrat mehr und wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, unter Zusatz von Blutkohle, vollends gereinigt. Man erhält es alsdann in weissen Blättchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem leicht löslich sind. In absolutem Alkohol lösen sie sich sehr reichlich.

Die Analyse zeigte, dass das krystallwasserhaltige Baryumsalz einer Dinitrobutyltoluolsulfonsäure vorlag. Das Krystallwasser entweicht bei 120—130°.

	Ber. für $C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_2SO_3)_2Ba + 7H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
H_2O	14.04	14.28	14.12	pCt.
Ba	15.27	14.98	14.85	»
N	6.24	6.33		»

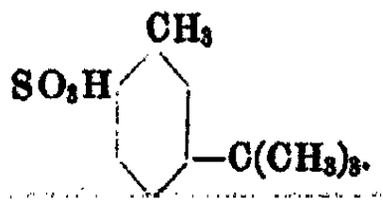
Das so erhaltene Salz ist in reinem Zustande geruchlos.

Erwärmt man es mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, so wird Baryumsulfat abgeschieden und Trinitrobutyltoluol gebildet. Schon ein kurzes Erwärmen im Reagensglas mit Salpetersäure genügt, um intensiven Moschusgeruch zu entwickeln.

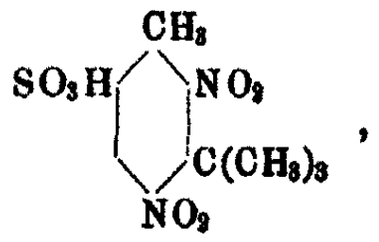
Auch dem umkrystallisirten Salze haftet manchmal noch ein schwacher Geruch an, welcher aber durch wiederholtes Waschen mit Aether verschwindet.

Die freie Sulfonsäure, aus dem Baryumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und ebenfalls geruchlos.

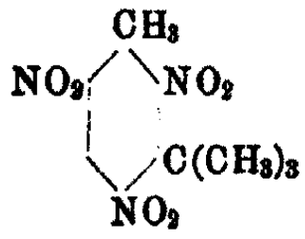
Die Butyltoluolsulfonsäure hat nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von A. Baur die Constitution:



Die Dinitrobutyltoluolsulfonsäure kann nur die Constitution:

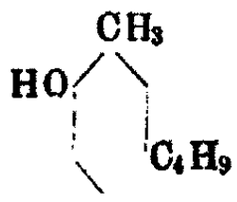


besitzen, da durch Ersatz der Sulfo- durch die Nitrogruppe das symmetrische Trinitrobutyltoluol:



entsteht.

Der Beweis, dass die Butyltoluolsulfonsäure wirklich obige Formel hat, ist dadurch von Baur beigebracht, dass sie beim Schmelzen mit Kali ein Butylkresol liefert, welches mit dem von Effront [1]) erhaltenen identisch ist. Letzteres hat sicher die Constitution:



Die Identität wurde sowohl durch Vergleich der Kresole selbst, wie auch ihrer Dinitroderivate bewiesen. Ein mit dem vorigen identisches Butylkresol erhielt Baur auch aus Orthokresol, Isobutyl-

[1]) Effront, Diese Berichte XVII, 2324.

alkohol und Chlorzink. Bei der Chlorzinksynthese tritt also ebenfalls die Umlagerung der Isobutyl- in die Tertiärbutylgruppe ein.

Wenn man, statt in der Kälte zu arbeiten, die Butyltoluolsulfonsäure auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure behandelt, so erhält man die gleiche Dinitrosulfonsäure. Es bildet sich aber unter diesen Umständen bedeutend mehr Trinitrobutyltoluol. Dasselbe ist sofort rein und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 96—97°.

Zur Darstellung der Dinitrobutyltoluolsulfonsäure ist es übrigens nicht nothwendig, die Butyltoluolsulfonsäure abzuscheiden, sondern man kann die Nitrirung direct mit dem Sulfurirungsgemische vornehmen. Man erhält jedoch in diesem Falle immer eine grössere Menge von nitrirtem Butyltoluol.

Als Beispiel möge folgende Operation beschrieben werden.

Das Butyltoluol wird mit dem drei und einhalbfachen Gewichte rauchender Schwefelsäure (15 pCt. SO_3) auf dem Wasserbade bei 40—45° sulfurirt. Zur Nitrirung diente ein Gemisch von einem Theile rauchender Salpetersäure von 85 pCt. und zwei Theilen rauchender Schwefelsäure von 15 pCt. SO_3.

Auf 100 g des Sulfurirungsproductes (entsprechend 22 g Butyltoluol) wurden ca. 180 g der Nitrirmischung verwendet. Man lässt das erstere langsam in das letztere einfliessen, unter fortwährendem Rühren und Kühlen mit Wasser, und überlässt die Masse einige Zeit sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf wird in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein alsbald erstarrendes Oel ab, welches aus nitrirtem Butyltoluol besteht, und von dem abfiltrirt wird. Behandelt man dasselbe nochmals auf dem Wasserbade mit Salpeter-Schwefelsäure, so erhält man reines Trinitrobutyltoluol vom Schmelzpunkt 96—97°.

Die Lösung der nitrirten Sulfonsäure wird wiederholt ausgeäthert, sodann mit Baryt behandelt und das Baryumsalz, wie oben beschrieben, gereinigt. Statt dessen kann man aber auch direct das Natriumsalz darstellen, indem man die mit nicht zu viel Wasser versetzte Lösung mit festem Kochsalz sättigt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Natriumsalz in glänzenden weissen Blättern aus. Dasselbe wird abfiltrirt und getrocknet. Auf diese Weise erhalten, zeigt es immer noch einen intensiven Moschusgeruch, welcher aber dem reinen Salze nicht zukommt. Man löst es wiederum in Wasser, extrahirt die Lösung mehrmals mit Aether, dampft zur Trockne und behandelt mit absolutem Alkohol, welcher die von dem Natriumsalz mitgerissenen unorganischen Salze als unlöslich zurücklässt.

Beim Einengen der alkoholischen Lösung krystallisirt das Natriumsalz etwas gelb gefärbt heraus. Vollkommen rein erhält man es, wenn man die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft und

den Rückstand unter Zusatz von Thierkohle aus siedendem Wasser krystallisirt. Es bildet alsdann grosse Blätter, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem jedoch nur mässig löslich sind.

Das Natriumsalz der Dinitrobutyltoluolsulfonsäure krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 120—130° vollständig entweichen.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_2SO_3Na + 3H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	13.70	13.52	13.65 pCt.

Stickstoff und Natriumbestimmung im wasserfreien Salze:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
N	8.23	8.28	8.45 pCt.
Na	6.76	6.44	6.32 »

Nitrirung der Butylmetaxylolsulfonsäure.

Der Butyltoluolsulfonsäure durchaus analog verhält sich die Sulfonsäure des Tertiärbutylmetaxylols. Neben einer vollkommen geruchlosen nitrirten Sulfonsäure bildet sich immer das von Baur[1]) beschriebene Trinitrobutylmetaxylol. Die in ausländischen Patenten von F. Valentiner[2]) enthaltene Behauptung, dass die Dinitrobutylxylolsulfonsäure und ihre Salze Moschusgeruch besässen, beruht demnach auf einem Irrthum. Der Geruch rührt, wie im Falle des Butyltoluols, von Trinitroderivat her, welches durch die nie zu vermeidende Elimination der Sulfongruppe entstanden ist.

Das Baryumsalz der nitrirten Butylxylolsulfonsäure ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol mässig löslich. Das Natriumsalz ist in Alkohol ausserordentlich leicht löslich, in Wasser weniger. Es bildet schöne silberglänzende Blättchen.

Butylmetaxylol aus Xylol, Isobutylalkohol und Schwefelsäure.

In den oben erwähnten Patenten von Valentiner ist die gleichzeitige Bildung eines Butylxylols und seiner Sulfonsäure durch Eintragen eines äquimolecularen Gemisches von Isobutylalkohol und Metaxylol in concentrirte Schwefelsäure beschrieben.

Es schien mir von einigem Interesse zu untersuchen, ob bei dieser in der Kälte verlaufenden Reaction Isobutylxylol gebildet würde, oder ob auch hier eine Umlagerung in die Tertiärbutylgruppe stattfände.

---

[1]) Baur, diese Berichte XXIV, 2841.

[2]) Dr. F. Valentiner, französisches Patent No. 208872 vom 15. October 1890. Englisches Patent No. 15687 vom 3. October 1890.

Moleculare Mengen von reinem Metaxylol und reinem Isobutylalkohol wurden in das fünffache Gewicht concentrirter Schwefelsäure eingetragen, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung auf mehr als 45°. Nach einigen Stunden wurde das Gemisch in Wasser gegossen und das obenschwimmende Oel abgehoben.

Dasselbe wurde zunächst mit Wasserdampf destillirt und das so gereinigte Product der fractionirten Destillation unterworfen. Der zwischen 190 und 215° übergehende Antheil wurde längere Zeit mit Natrium am Rückflusskühler gekocht und sodann weiter mit Lebel-Henninger'schem Aufsatz fractionirt. Das schliesslich zwischen 200 und 204° übergehende Product zeigte alle Eigenschaften des von Baur beschriebenen Tertiärbutylxylols[1]).

Zur sicheren Identificirung wurden einige Derivate vergleichsweise dargestellt.

Ein Theil des Kohlenwasserstoffes wurde durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade mit rauchender Schwefelsäure von 15 pCt. SO_3 sulfurirt. Aus der Sulfonsäure wurden sodann in bekannter Weise das Chlorid und das Anilid dargestellt. Letzteres bildet, aus etwas verdünntem Alkohol krystallisirt, prachtvolle weisse Nadeln, die bei 143.5—144.5° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, wird von Alkalilauge aufgenommen und aus dieser Lösung bereits durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus der concentrirten alkalischen Lösung krystallisirt das freie Sulfanilid.

Aus reinem Tertiärbutylxylol dargestelltes Anilid zeigte denselben Schmelzpunkt und absolut die gleichen Eigenschaften.

Die Analyse der beiden Verbindungen ergab folgende Resultate.

	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)SO_2N<\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}$	Gefunden I. Aus Xylol, Isobutylalkohol und Schwefelsäure	Gefunden II. Aus Tertiärbutylxylol
C	68.13	68.40	68.04 pCt.
H	7.25	7.31	7.34 »

Durch Nitriren des mit Schwefelsäure erhaltenen Butylxylols erhielt ich des Weiteren dasselbe Trinitroderivat, welches Baur[2]) aus dem Tertiärbutylxylol dargestellt hat. Weisse, stark nach Moschus riechende Nadeln vom Schmelzpunkt 110°.

Die Schwefelsäure bewirkt also ebenfalls, und schon in der Kälte, dieselbe Umlagerung wie das Chloraluminium.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch bemerken, dass ich schon vor einiger Zeit Butylmetaxylol nach der Methode von Goldschmidt, durch Erhitzen von Metaxylol, Isobutylalkohol und Chlorzink habe darstellen lassen.

---

[1]) Baur, diese Berichte XXIV, 2840.

[2]) Baur, diese Berichte XXIV, 2841.

Dasselbe war ebenfalls mit dem Tertiärbutylxylol identisch. Chlorzink scheint also auch allgemein die Umlagerung der Isobutyl- in die Tertiärbutylgruppe zu bewirken. (Vergl. oben.)

Von den drei Darstellungsweisen ist diejenige mit Chloraluminium bei Weitem die vortheilhafteste.

Nach der Methode von Valentiner erhält man neben dem Butylxylol auch eine Butylxylolsulfonsäure. A priori war natürlich anzunehmen, dass dieselbe durch die sulfurirende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das zuerst gebildete Butylxylol entstanden sei, dass sie sich also auch vom Tertiärbutylxylol ableite.

Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die direct von mir constatirte Thatsache, dass Tertiärbutylxylol sich schon durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte sulfuriren lässt. Immerhin schien es geboten, diese Hypothese durch das Experiment zu stützen.

Eine neue Portion Metaxylol und Isobutylalkohol wurde, wie oben, in Schwefelsäure eingetragen und das Reactionsproduct nach einiger Zeit mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Oel wurde abdecantirt und die zurückbleibende saure Flüssigkeit mit festem Kochsalz gesättigt. Nach einiger Zeit schied sich das Natriumsalz der Sulfonsäure in weissen Blättchen aus. Aus demselben wurde dieses Mal in bekannter Weise das Sulfonamid, $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)(SO_2NH_2)$, dargestellt, welches prachtvolle, weisse, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet, die bei 140° schmelzen. Das aus Tertiärbutylxylol dargestellte Sulfonamid zeigte absolut die gleichen Eigenschaften. Bei der Behandlung des oben erwähnten Natriumsalzes mit rauchender Salpetersäure wurde neben der nitrirten Sulfonsäure Trinitrobutylxylol, Schmelzp. 110°, erhalten.

120. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen von Chloral und von Butylchloral mit Paraldehyd und mit Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Staates zu München.]

(Eingegangen am 2. März.)

Während die Condensationen, welche Acetaldehyd und viele andere Aldehyde der Fettreihe untereinander eingehen, von Kekulé, Wurtz, sowie von Lieben und seinen Schülern in umfassendster Weise untersucht worden sind, liegen über die Einwirkung von Chloral auf Aldehyde und Ketone nur wenige Angaben vor.

Heffter[1]) erhitzte Traubenzucker mit Chloral im Einschmelzrohr auf 100° und gewann so zwei isomere krystallisirte Verbindungen $C_8H_{11}Cl_3O_6$, welche demnach durch Vereinigung von 1 Molekül Chloral mit 1 Molekül Traubenzucker unter Austritt von 1 Molekül Wasser entstanden waren. Dieselben erwiesen sich als sehr indifferent sowohl gegen Alkalien wie gegen Säuren.

Claisen und Matthews[2]) stellten aus Acetessigäther und Chloral durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° den Acettrichloräthylidenessigäther dar. Unter denselben Bedingungen bildet sich nach Kommenos[3]) aus Malonsäureäther und Chloral der Trichloräthylidenmalonsäureäther $CCl_3-CH=C(CO_2C_2H_5)_2$.

Nachdem mannigfache Versuche, die Condensation des Chlorals mit Ketonen und mit Aldehyden durch verschiedene wasserentziehende Mittel wie z. B. Essigsäureanhydrid, Salzsäure, Chlorzink, Schwefelsäure zu bewirken, wenig befriedigende Resultate ergeben hatten, gelang in manchen Fällen die gewünschte Reaction durch Erhitzen der betreffenden beiden Componenten für sich auf 150° ohne weiteres Condensationsmittel.

So hatte ich durch Erwärmen äquimolecularer Mengen von Chloral und Acetophenon auf 150—160° zuerst die dem Aldol und Crotonaldehyd entsprechenden krystallisirten Condensationsproducte, das Chloralacetophenon, $CCl_3.CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$, und das Trichloräthylidenacetophenon, $CCl_2.CH:CH.CO.C_6H_5$, gewonnen. Als ich an Stelle von Acetophenon das Aceton anwandte, erhielt ich unter denselben Bedingungen das prächtig krystallisirende Chloralaceton, $CCl_3.CHOH.CH_2.CO.CH_3$. Butylchloral gab mit Paraldehyd auf 150° erhitzt ein schweres, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel von der Zusammensetzung $C_8H_{13}Cl_3O_3$, welches also durch Condensation von Butylchloral mit Aldol entstanden sein muss und welches daher Butylchloralaldol heissen soll.

Das Chloralacetophenon konnte ich auch schon durch längeres Erwärmen der Componenten im Wasserbade darstellen. Indessen liess die Ausbeute in allen diesen Fällen viel zu wünschen übrig.

Mittlerweile erschien eine interessante Abhandlung von Garzarolli[4]), von Thurnlackh, welcher — in glücklicher Modification der oben citirten Versuche von Kommenos — Chloral mit Malonsäure und Eisessig im Wasserbade längere Zeit erhitzte und dadurch unter Abspaltung von Kohlensäure zur γ-Trichlor-β-Oxybuttersäure,

[1]) Diese Berichte XXII, 1050.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 218, 175,
[3]) Ann. Chem. Pharm. 218, 169.
[4]) Wiener Monatshefte XII, 556.

$CCl_3 . CHOH . CH_2 . CO_2H$, gelangte, welche er durch Behandlung mit concentrirter Kali- oder Barytlösung in die inactive Aepfelsäure überführen konnte.

Der Zusatz von Eisessig erwies sich nun auch bei den von mir studirten Condensationen des Chlorals und Butylchlorals mit Paraldehyd und Ketonen als sehr vortheilhaft. Ich erwärmte äquimoleculare Mengen der Componenten im Einschmelzrohr auf 100°; beim Acetophenon wurde die Mischung längere Zeit unter Rückfluss gekocht. In allen Fällen resultirten die aldolartigen Condensationsproducte, welche meistens in viel besserer Ausbeute und weniger verunreinigt durch harzige Beimengungen erhalten wurden als früher beim Erhitzen der Componenten auf 150° (ohne Eisessigzusatz).

Chloralaceton, $CCl_3 . CHOH . CH_2 . CO . CH_3$.

Man stellt dasselbe am besten dar durch fünfzehnstündiges Erhitzen von 3.2 g reinem Aceton mit 8 g Chloral und 8 g Eisessig im Einschmelzrohr auf 100°. Beim Oeffnen des erkalteten Rohrs ist kein Druck zu bemerken. Der schwach gefärbte Inhalt scheidet auf Zusatz von Wasser viel Oel ab, welches den Geruch des Mesityloxyds besitzt. Zur Zerstörung unveränderten Chlorals setzt man in der Kälte überschüssige verdünnte Natronlauge hinzu und lässt das Product etwa eine Viertelstunde unter öfterem Umschütteln mit derselben zusammen stehen.

Hierauf wird mit Aether extrahirt, der nach Abdestillation des Aethers bleibende Rückstand mit ca. 200 ccm kochendem Wasser ausgezogen und nach dem Erkalten von ungelöstem Harz und Oel (Mesityloxyd etc.) abfiltrirt. Das Filtrat wird nochmals mit verdünnter kalter Natronlauge versetzt und nach kurzem Stehen wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die mit geglühter Potasche getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen das Chloralaceton als krystallinische Masse. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Ligroïn oder einer Mischung von Aether und Ligroïn gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. vom angewandten Aceton.

Zur Analyse wurde das bei 75—76° schmelzende Product im Vacuumexsiccator über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.2106 g gaben 0.2264 g Kohlensäure und 0.0671 g Wasser.
0.2014 g desselben Präparats lieferte nach dem Glühen mit Kalk 0.4204 g Chlorsilber.

II. 0.2070 g einer zweiten Darstellung gab nach Carius 0.4321 g Chlorsilber.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_5H_7Cl_3O_2$
C	29.32	—	29.19 pCt.
H	3.54	—	3.40 »
Cl	51.64	51.64	51.82 »

Das zur Analyse I verwandte Präparat war durch Erhitzen von Chloral mit Aceton auf 150° dargestellt; das der Analyse II unterworfene Product war nach dem oben ausführlich beschriebenen Verfahren durch Erwärmen von Aceton, Chloral und Eisessig auf 100° gewonnen worden.

Das Chloralaceton scheidet sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen in Ligroïn oder in einem Gemisch von Aether und Ligroïn in derben, durchsichtigen, manchmal etwas gelblich gefärbten Krystallen ab, welche bei 75—76° schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt; langsam findet schon Sublimation statt beim Erwärmen im Wasserbade. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser; in Ligroïn ist es schwer löslich.

Beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder mit Sodalösung bildet sich eine Säure, welche zunächst durch Filtriren und Ausschütteln der alkalischen Lösung von indifferenten Producten getrennt wurde. Darauf wurde dieselbe durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol von harzigen Beimengungen befreit. Sie schmolz bei 123—126° und erhielt nur mehr Spuren von Chlor; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in farblosen bei ca. 123° schmelzenden Krystallen.

Die Ausbeute an der Säure war eine geringe, sodass dieselbe bisher noch nicht eingehender studirt wurde.

Unter denselben Bedingungen wie das Chloral scheint sich auch das Butylchloral mit Aceton zu vereinigen zu einem bei 111—114° schmelzenden Product, welches aus einer Mischung von Aether und Ligroïn krystallisirte. Indessen war dieses Condensationsproduct nur in sehr geringer Menge entstanden.

Chloralacetophenon, $CCl_3 . CHOH . CH_2 . CO . C_6H_5$.

Man kocht 19.2 g Acetophenon mit 24 g Chloral und 24 g Eisessig zwanzig Stunden lang am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr.

Die rothgefärbte Lösung wird mit dem mehrfachen Volum Wasser erwärmt, aufs Filter gebracht und das zurückbleibende Oel mit heissem Wasser ausgewaschen, um das unveränderte Chloral zu entfernen. Das dunkelrothe Oel, welches stark nach Acetophenon riecht, erstarrt häufig beim Erkalten krystallinisch. Man nimmt es in Aether auf, trocknet die ätherische Lösung mit geglühter Potasche, engt dieselbe nach dem Filtriren stark ein und fügt dann Ligroïn hinzu, in welchem Acetophenon leicht löslich ist. Es fällt ein Oel aus, welches nach kurzer Zeit, namentlich beim Reiben mit dem Glasstab zu Krystallen erstarrt. Man wiederholt dieses Reinigungsverfahren — Lösen

in wenig Aether und Fällen mit Ligroïn —, bis die abgesaugten und auf porösem Thonteller getrockneten Krystalle nicht mehr nach Acetophenon riechen. Die Ausbeute an diesem schon fast reinen Product ist nahezu gleich der Menge des angewandten Acetophenons.

Zur vollständigen Reinigung kann man das Chloralacetophenon noch einige Male aus heissem Ligroïn, aus etwa 60procentiger Essigsäure oder besser aus 60procentigem Alkohol umkrystallisiren.

Die im Vacuum getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

I. 0.2615 g lieferte 0.4296 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser.
0.2030 g lieferte nach dem Glühen mit Kalk 0.3250 g Chlorsilber.

II. 0.2156 g Substanz einer zweiten Darstellung lieferte 0.3535 g Kohlensäure und 0.0687 g Wasser.

III. 0.1730 g derselben Substanz gab 0.2823 g Kohlensäure und 0.0546 g Wasser.
0.2672 g derselben Substanz gab beim Glühen mit Kalk 0.4301 g Chlorsilber.

	Gefunden			Berechnet f. $C_{10}H_9Cl_3O_2$
	I.	II.	III.	
C	44.80	44.71	44.50	44.85 pCt.
H	3.63	3.54	3.50	3.36 »
Cl	39.60	—	39.82	39.81 »

Der Schmelzpunkt des Chloral-Acetophenons scheint schon durch sehr geringfügige Verunreinigungen stark beeinflusst zu werden. Das zur Analyse I angewandte Product schmolz bei 64—66°, während das zu den Analysen II und III dienende Präparat bei 76—77° schmolz. Die Analyse III ist von Hrn. E. Wagstaffe ausgeführt worden, welcher auch das betreffende Präparat dargestellt hat.

Das Chloralacetophenon ist nicht unzersetzt flüchtig, auch mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich kaum. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit grüngesäumter Flamme. Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, von Ligroïn wird es in der Kälte nur in geringer Menge aufgenommen, in noch geringerer von kochendem Wasser.

Durch längeres Kochen mit Wasser oder auch mit stark verdünnter Schwefelsäure scheint es nicht verändert zu werden. Dagegen nimmt man sofort den Geruch des Acetophenons wahr, wenn man mit Alkalien, Barytwasser oder Sodalösung selbst in starker Verdünnung kocht. Wahrscheinlich bildet sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und Ersatz der drei Chloratome durch Hydroxyle die Benzoylakrylsäure, $CO_2H . CH : CH . CO . C_6H_5$, welche von Pechmann [1]) durch Behandlung von Benzol und Maleïnsäureanhydrid

[1]) Diese Berichte XV, 885.

mit Aluminiumchlorid dargestellt hat. Dieselbe zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in Acetophenon und Glyoxylsäure (resp. Glykolose und Oxalsäure). Als das Chloralacetophenon nur kurze Zeit bis zur Lösung mit 1 procentiger Kalilauge gekocht wurde, liess sich eine geringe Menge von chlorfreier Säure gewinnen, welche nach Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und aus Chloroform umkrystallisirt wurde; dieselbe schmolz dann bei 125–127°. Die Untersuchung derselben steht noch aus.

Das Chlor scheint im Chloral-Acetophenon sehr fest gebunden zu sein, da z. B. bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig und Natriumacetat nur sehr wenig Chlornatrium entstanden war. Ebenso nimmt Zinkstaub beim Kochen der alkoholischen Lösung nur sehr langsam das Chlor heraus.

Trichloräthyliden-Acetophenon, $CCl_3.CH:CH.CO.C_6H_5$.

Dasselbe entsteht in vorzüglicher Ausbeute, wenn man das gepulverte Chloralacetophenon in etwa 9 Gewichtstheilen kalter reiner Schwefelsäure löst, die Lösung über Nacht stehen lässt und dieselbe dann langsam unter Kühlen in Wasser eingiesst. Die Verbindung scheidet sich häufig zunächst ölig aus, wird aber bald krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus 60procentiger Essigsäure oder aus 80procentigem Alkohol wird dieselbe gereinigt und schmilzt dann gegen 102°. Sie krystallisirt in nahezu farblosen Blättchen oder in Prismen; zur Analyse wurde sie im Vacuum getrocknet.

I. 0.2386 g gab 0.4182 g Kohlensäure und 0.0642 g Wasser.
0.2368 g gab nach dem Glühen mit Kalk 0.4056 g Chlorsilber.

II. 0.1562 g Substanz einer neuen Darstellung gab 0.2739 g Kohlensäure und 0.0440 g Wasser.
0.1859 g derselben Substanz gab nach Carius 0.3183 g Chlorsilber.

III. 0.1669 g Substanz einer dritten Darstellung lieferte, mit Kalk geglüht, 0.2843 g Chlorsilber.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_7Cl_3O$
C	47.80	47.82	—	48.09 pCt.
H	2.99	3.13	—	2.80 »
Cl	42.37	42.36	42.14	42.68 »

Analyse III bezieht sich auf ein Präparat, welches durch Erhitzen von Acetophenon und Chloral auf 150—160° im Einschmelzrohr gewonnen worden war. Analyse II hat Hr. Wagstaffe an einem von ihm dargestellten Präparat ausgeführt.

Das Trichloräthyliden-Acetophenon ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich so von der gesättigten Verbindung trennen,

aus welcher es durch Wasserabspaltung entsteht. Bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen sublimirt es unzersetzt in sehr schönen, etwas gelb gefärbten Nadeln. Bei stärkerem raschen Erhitzen findet Zersetzung statt unter Entwicklung von Salzsäure. Gegen Lösungsmittel verhält es sich ähnlich wie das Chloralacetophenon, nur ist es schwerer löslich in Alkohol und leichter löslich in Ligroïn als dieses.

Nach vorläufigen Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wagstaffe angestellt habe, entsteht durch Kochen von Butylchloral, Acetophenon und Eisessig ein Condensationsproduct, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroïn und schliesslich aus 50 procentigem Alkohol gereinigt, bei 110° schmolz und welches die Zusammensetzung des Butylchloral-Acetophenons besass.

Auffallend ist der Umstand, dass die Condensationsproducte des Chlorals und Butylchlorals mit Aceton nahezu denselben Schmelzpunkt besitzen wie die correspondirenden Verbindungen des Acetophenons. Auch die Säuren aus Chloralaceton und Chloralacetophenon scheinen nahezu gleich zu schmelzen.

Butylchloral-Aldol.

Dasselbe entsteht durch 6—7stündiges Erhitzen von 1 g Paraldehyd mit 4 g Butylchloral im Einschmelzrohr auf 140—150°. Das Reactionsproduct wurde zur Zersetzung unangegriffenen Butylchlorals mit überschüssiger stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, darauf mit Aether aufgenommen und nach Verdampfen des Aethers der fractionirten Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Als das Oel anfing merklich langsamer überzugehen und in Wasser untersank, wurde die Vorlage gewechselt und das übergehende schwach gelbliche Oel in Aether aufgenommen, mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, nach Abdampfen des Aethers ein bis zwei Tage ins Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin gestellt. Es hinterblieb ein schwachgelbliches dickflüssiges Oel.

I. 0.2822 g Substanz gab mit Kalk geglüht 0.4755 g Chlorsilber.
0.2631 g Substanz lieferte 0.3518 g Kohlensäure und 0.1238 g Wasser.
II. 0.2678 g Substanz einer zweiten Darstellung lieferte nach dem Glühen mit Kalk 0.4426 g Chlorsilber.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_8H_{13}Cl_3O_3$
C	36.46	—	36.43 pCt.
H	5.23	—	4.93 »
Cl	40.81	40.88	40.42 »

Da die Analysen zur Formel $C_8H_{13}Cl_3O_3$ stimmen, so scheinen also zunächst 2 Moleküle Acetaldehyd zu Aldol zusammengetreten zu sein und dieses sich dann mit Butylchloral condensirt zu haben. Die Bezeichnung Butylchloral-Aldol scheint demnach gerechtfertigt.

Die umfassenden Untersuchungen von Lieben und seinen Schülern haben bekanntlich die Gesetzmässigkeit ergeben, dass bei Condensationen von fetten Aldehyden untereinander die Aldehydgruppe des einen Aldehyds dasjenige Kohlenstoffatom des anderen Aldehyds angreift, welches der Aldehydgruppe dieses letzteren zunächst benachbart ist. Hiernach wird also die Condensation von Butylchloral mit Aldol zu Butylchloral-Aldol nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ CCl_2 \\ CHO \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH \\ CH \\ CHO \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ CCl_2 \\ CHOH \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH \\ CH \\ CHO \end{array}$$

Ob die mit Wasserdämpfen leichter flüchtige erste Fraction vielleicht den erwarteten Butylchloral-Aldehyd, $CH_3.CHCl.CCl_2.CHOH.CH_2.CHO$, enthält, habe ich noch nicht festgestellt; jedenfalls ist derselben wohl auch noch ein Theil des durch Behandlung von Butylchloral mit Natronlauge gebildeten Dichlorpropylens beigemischt. Die Ausbeute von Butylchloral-Aldol beträgt nur etwa zwanzig Procent vom angewandten Paraldehyd und wird auch durch Zusatz von Eisessig zum Gemisch und Erhitzen auf 100° kaum vermehrt.

Das Butylchloralaldol ist ein dickflüssiges Oel von schwach terpentinartigem Geruch. Es ist nicht unzersetzt flüchtig. Von den gewöhnlichen indifferenten organischen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen, von Wasser aber kaum gelöst. Mit Bisulfit geht es keine Verbindung ein, dagegen bildet es bei etwa vierstündigem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin in stark concentrirter weingeistiger Lösung — unter ähnlichen Bedingungen wie das Chloral nach V. Meyer (Ann. Chem. Pharm. 264, 118) — ein krystallisirtes Oxim. Gelegentlich der Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk wurde die Bildung eines nahezu farblosen chlorfreien Oeles beobachtet, welches in das vorgelegte Reagirrohr destillirte und nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrte. Dieselben besassen einen dem Diphenyl ähnlichen Geruch und schmolzen unscharf gegen 50°.

Chloral-Aldol.

Je 2.4 g Paraldehyd, 8 g Chloral und 8 g Eisessig wurden im Einschmelzrohr 9 — 10 Stunden im Wasserbad erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser versetzt, mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt und der Aetherrückstand mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Oel wurde durch ein feuchtes Filter vom Wasser getrennt, von Crotonaldehyd durch Schütteln mit Bisulfitlösung befreit, in Aether aufgenommen, mit Potasche getrocknet und das nach Ver-

jagen des Aethers hinterbleibende nahezu farblose Oel im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug nur etwa fünf Procent vom angewandten Paraldehyd.

Die Analysen stimmen zwar nicht genügend scharf zu einer der zu erwartenden Formeln, nähern sich aber immerhin sehr viel mehr der Formel des Chloralaldols, $C_6H_9Cl_3O_3$, als der des Chloralaldehyds, $C_4H_5Cl_3O_3$.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9Cl_3O_3$	Berechnet für $C_4H_5Cl_3O_3$
C	29.95	30.57	25.06 pCt.
H	4.05	3.82	2.61 »
Cl	44.32	45.22	55.61 »

Vielleicht sind die zu niedrigen analytischen Zahlen auf eine theilweise Oxydation zur entsprechenden Säure zurückzuführen.

Versuche den Campher mit Chloral zu condensiren, — Chloralhydrat und Campher geben bekanntlich ein lockeres Additionsproduct [1]) — waren bisher ohne den gewünschten Erfolg.

Die mittelst Chloral ausführbaren Synthesen scheinen mir namentlich vom pflanzenphysiologischen Gesichtspunkte aus besonderes Interesse zu bieten. Denn wenn auch von dem Vorkommen des Chlorals in den Pflanzen selbstverständlich keine Rede sein kann, so ist doch von Brunner [2]) und Chuard in vielen Pflanzen die dem Chloral entsprechende Hydroxylverbindung, die Glyoxylsäure, nachgewiesen worden, und man darf wohl voraussetzen, dass Condensationen, welche das Chloral eingeht, sich auch — vielleicht unter etwas modificirten Bedingungen — mit der Glyoxylsäure ausführen lassen werden. Diese letztere Annahme wird gestützt durch die Beobachtung Böttinger's [3]), dass Glyoxylsäure sich mit Benzol zu Diphenyl-Essigsäure condensirt, ebenso wie Chloral mit Benzol — beim Schütteln mit Schwefelsäure — nach v. Baeyer [4]) Diphenyltrichloräthan bildet.

Den Beobachtungen von Brunner und Chuard zufolge scheint die Glyoxylsäure in einem gewissen Entwicklungsstadium der Pflanzen in den grünen Pflanzentheilen ziemlich allgemein verbreitet zu sein. Sie wurde nachgewiesen in unreifen Trauben, Aepfeln, Pflaumen, Johannisbeeren und in besonders reichlicher Menge in noch grünen

---

[1]) Zeidler, Jahresberichte 1878, 645.

[2]) Diese Berichte XIX, 595. Die Angabe, dass in den grünen Trauben Glyoxylsäure, sowie Glykolsäure vorkommen, ist in neuester Zeit von Ordonneau Bull. soc. chim. [3] 6, 261—264 angezweifelt worden.

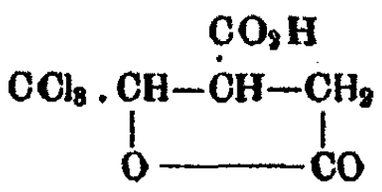
[3]) Diese Berichte XIV, 1240 Fussnote.

[4]) Diese Berichte V, 1098.

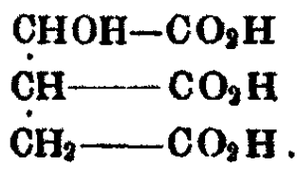
Stachelbeeren, ferner in den Blättern dieser Pflanzen. Dagegen fand sich diese Säure nicht mehr in den reifen Früchten. Mit Recht weisen daher Brunner und Chuard auf den Umstand hin, dass das allmähliche Abnehmen der Glyoxylsäure beim Reifen der Früchte nicht unwesentlich sein dürfte für die Bildung der Fruchtsäuren.

Brunner [1]) nimmt an, dass einige Pflanzensäuren durch Reduction der Glyoxylsäure entstehen können, welche letztere sich durch Sauerstoffabgabe aus Oxalsäure bilden würde. Als Reductionsproducte der Glyoxylsäure fasst Brunner einerseits die Glykolsäure, andererseits die Weinsäure auf, welche durch weitere Reduction die Aepfelsäure und Bernsteinsäure liefern würde. Einige Synthesen, welche neuerdings mittelst Choral ausgeführt wurden, deuten nun aber auch noch einen anderen Weg an, auf welchem sich complicirtere Pflanzensäuren aus Glyoxylsäure bilden können.

Durch Erhitzen von Choral mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid auf 110—120° erhielt Miller [2]) in Fittig's Laboratorium Trichlormethylparaconsäure.



Diese Säure tauschte dann bei Behandlung mit Barytwasser ihr Chlor gegen Hydroxyl aus und lieferte ein Isomeres der Citronensäure



Dieselbe Säure, deren Isolirung wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser, ihrer Unlöslichkeit in Aether und in Chloroform nicht ganz leicht sein dürfte, könnte sich ja wohl auch im Pflanzenreich aus Glyoxylsäure und Bernsteinsäure bilden. Durch Wasserabspaltung könnte diese »Isocitronensäure« in die Aconitsäure und durch Anlagerung von Wasser in die gewöhnliche Citronensäure übergehen.

Wie schon oben erwähnt, hat Garzarolli von Thurnlackh aus Chloral und Malonsäure die inactive Aepfelsäure synthetisch dargestellt. In ähnlicher Weise mag sich — zum Theil wenigstens — diese weit verbreitete Säure auch in den Pflanzen bilden, indem ein

---

[1]) Diese Berichte III, 977. IX, 984, XII, 541. Anmerk. Uebrigens scheint mir auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Glyoxylsäure durch Condensation zweier Moleküle Ameisensäure entsteht. Glykolsäure tritt neben Oxalsäure bekanntlich schon beim Behandeln von Glyoxylsäure mit Alkalien auf.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 255, 43.

Molekül Glyoxylsäure mit einem Molekül Malonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure zusammentritt.

Die Malonsäure ist in der That im Pflanzenreiche — bisher allerdings nur in den Runkel-Rüben — aufgefunden worden von Lippmann[1]). Möglicherweise verdankt dieselbe ihre Entstehung der Condensation von 1 Molekül Formaldehyd mit zwei Molekülen Ameisensäure:

$$H_2C{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}HCOOH\\HCOOH\end{matrix} = H_2C{<}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Ferner könnte die Glyoxylsäure wohl auch bei der Bildung der Weinsäure betheiligt sein. Da die Glyoxylsäure sowohl wie die Glykolsäure[2]) in den unreifen Trauben vorkommen soll, und da ferner beide Säuren bei dem Reifen der Trauben allmählich verschwinden, so liesse sich vielleicht annehmen, dass diese beiden Säuren sich zu Weinsäure condensiren:

$$CO_2H\,.\,CH{<}\underline{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} + H\,CHOH\,.\,CO_2H$$
$$= H_2O + CO_2H\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CO_2H.$$

Schliesslich sei noch kurz auf einige Synthesen hingewiesen, welche ebenfalls mit Hülfe des Chlorals bewerkstelligt wurden, wenn auch die Hydroxylverbindungen (resp. Säuren), welche den so erhaltenen chlorhaltigen Condensationsproducten entsprechen, bisher nicht im Pflanzenreich aufgefunden sind.

von Baeyer[3]) und seine Schüler gewannen durch Condensation von Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Phenolen Derivate des unsymmetrischen Diphenyl-Aethans. von Miller und Spady[4]) sowie Einhorn[5]) führten ebenfalls sehr glatt verlaufende Synthesen aus, indem sie Chloral mit α- und γ-Methylpyridinen resp. Methylchinolinen erwärmten. Indem sie das Chlor gegen Hydroxyl austauschten, gelangten sie zu den Milchsäuren und Acrylsäuren der Pyridin- resp. Chinolinreihe, welche wegen der nahen Beziehungen zu manchen Pflanzenbasen besonderes Interesse beanspruchen.

Herrn Karl Bernhart sage ich für die energische und geschickte Unterstützung bei Ausführung der vorstehend mitgetheilten Versuche besten Dank.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1183.
[2]) Erlenmeyer, Jahresber. der Chemie 1866, S. 373.
[3]) Diese Berichte V, 1098; O. Fischer, diese Berichte VII, 1191; E. Jäger, diese Berichte VII, 1197; ter Meer, diese Berichte VII, 1200.
[4]) Diese Berichte XVIII, 3402.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 246, 164.

121. Lassar-Cohn: Zur Kenntniss der Cholalsäure und der Dehydrocholsäure.

(Eingegangen am 2. März.)

Die Kenntniss der Constitution der Cholalsäure liegt, obgleich die Säure selbst aus der Rindergalle nach dem vorzüglichen Verfahren von Mylius[1]), das übrigens, wie wir weiterhin sehen werden, hinsichtlich seiner Ausbeute noch leicht verbessert werden kann, bequem in grösseren Quantitäten zugänglich geworden ist, immer noch in den Anfangsstadien, weil diejenigen Producte, welche man ohne allzu tiefe Eingriffe aus ihr zu erhalten vermochte, zumeist nicht zum Krystallisiren zu bringen gewesen sind.

Eine Ausnahme davon macht bekanntlich fast nur die Dehydrocholsäure Hammarsten's[2]). Die Ergebnisse der Analysen dieser Verbindung — den Grund dafür werden wir ebenfalls später kennen lernen — haben ihn veranlasst, diesem Oxydationsproduct einen zu hohen Kohlenstoffgehalt zuzuschreiben und ihm die Formel $C_{25}H_{36}O_5$ zu geben. Damit war der alte Streit wieder aufgefrischt, ob der Cholalsäure selbst die besonders von Mulder vertheidigte Formel $C_{25}H_{40}O_5$ oder die Strecker'sche $C_{24}H_{40}O_5$ zukomme. Einige Jahre später zeigte dann Mylius[3]) dass, wenn die Analysen der auch von ihm dargestellten Dehydrocholsäure die Frage wegen der 24 oder 25 Kohlenstoffatome nicht zu entscheiden vermöchten, dennoch das aus der Dehydrocholsäure von ihm gewonnene Trialdoxim sicher auf einen Gehalt von nur 24 Kohlenstoffatomen hinweise, was nach den weiterhin mitzutheilenden Ergebnissen der Analysen von völlig reiner Dehydrocholsäure nun nicht mehr wird angezweifelt werden können. In etwas ausführlicher Form soll über die Versuche in der Zeitschrift für physiologische Chemie berichtet werden.

Schmelzen der Cholalsäure mit Kaliumhydroxyd.

Die Cholalsäure mischt sich so schwer mit schmelzendem Kaliumhydroxyd, dass man besser thut, cholalsaures Kalium in Anwendung zu bringen. Dabei zeigt sie sich von ausserordentlicher Beständigkeit. Im Anilindampf sowohl als im Naphtalindampf (218°) bleibt sie ganz unverändert. Die Schmelzen wurden in einem vergrösserten Reagenzglas (3 cm Durchmesser und 30 cm Länge), das in einem noch weiteren steckte, ausgeführt. Man kann in diesem 100 g Schmelze sehr wohl auf einmal verarbeiten und die Vorgänge genau beobachten.

---

[1]) Diese Berichte XII, 263.
[2]) Diese Berichte XIV, 71.
[3]) Diese Berichte XIX, 2007.

Das Glas bleibt dabei völlig unangegriffen. Erst als Bezoësäureamylester als Heizflüssigkeit diente, trat bei dessen Siedetemperatur (245°) Einwirkung ein. Nach kurzer Zeit trennt sich die Schmelze in zwei Schichten, von denen die obere schwach gelb gefärbte leicht abgehoben werden kann.

Löst man sie in Wasser, so fällt auf Salzsäurezusatz eine Säure aus, die nun nicht mehr Cholalsäure ist, sich nicht mehr mit einer Lösung von Jod in Jodkalium blau färbt. Es gelingt jedoch in keiner Weise sie zum Krystallisiren zu bringen.

Um Aufschluss über ihre Zusammensetzung zu bekommen, wurde die Schmelze in wenig Wasser gelöst, dann viel absoluter Alkohol zugesetzt und durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Kaliumhydroxyd als kohlensaures Salz gefällt und abfiltrirt. Das Filtrat wurde fractionirt mit je 3 g Baryumacetat versetzt. Es wurden 4 g Niederschläge erhalten und die dann noch in Lösung befindliche Säure direct ausgefällt.

Aus den Baryumsalzen wurden die Säuren wieder in Freiheit gesetzt und in Aether gelöst. Diese Lösungen wurden mit Calciumchlorid entwässert, hernach der Aether verdunstet und die Rückstände bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die 5 Elementaranalysen ergaben:

1. 0.2179 g Substanz gaben 0.5770 Kohlensäure und 0.1870 Wasser.
2. 0.2411 g Substanz gaben 0.6246 Kohlensäure und 0.2073 Wasser.
3. 0.2373 g Substanz gaben 0.6422 Kohlensäure und 0.2073 Wasser.
4. 0.2137 g Substanz gaben 0.5777 Kohlensäure und 0.1867 Wasser.
5. 0.2226 g Substanz gaben 0.5817 Kohlensäure und 0.1937 Wasser.

Daraus berechnet sich ein Procentgehalt an:

C	72.22	73.10	74.12	73.64	71.28
H	9.55	9.55	9.71	9.73	9.69

Sieht man die mittelste Portion als die reinste an, so stimmt sie, wenn man die Bedingung in Betracht zieht, unter der sie erhalten ist, recht gut auf die Formel: $C_{19} H_{30} O_3$.

	Ber. für $C_{19} H_{30} O_3$	Gefunden
C	74.51	74.12 pCt.
H	9.80	9.71 »

Seiner Zeit hat schon Gorup Besanez[1]) gezeigt, dass bei diesem Schmelzprocess sich Essigsäure und Propionsäure bilden, und so wird der Verlauf der Schmelze nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_{24} H_{40} O_5 + O_2 = C_2 H_4 O_2 + C_3 H_6 O_2 + C_{19} H_{30} O_3.$$

Auch die Behandlung der Cholalsäure mit Phosphorpentachlorid, welches auf die mit Chloroform übergossene Säure wirken gelassen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 157, 285.

wurde, führt nicht zu krystallisirten Producten. Die Analyse des gechlorten möglichst gereinigten Körpers ergab C = 52.6 pCt., H = 5.6 pCt., Cl = 33.6 pCt., wonach für Sauerstoff 8.2 pCt. bleiben, was als Stütze für das Vorhandensein einer Carboxylgruppe dienen kann, da doch die Sauerstoffatome der Hydroxyl-, Aldehyd- und Ketongruppen hätten durch Chlor ersetzt werden müssen.

Dehydrocholsäure.

Dieselbe wurde zuerst bei Versuchen, die Cholalsäure mit Brom zu oxydiren, erhalten. Löst man Cholalsäure in Eisessig, giesst in Wasser, um sie in feiner Vertheilung zu haben, und fügt dann Brom zu, so trübt sich die Flüssigkeit, während ein Theil der Cholalsäure sich zusammenballt. Aus der trüben Flüssigkeit fallen bald Krystalle der Dehydrocholsäure. Für weitere Versuche wurde diese dann nach dem weit bequemeren Verfahren von Hammarsten[1]) dargestellt, für das ein besseres aufzufinden nicht gelungen ist. Wasserstoffsuperoxyd und Ferricyankalium sind ohne jede Wirkung auf die Cholalsäure, von salpetriger Säure wird sie in ein Harz verwandelt und so fort.

Die mittelst Brom erhaltene Säure ist natürlich vollkommen löslich in Alkali. Zu ihrer Reinigung wurde sie oftmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann analysirt. Ihr Schmelzpunkt war 222°.

0.2306 g Substanz gaben 0.6122 g Kohlensäure und 0.1825 g Wasser.
0.2204 g Substanz gaben 0.5856 g Kohlensäure und 0.1762 g Wasser.

	Berechnet für Dehydrocholsäure von der Formel $C_{24}H_{34}O_5$	Gefunden	
C	71.64	72.36	72.42 pCt.
H	8.45	8.81	8.90 »

Wie bei den Analysen Hammarsten's[2]) lässt die Uebereinstimmung mit den theoretisch sich für die Formel $C_{24}H_{34}O_5$ berechnenden Zahlen sehr zu wünschen übrig.

Bei der Suche nach der Ursache hierfür zeigte sich dann, dass die Säure sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol geändert haben musste, sie war nämlich nicht mehr völlig alkalilöslich. Nun wurden absichtlich grössere Mengen häufig aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich mit einer Lösung von Natriumcarbonat extrahirt. Das Zurückgebliebene zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren den sich nicht mehr ändernden Schmelzpunkt 221°, und dessen Analyse lehrte, dass Dehydrocholsäureäthylester vorlag.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 71.
[2]) Diese Berichte XIV, 72.

0.2018 g Substanz gaben 0.5397 g Kohlensäure und 0.1649 g Wasser.

Ber. für $C_{24}H_{33}O_5C_2H_5$		Gefunden
C	72.56	72.60 pCt.
H	8.84	9.07 »

Nachdem dies erkannt war, wurde völlig alkalilösliche Dehydrocholsäure aus Aceton, das dafür sehr geeignet ist, umkrystallisirt. Zur Analyse diente speciell ein Präparat, das aus einem Gemisch von Aceton und Benzol erhalten war. Die Analyse ergab, dass unter dieser Bedingung die Dehydrocholsäure mit ½ Mol. Krystallbenzol sich ausscheidet.

0.2218 g Substanz gaben 0.5959 g Kohlensäure und 0.1691 Wasser.

0.7135 g Substanz verloren beim Trocknen bis zur Gewichtsconstanz 0.0685 g.

Berechnet für $C_{24}H_{34}O_5 + ½C_6H_6$		Gefunden
C	73.47	73.27 pCt.
H	8.39	8.49 »
$½C_6H_6$	8.84	8.89 »

0.2128 g Substanz bei 110° getrocknet ergaben 0.5714 g Kohlensäure und 0.1668 g Wasser.

Ber. für $C_{24}H_{34}O_5$		Gefunden
C	71.64	71.41 pCt.
H	8.45	8.48 »

Die mit Benzol krystallisirte Säure schmilzt bei 239°, sie schmeckt ausserordentlich bitter.

Von dieser so gereinigten Säure wurde wiederum ein Theil längere Zeit mit Alkohol gekocht und dann zur Trockne gedampft. Das nach der Extraction mit Natriumcarbonatlösung Hinterbliebene ergab bei der Analyse:

0.1922 g Substanz gaben 0.5108 g Kohlensäure und 0.1540 g Wasser.

Ber. für $C_{24}H_{33}O_5 . C_2H_5$		Gefunden
C	72.56	72.47 pCt.
H	8.84	8.90 »

Aus diesen ausführlichen Daten folgt mit Sicherheit, dass die Dehydrocholsäure sich bereits beim Umkrystallisiren aus Alkohol theilweise verestert, und dass die Formel der Dehydrocholsäure $C_{24}H_{34}O_5$ ist. Damit ist dann endgültig die Frage nach der Formel der Cholalsäure selbst erledigt, sie kann nur $C_{24}H_{40}O_5$ sein.

Verarbeitung der Mutterlaugen der Cholalsäure.

Die reichlichen Mutterlaugen, welche man erhält, wenn man die rohe Cholalsäure zu ihrer völligen Reinigung aus absolutem Alkohol

häufiger umkrystallisirt, sollen nach Mylius ihren Grund vielleicht darin haben, dass eine isomere Säure in ihnen gelöst bleibt. Es lag nahe, bei der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit der Dehydrocholsäure die Mutterlaugen direct auf diese zu verarbeiten, um so ihren Gehalt an Cholalsäure nutzbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde ein Theil, der nach zweijährigem Stehen nichts mehr ausschied, auf dem Wasserbade von den letzten Resten Alkohol befreit, dann in dem ca. neunfachen Quantum Eisessig gelöst und ganz wie die Cholalsäure mit einer 10procentigen Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydirt. 20 g der eingetrockneten Mutterlauge brauchten je 160 ccm der Chromsäurelösung; 20 g Cholalsäure würden 180 ccm verbraucht haben, folglich entspricht der Gehalt der trockenen Mutterlauge ungefähr 90 pCt. Cholalsäure.

Giesst man die Eisessiglösung des Oxydationsproducts schliesslich in viel Wasser, so fällt auch hier ein krystallisirter Niederschlag, ganz wie wenn man von der Cholalsäure ausgegangen wäre, nur ist dieser Niederschlag im Gegensatz zur Dehydrocholsäure in Alkalien unlöslich. Er wurde so lange aus Alkohol und Essigäther umkrystallisirt, bis die Krystalle und der Mutterlaugenrückstand den gleichen Schmelzpunkt 221° zeigten.

0.2004 g Substanz gaben 0.5340 g Kohlensäure und 0.1618 g Wasser.

Ber. für $C_{24}H_{33}O_5C_2H_5$		Gefunden
C	72.56	72.60 pCt.
H	8.84	8.98 »

Spaltet man das Oxydationsproduct — diesen Ester — durch Kochen mit Natronlauge, so erhält man durch Ausfällen mit Salzsäure die gesuchte Dehydrocholsäure.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass also auch die Cholalsäure die Eigenschaft hat, schon allein beim Kochen mit Alkohol sich zu esterificiren, und da dieser Ester nur sehr schwer krystallisirt, der so veränderte Antheil in den Mutterlaugen scheinbar verschwindet

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe zu sehen, wie sich die rohe Cholalsäure, wie man sie leicht aus der Galle nach dem Mylius'schen Verfahren erhält, bei dieser Art der Behandlung verhalten würde. Zu dem Zwecke wurde die aus einem Liter Galle erhaltene harzige Säure in Eisessig gelöst und in angegebener Art oxydirt. Die beim Eingiessen in Wasser erhaltenen bald ausfallenden Krystalle wurden aus Aceton umkrystallisirt. Sie erwiesen sich als fast reine Dehydrocholsäure.

Die erste Ausscheidung ergab 9 g vom Schmelzpunkt 228°, die zweite weniger reine wog 5 g. Man kann auf diese Art rascher reine Dehydrocholsäure als Cholalsäure aus der Galle erhalten.

Dehydrocholsäure und Phosphorpentachlorid.

Dehydrocholsäure wurde mit Chloroform übergossen und in Rücksicht auf ihren wahrscheinlichen Gehalt an 2 Aldehyd-, einer Keton- und einer Carboxylgruppe der Einwirkung von reichlich 4 Molekülen Phosphorpentachlorid ausgesetzt. Nachdem sich alles schon in der Kälte gelöst hatte, wurde in Wasser gegossen und nach reichlichem Waschen mit diesem die Chloroformlösung auf dem Wasserbade eingedunstet.

Der Rückstand ward, nachdem er durch starke alkoholische Natronlauge in Lösung gebracht war, um möglichst viel Chlor sogleich wieder durch Wasserstoff zu ersetzen, mit Zinkstaub längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nachdem alsdann durch eingeleitete Kohlensäure das Aetznatron in kohlensaures Salz übergeführt war, wurde das Magma mit Alkohol völlig extrahirt. Dieses Auszuges Verdampfungsrückstand hinterliess beim Behandeln mit Wasser etwa 10 g eines schön krystallisirten Körpers — 70 g Dehydrocholsäure waren in Arbeit genommen worden. — Durch Umkrystallisiren aus Alkohol stieg sein Schmelzpunkt auf 257°,

0.2039 g Substanz gaben 0.4911 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.
0.2006 g Substanz gaben 0.4847 g Kohlensäure und 0.1480 g Wasser.
0.1843 g Substanz gaben 0.1163 g Chlorsilber.
0.1792 g Substanz gaben 0.1152 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{24}H_{32}O_3Cl_2$ (Bichlorisodehydrocholal)	Gefunden		
C	65.60	64.68	65.85	pCt.
H	7.29	7.84	8.17	»
Cl	16.17	15.60	15.84	»

Dieser so complicirt zusammengesetzte Körper ist unzersetzt schmelzbar. Erhitzt man ihn selbst stundenlang über seinen Schmelzpunkt, so erstarrt er nachher wieder zu einer dunklen krystallinischen Masse, die erst aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, hernach aus absolutem durch Petroläther fractionirt gefällt wurde.

0.1778 g Substanz gaben 0.4300 g Kohlensäure und 0.1195 g Wasser.

	Ber. für $C_{24}H_{32}O_3Cl_2$	Gefunden	
C	65.60	65.94	pCt.
H	7.29	7.49	»

Die Chlorbestimmung fiel 1.5 pCt. zu niedrig aus. Sie sollte durch Glühen mit Kalk im offenen Rohr bewerkstelligt werden, aber nur, wenn man ausserordentlich heftig glüht, führt sie zu richtigen Zahlen bei dieser Körperklasse, wie sich im Laufe der Arbeit herausstellte; und bei dieser Analyse war das versäumt worden.

Diesem chlorhaltigen Derivat kommt auch die Eigenschaft zu, sich in concentrirter Schwefelsäure unter minimaler Gasentwicklung

zu lösen. Giesst man diese Lösung alsdann in Wasser, so fällt ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sich als chlorfrei erweist und bei 242° schmilzt.

0.2550 g Substanz gaben 0.6690 g Kohlensäure und 0.1973 g Wasser.
0.1942 g Substanz gaben 0.5091 g Kohlensäure und 0.1470 g Wasser.

	Ber. für $C_{24}H_{34}O_5$	Gefunden	
C	71.6	71.55	71.49 pCt.
H	8.45	8.61	8.43 »

Der Körper, welcher weder in Säuren noch in Basen löslich ist, ist also isomer mit der Dehydrocholsäure. Er kann deshalb wohl Isodehydrocholal genannt werden, und sein chlorhaltiger Stammkörper wäre dann als Isobichlordehydrocholal zu bezeichnen.

Monochlordehydrocholsäure.

Die wässrige Lösung der Natriumsalze, welche nach dem Abfiltriren des Bichlorisodehydrocholals erhalten war, wurde mit Baryumchlorid ausgefällt. Das Filtrat von diesem Baryumsalz liess auf Salzsäurezusatz reichliche Mengen einer Säure fallen, die mit Aether aufgenommen wurde. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten ein Harz, welches 40 ccm Normalnatronlauge zu seiner Lösung brauchte.

Durch fractionirtes Fällen dieser Lösung mit je 13 ccm Normalsäure wurden drei Fällungen erhalten, deren Elementaranalysen aber noch so divergirende Zahlen gaben, dass sich daraus nicht Sicheres berechnen lässt.

Das unlösliche Baryumsalz wurde mit einer Natriumcarbonatlösung abgedampft und das so wieder zurückgebildete organischsaure Natriumsalz mit Alkohol extrahirt.

Es wurden 22 g davon erhalten. Seine wässrige Lösung wurde nacheinander mit je 15 ccm Normalsäure gefällt, was zu 4 Fractionen führte. Diese wurde mit Aether aufgenommen, und die ätherischen Lösungen blieben dann 24 Stunden mit Chlorcalcium und Thierkohle stehen. Die Rückstände dieser Lösungen kamen schliesslich, nachdem sie bis zur Gewichtsconstanz getrocknet waren, bis auf Fraction 4, deren Menge dazu nicht genügte, zur Elementar-Analyse. Fraction 1 und 2 schienen krystallinisch, Fraction 3 nicht.

Fraction 1: 0.2053 g Substanz gaben 0.5096 g Kohlensäure und 0.1610 g Wasser.

Fraction 2: 0.2099 g Substanz gaben 0.5260 g Kohlensäure und 0.1587 g Wasser.

Fraction 3: 0.2096 g Substanz gaben 0.5295 g Kohlensäure und 0.1584 g Wasser.

daraus berechnet sich der Procentgehalt an Kohlenstoff zu:

67.7 pCt. 68.34 pCt. 68.89 pCt.

an Wasserstoff zu:

8.73 pCt 8.41 pCt. 8.43 pCt.

Nun verlangt die Formel der Dehydrocholsäure, wenn in ihr eine Hydroxylgruppe durch Chlor vertreten ist, folgende Zahlen für $C_{24}H_{33}O_4Cl$

	Berechnet	Gefunden
C	68.66	68.34 pCt.
H	7.86	8.41 »
Cl	8.45	8.63 »

eine daraufhin mit Fraction 2 ausgeführte Chlorbestimmung ergab 8.63 pCt.

0.2027 g Substanz hatten 0.0708 g Chlorsilber geliefert.

Schon nach diesen Daten kann es keinem Zweifel unterliegen, dass hier eine gechlorte Dehydrocholsäure vorliegt. Es wurde auch zur weiteren Identificirung ein Silbersalz dargestellt, indem die Säure in Ammoniak gelöst wurde, und nachdem dessen Ueberschuss verjagt war, die Lösung mit Silbernitrat ausgefällt wurde, wobei die zuerst fallenden Flocken für sich abfiltrirt wurden.

0.1880 g Substanz lieferte 0.0508 g Chlorsilber = 0.0382 g Silber.

	Ber. für $C_{24}H_{33}O_4ClAg$	Gefunden
Ag	21.49	20.32 pCt.

Nach vielen Versuchen gelang es schliesslich den Rest der Fraction 2 aus verdünntem Eisessig zum Krystallisiren zu bringen. Die Krystalle dieser Monochlordehydrocholsäure erscheinen unter dem Mikroskop als ausserordentlich dünne Tafeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 241°.

Es wurde alsdann versucht das Chlor der Verbindung durch Wasserstoff zu ersetzen, indem sie mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor am Rückflusskühler gekocht wurde. Stärkste Jodwasserstoffsäure führte zur Verharzung, solche von 1.5 spec. Gewicht zu einem krystallisirten chlorfreien Körper, der sich aber als zurückgebildete Dehydrocholsäure erwies.

0.1835 g Substanz gaben 0.4825 g Kohlensäure und 0.1402 g Wasser.
0.1907 g Substanz gaben 0.5005 g Kohlensäure und 0.1440 g Wasser.

	Ber. für $C_{24}H_{34}O_5$	Gefunden	
C	71.6	71.71	71.58 pCt.
H	8.45	8.5	8.41 »

Unter Spaltung eines Moleküls Wasser hatte die Jodwasserstoffsäure also das Chlor als Salzsäure abgespalten und an seine Stelle eine Hydroxylgruppe gebracht.

Dass wirklich Dehydrocholsäure und kein Isomeres vorliegt, wurde am Schmelzpunkt und daran erkannt, dass sie sich beim Kochen mit Alkohol sofort wieder theilweise in ihren Ester verwandelte.

Königsberg. Pharmacologisches Institut der Universität.

---

122. Christian Götting: Ueber die Bildung zusammengesetzter Aether der Paraoxybenzoësäure und einen bisher nicht bekannten Dichlorhydrinester dieser Säure.

(Eingegangen am 2. März.)

Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung der Paraoxybenzoësäure in Glycerin entstehen zusammengesetzte Aether, deren Mengenverhältniss von der Concentration der Lösung und namentlich von der Temperatur abhängig ist.

Von diesen Producten habe ich bisher einen Paraoxybenzoësäuredichlorhydrinester, $C_6H_4<\overset{OH}{CO}.OC_3H_5Cl_2$, rein dargestellt und untersucht, wie sich aus nachstehend beschriebenen Versuchen ergiebt.

a) Bei längerer Einwirkung von Salzsäuregas auf eine mässig concentrirte im Kochsalzbade über 100° C erhitzte Lösung der Paraoxybenzoësäure in Glycerin schied sich auf Zusatz von Wasser eine sehr dickflüssige ölartige Substanz ab, aus welcher nach längerem Stehen ein fester Körper krystallisirte.

b) Durch gleiche Behandlung einer bei 75° C. vollständig gesättigten Lösung entstand bei einer Einwirkungstemperatur von 70 bis 75° ohne Zusatz von Wasser eine ölige Materie in weit grösserer Menge als bei dem ad a angegebenen Versuche, welche sich auf Zusatz von Wasser vermehrte und in kurzer Zeit erstarrte.

Nachdem die aus beiden Experimenten hervorgegangenen Körper abgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt waren, wurde deren Identität durch die Schmelzpunktbestimmung nachgewiesen.

Die Untersuchung der Substanz ergab folgende Resultate:

Der Schmelzpunkt lag zwischen 74 und 76° C. — Die Verbrennung, welche mit vorgelegtem Silber vorgenommen wurde, und die nach der Methode von Carius ausgeführte Chlorbestimmung er-

gaben nachstehende Werthe, welche sich mit den für die oben angenommene Formel berechneten decken.

Ber. für $C_6H_4<^{OH}_{CO\,O\,C_3H_5Cl_2}$			Gefunden I.	II.	
C	120	48.31	48.32	48.20	pCt.
H	10	4.01	4.26	4.24	»
Cl	70.74	28.48	27.74	—	»
O	48	19.21	—	—	»
	248.74	100.00			

Zur Bestätigung dieser Formel wurde der Ester mit Alkalien verseift. Hierbei entstand ein chloroformähnlich riechender Körper, welcher sich als Epichlorhydrin erwies, woraus folgt, dass der hier in Rede stehende zusammengesetzte Aether ein Dichlorhydrinester ist, während diese Erscheinung keinen Rückschluss hinsichtlich der Frage zulässt, ob ein Ester des α-Dichlorhydrins oder ein solcher des β-Dichlorhydrins vorliegt, weil das Epichlorhydrin hier als secundäres Product auftritt, welches sich sowohl aus dem α-Dichlorhydrin als auch aus dem β-Dichlorhydrin bei Gegenwart von Alkalien bildet. — Dagegen weist die Thatsache, dass die betreffende Verbindung sich bei 75° in weit grösserer Menge bildet als bei einer über 100° C. liegenden Temperatur, darauf hin, dass hier ein Aether des β-Dichlorhydrins entstand, insofern sich diese Verbindung, aus welcher die Entstehung des Esters durch Einwirkung auf Salicylsäurechlorid oder Salicylsäure erklärt werden kann, hauptsächlich bei Temperaturen unter 100° C. bildet, während bei stärkerer Erwärmung fast ausschliesslich α-Dichlorhydrin erhalten wird.

Hiernach dürfte diesem Paraoxybenzoësäureester die Constitutionsformel $C_6H_4<^{OH}_{COOCH_2\,CH\,Cl\,CH_2\,Cl}$ zukommen.

Ich unterlasse jedoch nicht zu erwähnen, dass bei Behandlung des Verseifungsrückstandes mit Salzsäure nicht, wie man a priori annehmen müsste, reine Paraoxybenzoësäure, sondern ein fester, saurer reagirender gemischter Körper entstand, dessen Zusammensetzung und Schmelzpunkt bei jedesmaliger Erzeugung verschieden waren und sich auch durch Umkrystallisiren änderten, wenngleich diese Substanz hinsichtlich der Zusammensetzung und der Lage des Schmelzpunktes zumeist der Paraoxybenzoësäure nahe stand. Hiernach scheint neben der normalen Verseifung ein anderer, noch nicht aufgeklärter chemischer Process sich zu vollziehen, doch kann nach der eben beschriebenen Darstellungsmethode sowie den Resultaten der Analyse und endlich in Anbetracht des Entstehens von Epichlorhydrin bei der Verseifung über die Richtigkeit der Annahme, dass hier ein Ester der Paraoxybenzoësäure vorliegt, kaum ein Zweifel obwalten.

Der Paraoxybenzoësäure-β-dichlorhydrinester ist ein weisser, in radialfaserigen, warzenförmigen Aggregaten krystallisirender Körper, welcher in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich ist und bei 74—76° C. schmilzt. Durch Erwärmen mit Alkalien wird er unter Bildung von Epichlorhydrin zersetzt.

Berlin, den 29. Februar 1892.

123. Otto Hecht: Ueber Thioharnstoffe, Cyanharnstoffe und Cyanthioharnstoffe.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen[1]) lasse ich in Nachstehendem die Beschreibung einiger neuer Verbindungen aus den in der Ueberschrift genannten Reihen folgen.

1. *s*-Methylisobutylthioharnstoff, $CH_3 . NH . CS . NH . C_4H_9$.

Das zur Darstellung dieses und der nächstfolgenden Thioharnstoffe verwendete Isobutylamin war von Kahlbaum bezogen. Es siedete bei 69 bis 72°. Sein Platinchloriddoppelsalz $(C_4H_9 NH_3Cl)_2PtCl_4$ krystallisirt in abgestumpften, orangefarbenen Säulen und zersetzt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen unter heftigem Aufschäumen bei etwa 225°. Erhitzt man recht rasch, so wird der Zersetzungspunkt höher gefunden. Das Platinsalz enthielt 35.0 pCt. Platin (berechnet 35.0 pCt.), war also rein.

Das Isobutylamin wurde mit der berechneten Menge Methylsenföl in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Der Thioharnstoff blieb als Syrup zurück, wurde auch in einer Kältemischung nicht fest, erstarrte aber beim Verreiben mit etwas Aether zu einer farblosen Krystallmasse. Diese wurde zur Reinigung in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Theil ölig ab; das meiste blieb gelöst, bis ein wenig zurückbehaltene feste Substanz eingetragen wurde, worauf der Thioharnstoff grösstentheils auskrystallisirte. Ein Rest wurde durch Eindampfen des Filtrats gewonnen.

Der Methylisobutylthioharnstoff bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen, welche unzersetzt bei 77.5° schmelzen. Er löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, ausser-

[1]) Diese Berichte XXIII, 281 und 1658.

ordentlich leicht in Aceton und Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Essigsäure, etwas schwerer in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff; sehr schwer löst er sich in kaltem, etwas leichter in heissem Petroläther.

0.3254 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.5193 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_6H_{14}N_2S$	Gefunden
Schwefel	21.9	21.9 pCt.

2. *s*-Aethylisobutylthioharnstoff, $C_2H_5.NH.CS.NH.C_4H_9$.

Wie die vorige Verbindung durch Vereinigung von Aethylsenföl und Isobutylamin in molecularer Menge in alkoholischer Lösung bereitet. Nachdem der Alkohol verdampft war, blieb ein Syrup zurück, welcher beim Verreiben zu einer weissen Krystallmasse erstarrte.

Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erscheint der Aethylisobutylthioharnstoff in glänzenden, wasserhellen Blättchen, welche genau bei der nämlichen Temperatur 77.5°, wie die Methylverbindung unzersetzt zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Wie diese löst er sich schwer in kaltem, leichter und unter vorherigem Schmelzen in heissem Wasser und zeigt auch gegen die organischen Lösungsmittel das nämliche Verhalten wie das niedrigere Homologe.

0.3514 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.5011 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_7H_{16}N_2S$	Gefunden
Schwefel	20.0	19.6 pCt.

3. *s*-Allylisobutylthioharnstoff, $C_3H_5.NH.CS.NH.C_4H_9$.

Als moleculare Mengen von Allylsenföl und Isobutylamin in alkoholischer Lösung zusammengebracht und nach mehrstündigem Stehen der Alkohol abgedampft wurde, blieb der Thioharnstoff als gelblicher Syrup zurück, der durch Kälte, Anrühren mit Aether u. dgl. nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Nun wurden kleine Mengen von Allylsenföl und Isobutylamin a) in alkoholischer und b) in Benzollösung vereinigt und das Lösungsmittel der freiwilligen Verdunstung überlassen. Beide Lösungen hinterliessen farblosen Syrup. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen in ungeheiztem Raume hatten sich in sämmtlichen drei Proben Krystalle gebildet. Um sie von beigemengtem Oele zu trennen, wurden sie auf Bisquitteller gestrichen. Von der so erhaltenen farblosen Krystallmasse wurde die untenstehende Analyse gemacht. Der Rest wurde aus warmem Wasser umkrystallisirt, erstarrte aber beim Erkalten wieder nur theilweise. Die Ausbeute an krystallisirtem Product betrug nur etwa 30 pCt. der theoretischen Menge. Die Allylthioharnstoffe sind im allgemeinen schwerer krystallisirbar und leichter zersetzlich, als diejenigen mit gesättigten Alkylen, welche aus den betreffenden Senfölen und Aminen meist in quantitativer Ausbeute entstehen.

Der Allylisobutylthioharnstoff ist wasserhell und körnig krystallinisch; er schmilzt bei 28.5° zu einer klaren Flüssigkeit, welche auch bei etwas höherer Temperatur noch keine Zersetzung wahrnehmen lässt, beim Erkalten aber nur schwer erstarrt. In kaltem Wasser löst er sich sehr schwer, auch in heissem Wasser nicht leicht. Gegen organische Lösungsmittel verhält er sich dem Methylisobutylthioharnstoff ähnlich. Er löst sich auch leicht in concentrirter Salzsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser zunächst flüssig wieder aus. Die nicht krystallisirten, sondern ölig gebliebenen Antheile zeigten gegen Wasser und Salzsäure das gleiche Verhalten, wie die krystallisirten; sie bestanden also ebenfalls aus Allylisobutylthioharnstoff und nicht, wie man vielleicht vermuthen konnte, aus dem isomeren Pseudothioharnstoff, welcher in Wasser leichter löslich und von basischem Charakter sein sollte.

0.3528 g gaben nach Bunsen-Russell 0.4669 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_8H_{16}N_2S$	Gefunden
Schwefel	18.6	18.2 pCt.

4. *s*-Isobutylphenylthioharnstoff, $C_4H_9.NH.CS.NH.C_6H_5$.

Isobutylamin wurde mit seinem gleichen Volum absolutem Alkohol vermischt und die berechnete Menge Phenylsenföl tropfenweise zugegeben. Nach kurzer Zeit erstarrte die Masse krystallinisch. Sie wurde abgesaugt und portionenweise aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, die späteren Antheile aus dem Lösungswasser der ersten.

Der Isobutylphenylthioharnstoff krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 82°. Er löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und scheidet sich aus dieser Lösung zunächst ölig aus, wird aber leicht fest. Gegen die organischen Lösungsmittel verhält er sich wie die Methylverbindung.

0.3792 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4210 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{11}H_{16}N_2S$	Gefunden
Schwefel	15.4	15.3 pCt.

5. *s*-Propylpententhioharnstoff, $C_3H_7.NH.CS.N:C_5H_{10}$.

Derselbe wurde durch Vereinigung molecularer Mengen von *n*-Propylsenföl und Piperidin in alkoholischer Lösung bereitet. Er fällt nach einiger Zeit krystallinisch aus und wurde anfangs aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. Dabei wurden luftbeständige, ziemlich gut ausgebildete, glänzende Blättchen erhalten, welche nicht ganz farblos waren, sondern einen grüngelblichen Stich besassen. Diese Blättchen schmolzen unter Zersetzung und Sublimation gegen 167°. Die Analyse ergab aber, dass in ihnen der gesuchte Propylpententhioharnstoff nicht vorlag; sie enthielten etwa 27 pCt. Schwefel statt der berechneten 17,2 pCt. Trotz einer grösseren Anzahl von voll-

ständigen Analysen ist es mir nicht gelungen, die Natur dieser Substanz aufzuklären. Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens war es aber möglich, reinen Propylpententhioharnstoff zu erhalten.

7.7 g Propylsenföl und 6.48 g Piperidin wurden, in 30 cc absolutem Alkohol gelöst, vermischt und die starke Selbsterwärmung durch mässiges Kühlen gedämpft. In den ersten 6 Stunden schieden sich nun 2.5 g grünliche Krystalle aus; die Mutterlauge lieferte nach 5 Tagen 4 g grosse, farblose Krystalle, und die hiervon abgegossene Lösung erstarrte nach weiteren 6 Stunden vollständig zu einer 5.9 g wiegenden, farblosen, nur am Rande etwas gelbgefärbten krystallinischen Masse. Nur die erste Krystallisation besteht aus der schwefelreichen Substanz, die beiden andern aus reinem Propylpententhioharnstoff. Letzterer lässt sich übrigens aus den grünlichen Krystallen auch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhalten, und dieses würde auf eine Verunreinigung mit freiem Schwefel deuten, wenn nicht andere Umstände dagegen sprächen. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Kryställchen sind übrigens viel kleiner und unansehnlicher, als die aus Alkohol abgeschiedenen.

Aus alkoholischer Lösung wurden einige ziemlich gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche Herr Professor **Haushofer** in München zu messen die Güte hatte. Er theilte mir darüber Folgendes mit: »Krystallsystem tetragonal; $a : c = 1 : 0.5488$. Die Krystalle repräsentiren die einfache Combination der Pyramide mit dem Prisma, letzteres sehr untergeordnet.

	Gemessen:	Berechnet:
$111 : \bar{1}\bar{1}1 =$	*104° 14′	— —
$111 : 11\bar{1} =$	*75° 39′	75° 46′ (Basiskante)
$111 : \bar{1}11 =$	— —	128° 36′ (Polkante)
$111 : 110 =$	127° 48′	127° 49′

Die Flächen sind wenig eben und spiegeln nicht sehr gut; die Messungen sind deshalb nur annähernd. Eine Platte parallel der Basis gab das Interferenzbild optisch einaxiger Krystalle, aber so lichtschwach, dass der Charakter der Doppelbrechung nicht bestimmt werden konnte.«

Die Krystalle halten sich ganz unverändert (während die grünlichen, schwefelreicheren Kryställchen bei längerem Aufbewahren braun und schmierig wurden). Sie schmelzen scharf und unzersetzt bei 75°.

Der Propylpententhioharnstoff löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter und unter vorheriger Verflüssigung in heissem Wasser. In fast allen organischen Lösungsmitteln ist er sehr leicht löslich; schwer löst er sich nur in kaltem Petroleumäther; beim Erwärmen wird er auch hiervon in erheblicher Menge aufgenommen und fällt beim Erkalten zunächst als milchige Trübung aus. In der wässerig-

alkoholischen Lösung giebt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte keinen Niederschlag; beim Erwärmen scheidet sich Schwefelsilber aus. Aufgeschlemmtes Quecksilberoxyd wirkt in der Kälte nicht ein; beim Erwärmen entsteht schwarzes Quecksilbersulfid. Mit Bleioxydnatron tritt selbst beim Kochen keine Reaction ein. Quecksilberchlorid gibt einen weissen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen grauen Niederschlag; essigsaures Blei fällt nicht.

Zu den folgenden Analysen wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet. I bis IV waren aus Wasser, V aus Alkohol krystallisirt; beide Krystallisationen waren wasserfrei.

I. 0.2164 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2775 g Baryumsulfat.
II. 0.2133 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2648 g Baryumsulfat.
III. 0.1909 g Substanz gaben 0.3978 g Kohlensäure und 0.1689 g Wasser.
IV. 0.1968 g Substanz gaben 0.4170 g Kohlensäure und 0.1701 g Wasser.
V. 0.1862 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2368 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
Kohlenstoff	58.0	—	—	56.8	57.9	—	pCt.
Wasserstoff	9.7	—	—	9.8	9.6	—	»
Stickstoff	15.1	—	—	—	—	—	»
Schwefel	17.2	17.6	17.0	—	—	17.5	»
	100.0						

6. *s*-Aethylbenzylthioharnstoff, $C_2H_5 . NH . CS . NH . C_7H_7$.

Einige Thioharnstoffderivate des Benzylamins, bezw. Benzylsenföls waren schon untersucht, als die Mittheilungen von Dixon[1]) und Salkowski[2]) über den gleichen Gegenstand erschienen. Es sei darüber nur soviel angeführt, als zur Ergänzung und Bestätigung der erwähnten Untersuchungen dienen kann.

Das von Kahlbaum bezogene Benzylamin siedete constant bei 183°; ein daraus dargestelltes Platinchloriddoppelsalz krystallisirte in goldgelben Blättchen, welche sich im Schmelzröhrchen bei 217° zersetzten und bei der Analyse den richtigen Platingehalt von 31.2 pCt. (berechnet 31.2 pCt.) ergaben. Das benzyldithiocarbaminsaure Benzylammonium schmilzt (in völliger Uebereinstimmung mit Dixon's und Salkowski's Angaben) bei 119°, indem es unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Dibenzylthioharnstoff übergeht

[1]) Dixon, Journal of the chem. society 59, 551; diese Berichte XXIV, Ref. 856.
[2]) H. Salkowski, diese Berichte XXIV, 2724.

und alsbald wieder fest wird. Das Salz ist verhältnissmässig beständig und wurde daher im exsiccatortrockenen Zustand analysirt.

0.3161 g Substanz gaben nach Kolbe verbrannt 0.4956 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{15}H_{18}N_2S_2$	Gefunden
Schwefel	22.1	21.5 pCt.

Die Darstellung des Benzylsenföls ist von dem Entdecker desselben A. W. v. Hofmann[1]) nicht eingehender beschrieben worden. Dixon veröffentlichte kürzlich in der oben erwähnten Abhandlung eine genauere Beschreibung derselben. Seine Angabe, dass der weisse Niederschlag, welcher beim Vermischen der Lösung von benzyldithiocarbaminsaurem Benzylammonium mit Quecksilberchlorid entsteht, eine Verbindung von Benzylammoniumchlorid und Quecksilberchlorid sei, beruht wohl nur auf einem Versehen. Er ist in Wirklichkeit ein Gemenge dieser Verbindung mit benzyldithiocarbaminsaurem Quecksilber, wie aus der Gleichung hervorgeht:

$$2\,[C_7H_7 . NH . CS_2 . NH_3 . C_7H_7] + 2\,HgCl_2 = [C_7H_7 . NH . CS_2]_2\,Hg + [2\,(C_7H_7 . NH_3Cl) + HgCl_2].$$

Wenn man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül benzyldithiocarbaminsaurem Benzylammonium mit einer wässerigen Lösung von 1 Molekül Quecksilberchlorid vermischt, so enthält, wie ich mich überzeugt habe, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit keine Spur von Quecksilber mehr; alles ist im Niederschlag. Im übrigen kann ich Dixon's Angaben bestätigen, insbesondere was die Langsamkeit anbelangt, mit der sich das Quecksilbersalz bei der Destillation im Dampfstrom zersetzt. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute, wie jener Forscher, habe ich freilich nicht erhalten, obgleich ich das wässerige Destillat noch mit Aether ausschüttelte; doch habe ich bei der einzigen von mir ausgeführten Darstellung auch nicht ganz nach seiner (damals noch nicht veröffentlichten) Methode gearbeitet.

Nach A. W. v. Hofmann *siedet das Benzylsenföl* »bei ungefähr 243°.« Mein mit Wasser gewaschenes und mit Chlorcalcium getrocknetes Präparat destillirte bei gewöhnlichem Druck unter beträchtlicher Zersetzung zwischen 240 und 260°. Während die undestillirte Flüssigkeit klar war und angenehm nach Brunnenkresse roch, war das Destillat trübe, gelb und von unangenehmem Geruch nach Isonitril. Im Kühlrohr hatten sich einige gelbliche Krystallnadeln angesetzt, und im Kolben blieb eine harzige Schmiere zurück. Als das flüssige Destillat *zum zweiten Mal destillirt wurde, ging ein Theil desselben* schon unter 240°, die Hauptmenge wieder von 240 bis 260° über. Die Zersetzung war aber fortgeschritten; denn im Kühlrohr zeigten

[1]) A. W. v. Hofmann, diese Berichte I, 201.

sich wieder Kryställchen, und im Destillirkölbchen blieb ein schmieriger Rückstand[1]).

Im Destillat war übrigens noch unzersetztes Benzylsenföl vorhanden. Neben dem Geruch nach Isonitril war der Kressengeruch wahrnehmbar; auch erhitzte es sich beträchtlich mit Aminen.

Um das ursprünglich zu anderem Zweck dargestellte, nun halbzersetzte Benzylsenföl zu verwerthen und gleichzeitig zu identificiren, wurde es mit Alkohol verdünnt und mit 33procentiger wässeriger Aethylaminlösung in ausreichender Menge vermischt. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle von Aethylbenzylthioharnstoff ausgeschieden, welche sich beim Umrühren noch vermehrten. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei ein gelbrothes Oel zurückblieb, wurde der Thioharnstoff rein erhalten.

Der Aethylbenzylthioharnstoff bildet wasserhelle, glänzende Krystallblättchen, welche unzersetzt bei 102° schmelzen. Dixon[2]) hat die gleiche Verbindung aus Aethylsenföl und Benzylamin dargestellt und giebt den Schmelzpunkt zu 102—103° an. Die Verbindung löst sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, ausserordentlich leicht in Aceton, Chloroform, Essigäther. Sehr leicht löslich ist sie auch in Alkohol und Essigsäure, etwas weniger in Aether, ziemlich schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Bezüglich des Verhaltens gegen Entschwefelungsmittel stimmen meine Beobachtungen mit denen Dixon's vollständig überein. Zufügen möchte ich noch, dass in der wässerig-alkoholischen Lösung Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag hervorbringt; essigsaures Blei giebt keinen Niederschlag; auch Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur nicht, während beim Erwärmen Schwefelsilber niederfällt.

---

[1]) Meine Beobachtungen über die Zersetzlichkeit des Benzylsenföls sind noch zu unvollständig, um daraus bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Auffallend ist, dass Dixon, welcher sich in den letzten Jahren vielfach mit dem Benzylsenföl beschäftigt hat, keinerlei Angabe über den Siedepunkt desselben macht. Bekanntlich wurde A. W. v. Hofmann (diese Berichte VII, 518, 520, 1293) durch den Kressengeruch des Benzylsenföls veranlasst, die ätherischen Oele aus verschiedenen Kressenarten zu untersuchen. Statt der erwarteten Senföle fand er die Nitrile der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure. Die Frage, ob diese Verbindungen in den betreffenden Pflanzen nicht doch als Senföle enthalten gewesen seien und erst bei der Destillation den Schwefel verloren haben, glaubte er verneinen zu sollen. Indessen scheint es, als seien die zur Stütze dieser Ansicht dienenden Versuche (diese Berichte VII, 814) vorzugsweise nur mit Phenylsenföl ausgeführt worden, nicht aber mit Benzyl- und Phenäthylsenföl, auf welche es hier ankommt.

[2]) Dixon, Journal of the chemical soc. 55, 300; diese Berichte XXII Ref. 570.

7. *s*-Allylbenzylthioharnstoff, $C_3H_5.NH.CS.NH.C_7H_7$.

Derselbe wird beim Vermischen äquivalenter Mengen von Allylsenföl und Benzylamin in alkoholischer Lösung in quantitativer Ausbeute erhalten. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Hauptmenge desselben als schneeweisse Krystallmasse aus; der Rest wird beim Eindunsten der Mutterlauge gewonnen.

Der Allylbenzylthioharnstoff scheidet sich aus alkoholischer Lösung in ziemlich grossen, wasserhellen, glasglänzenden Krystallen ab, welche bei 93.5° unzersetzt schmelzen. Dixon giebt den Schmelzpunkt zu 93—94° an. Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas löslich; gegen organische Lösungsmittel verhält sie sich der vorausgehenden ähnlich. In der wässerig-alkoholischen Lösung giebt Quecksilberchlorid einen dicken weissen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen grauen Niederschlag. Silbernitrat bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung; beim Erwärmen scheidet sich Schwefelsilber aus.

0.2656 g Substanz gaben nach Kolbe verbrannt 0.2941 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S$	Gefunden
Schwefel	15.5	15.2 pCt.

In Nachfolgendem seien noch einige Verbindungen erwähnt, welche im Zusammenhang mit einer früheren Untersuchung[1]) dargestellt, aber bis jetzt nicht beschrieben worden sind.

8. Aethylcarbamin-Kupfercyamid,

$[C_2H_5.NH.CO.N(CN)]_2Cu + 5H_2O$:

Wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von Aethylcarbamin-Natriumcyanamid mit der äquivalenten Menge Kupfervitriol in heiss gesättigter Lösung vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit grasgrün. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Kupfersalzes als krystallinisches grünes Pulver ab. Aus der Mutterlauge krystallisiren bei langsamer Verdunstung smaragdgrüne, glänzende Prismen von gleicher Zusammensetzung. Die (von Wunderlich bereits kurz erwähnte) Verbindung enthält Krystallwasser, das sie im Exsiccator schon bei Zimmertemperatur verliert. Die nachstehenden Analysen wurden sämmtlich mit lufttrockener Substanz ausgeführt. Bei der Schwerverbrennlichkeit derselben wurde allerdings der Kohlenstoffgehalt etwas zu klein und der (gleichzeitig bestimmte) Kupfergehalt entsprechend zu gross gefunden. Da die Analysen aber die Zusammensetzung des Kupfersalzes klar erkennen lassen, glaubte ich von weiteren Verbrennungen absehen zu dürfen.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1658.

I. 0.4903 g Substanz gaben 0.4233 g Kohlensäure, 0.2622 g Wasser und 0.1100 g Kupferoxyd.
II. 0.4236 g Substanz gaben 0.3606 g Kohlensäure, 0.2267 g Wasser und 0.0940 g Kupferoxyd.
III. 0.3832 g Substanz gaben beim Glühen im Tiegel 0.0786 g Kupferoxyd.
IV. 0.4698 g Substanz gaben beim Glühen im Tiegel 0.0996 g Kupferoxyd.
V. 0.2719 g Substanz verloren beim Trocknen im Vacuumexsiccator 0.0677 g Wasser.
VI. 0.4444 g Substanz verloren im Vacuumexsiccator 0.1110 g Wasser.

	Berechnet für $Cu(C_4H_6N_2O)_2 + 5H_2O$ $= CuC_8H_{22}N_4O_7$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Kohlenstoff . . .	25.4	23.6	23.2	—	—	—	—	pCt.
Wasserstoff . . .	5.8	5.9	5.9	—	—	—	—	»
Kupfer	16.8	17.9	17.7	16.4	17.0	—	—	»
Krystallwasser .	23.9	—	—	—	—	24.9	25.0	»

Einmal auskrystallisirt ist das Kupfersalz selbst in kochendem Wasser nahezu unlöslich. Etwas mehr, aber auch noch recht schwer löst es sich in Alkohol. Von warmer Essigsäure, sowie von Mineralsäuren wird es leicht aufgenommen.

9. Allylcarbamin-Natriumcyamid, $C_3H_5 . NH . CO . N(Na) . CN$.

Wenn man Natriumcyanamid mit absolutem Alkohol vermischt und die berechnete Menge Isocyansäure-Allylester allmählich zufügt, so verschwindet das körnige Natriumcyanamid, und ein amorpher weisser Niederschlag von Allylcarbamin-Natriumcyanamid tritt an seine Stelle. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag abgesaugt und mit absolutem Alkohol, worin er übrigens nicht unlöslich ist, nachgewaschen.

Das Natriumsalz schmilzt unter Zersetzung bei 246°; es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und reagirt neutral.

0.2659 g Salz gaben 0.1323 g Natriumsulfat.

	Ber. für $NaC_5H_6N_3O$	Gefunden
Natrium	15.7	16.1 pCt.

10. Allylcarbamin-Kupfercyamid, $C_3H_5 . NH . CO . N(CN) . CuOH$.

Dieses Kupfersalz schied sich beim Eindunsten verdünnter wässeriger Lösungen von Allylcarbamin-Natriumcyanamid und Kupferacetat allmählich als pulveriger grüner Niederschlag ab, worin einzelne Kryställchen wahrzunehmen waren. Um die Entstehung von basischem Salz zu vermeiden, waren der Mischung einige Tropfen Essigsäure zugesetzt worden; trotzdem zeigte die Analyse, dass der Niederschlag aus basischem Salz bestand. Er wurde mit Wasser gut ausgewaschen und lufttrocken analysirt.

0.3340 g Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0138 g Wasser und hinterliessen beim Glühen 0.1288 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_3H_5.NH.CO.N(CN).CuOH$	Gefunden
Verlust von ½ H_2O	4.4	4.1 pCt.
Kupfer	30.9	30.8 »

Der Verlust eines halben Moleküls Wasser aus einem Molekül des basischen Salzes in trockener Luft dürfte im Hinblick darauf, dass ja auch das Kupferhydroxyd selbst sehr leicht sein Hydratwasser verliert, nicht besonders auffallend sein. Dem exsiccatortrockenen Salz würde dann die Formel $Cu_2O(C_5H_6N_3O)_2$ zukommen.

Das einmal ausgeschiedene Kupfersalz ist in kochendem Wasser und Alkohol unlöslich. In Mineralsäuren und Essigsäure löst es sich leicht.

11. Phenylthiocarbamin-Isobutylcyamid,

$$C_6H_5.NH.CS.N{<}\begin{matrix}C_4H_9\\CN\end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Natriumcyanamid in Alkohol suspendirt und mit der berechneten Menge Phenylsenföl vermischt. Unter schwacher Erwärmung schied sich krystallinisches Phenylthiocarbamin-Natriumcyamid aus. Dann fügte man, ohne vom Alkohol zu trennen, Isobutyljodür in berechneter Menge hinzu und erwärmte am Rückflusskühler im Wasserbad. Nach kurzer Zeit war eine klare Lösung vorhanden, die sich auch beim Erkalten nicht trübte. Sie wurde auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der gelblich gefärbte Trockenrückstand wurde zunächst zur Entfernung des Jodnatriums mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann zweimal aus heissem wässerigem Alkohol umkrystallisirt, wodurch er vollkommen farblos wurde. Die Ausbeute betrug etwa 35 pCt. der aus dem angewandten Natriumcyanamid berechneten Menge.

Die Verbindung ist ein weisses, aus feinen Nädelchen bestehendes krystallinisches Pulver. Sie schmilzt unzersetzt bei 139°. In kochendem Wasser schmilzt sie theilweise, löst sich darin nur sehr schwer und fällt beim Abkühlen als schwache Trübung aus. Sehr leicht löst sie sich in Aceton, Chloroform, Essigäther, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff. In Aether ist sie nahezu und in Petroleumäther ganz unlöslich. Als analytischer Beleg diente eine Schwefelbestimmung:

0.3475 g Substanz gaben nach Kolbe 0.3364 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{12}H_{15}N_3S$	Gefunden
Schwefel	13.7	13.3 pCt.

Durch Kochen mit aufgeschlemmtem gelbem Quecksilberoxyd, sowie mit Bleioxydnatron wird das Phenylthiocarbaminisobutylcyamid

nicht entschwefelt. In alkoholischer Lösung giebt es mit wässeriger Silbernitratlösung einen dicken, weissen Niederschlag, der beim Kochen gelb, aber nicht schwarz wird und kein Schwefelsilber abscheidet. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher sich in der Wärme zusammenballt, aber selbst bei minutenlangem Kochen sich nicht erheblich färbt.

In meiner früheren Mittheilung über dialkylirte Cyanthiotharnstoffe[1]) bemerkte ich, dass ich die Constitutionsformeln dieser Verbindungen noch nicht für endgiltig bewiesen halte. Die negativen Resultate, welche ich bei dem Versuch erhielt, die entsprechenden dialkylirten Carbamincyamide darzustellen, sei es aus den Natrium- oder Silbersalzen der einfach alkylirten Cyanharnstoffe, sei es durch Entschwefelung der dialkylirten Cyanthioharnstoffe, legen die Erwägung nahe, ob in den letztgenannten Verbindungen das zweite Alkyl nicht doch an Schwefel gebunden sein möchte. Sie würden dann nach der Gleichung entstanden sein:

$$X.HN.CS.N<\begin{matrix}Na\\CN\end{matrix} \text{ (oder } XHN.C(SNa):N.CN) + JY$$
$$= X.HN.C(SY):N.CN + NaJ$$

und wären Ester von Cyanimidoalkylcarbaminthiosäuren. Die Entscheidung dieser Frage kann nur auf Grund weiterer Versuche erfolgen, über die ich später berichten zu können hoffe.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, die eifrige Mitwirkung der Herren R. Groenke und Dr. M. Marx dankend zu erwähnen, deren ich mich auch bei der Ausführung vorstehender Untersuchungen zu erfreuen hatte.

Würzburg, den 1. März 1892.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1667.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 1, S. 99, Z. 5 v. u. lies: »Lichas« statt »Lichos«.
» » » 1, » 99, » 4 v. u. lies: »Gyaloutra« statt »Gefalontra«.
» » » 1, » 99, » 3 v. u. lies: »Limui« statt »Limai«.
» » » 1, » 99, » 2 v. u. lies: »Limui« statt »Limai«.
» » » 1, » 102, » 10, 15 u. 16 v. o. lies: »Syllas« statt »Syllos«.
» » » 1, » 102, » 20 u. 21 v. o. lies: »Anargyron« statt »Anarychron«.
» » » 1, » 103, » 1 v. u. lies: »Chaudesaigues« statt »Chandesaigues«.
» » » 1, » 105, » 22 v. o. lies: »Anargyron« statt »Anarychron«.
» » » 1, » 106 bei der A. Quelle, Z. 5 v. o. lies: »18.3908« statt »18.3408«.
» » » 1, » 106 bei der B. Quelle, Z. 7 u. 8 v. o. lies: »2.5229« und »1.2259« statt »2.5224« und »1.2254«.
» » » 1, » 106 bei der D. Quelle, Z. 10 v. o. lies: »1.7096« statt »1.7046«.
» » » 1, » 107 bei der F. Quelle, Z. 1 v. o. lies: »0.0494« statt »0.0448«.

Nächste Sitzung: Montag, 14. März 1892, 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. März 1892.

Vorsitzender: Hr. G. Kraemer.

Der Vorsitzende macht der Versammlung die Mittheilung von dem am 28. Februar erfolgten Ableben ihrer ordentlichen Mitglieder des Hrn. Prof. Dr. August Freund in Lemberg und des Hrn. Prof. Dr. Joseph Lerch in Prag.

Die Anwesenden erheben sich, das Andenken der Verstorbenen zu ehren, von ihren Sitzen.

Sodann begrüsst er die anwesenden ordentlichen auswärtigen Mitglieder, Prof. Dr. W. Ostwald aus Leipzig und Prof. Dr. Paul Jacobsen aus Heidelberg.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Holzach, P., Gesellschaft für chem. Industrie, Basel;
Myer, H., Irvingstr. 19,
Cornelison, R. W., Boylston Hall, } Cambridge, Mass.;
Henrich, Prof. F., Wiesbaden;
Maxwell, W., Chemiker im Departement of Agricultur, Washington, U. S. A.;
Süvern, K., Jägerplatz 15, Halle a. S.;
Sturm, J., Nassestr. 4, Bonn;
Vahlen, Dr., Strassburg i. E.;
Szymansky, Dr. St., } Karlsruhe;
Behagel, W., }
Rothenburg, von, Kiel;
Wischewiansky, S., }
Rosenstein, W., } Pharmakol. Institut, Berlin;
Bachrach, G., }
Michaelis, J., Zürich;

Friedlaender, F., Unter den Linden 2,
Deutsch, Dr. A., Blumeshof 15, W.,
Menne, E., Marienstr. 31 II, NW.,
Bossi, Arnoldo, Basel. } Berlin;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Laves, Dr. E., Physiol.-Institut, Strassburg i. E. (durch H. Thierfelder und Hoppe-Seyler);

Walther, Dr. Georg, Physiol.-Inst., Dorotheenstr. 35, Berlin (durch A. Kossel und F. Mylius);

Hanriot, Dr. M., 4 Rue Monsieur le Prince,
Boissieu, M. P. de, 3 Rue Las Cazes, } Paris (durch F. Tiemann und M. Bouveault);

Steck, Karl,
Ziegler, Fritz,
Riedel, Sebastian,
Bertram, Paul,
Eidam, Max,
Hosaeus, Hans,
Labes, Ernst,
Schläpfer, Jaques,
Scholl, Franz, } Chem. Lab., Jena (durch J. Knorr und K. König);

Heubach, Dr. phil. Hans, Blumenstrasse 8, Graudenz
Raumer, Dr. Eduard v.,
Späth, Dr. Eduard, } Erlangen (durch A. Hilger und O. Fischer);

Jödicke, Dr. F., Biebrich a. Rh. (durch J. Wolff und Ziegler);

Essner, Port Verdus, Pyrénées Orientales, Paullie (durch E. Noelting und Grandmougin);

Bachofen, Friedrich, Polytechnikum, Zürich (durch G. Lunge und K. Heumann);

Cambrier, Paul de, Hottingen-Zürich (durch R. Scholl und Fr. Feist);

Pope, William Jackson, SW. Harlisniere Road 43, London (durch S. Stanley Kipping und Gerald T. Moody);

Griebsch, Dr., SW. Alexandrinenstr. 25, Berlin (durch S. Gabriel und P. Blank);

Cuneo, Dr. Gerolamo, Genua (durch J. Guareschi und P. Giacosa).

Der Vorsitzende: G. Kraemer. Der Schriftführer: A. Pinner.

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von C. Heil. Bd. VI. Lfrg. 5. (Schwefelsäuren.) Braunschweig 1892.
396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 48. Lfrg. (Quecksilber-Säuren.)
564. Losanitsch, S. M. Chemische Technologie. Dritter Abschnitt: Glas, Keramik, Kalk, Cement, Gyps. Belgrad 1892.

Der Vorsitzende: G. Kraemer. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

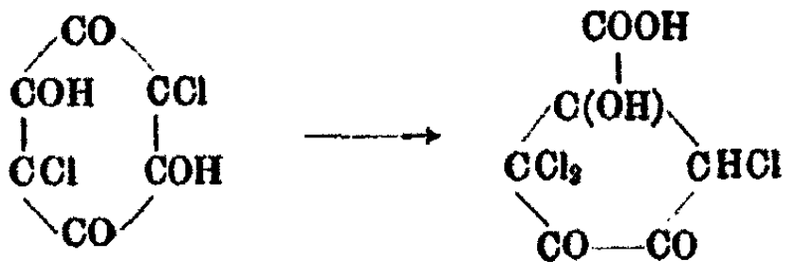
124. A. Hantzsch: Ueber die Spaltungsproducte der Anilsäuren.

(Eingegangen am 29. Februar).

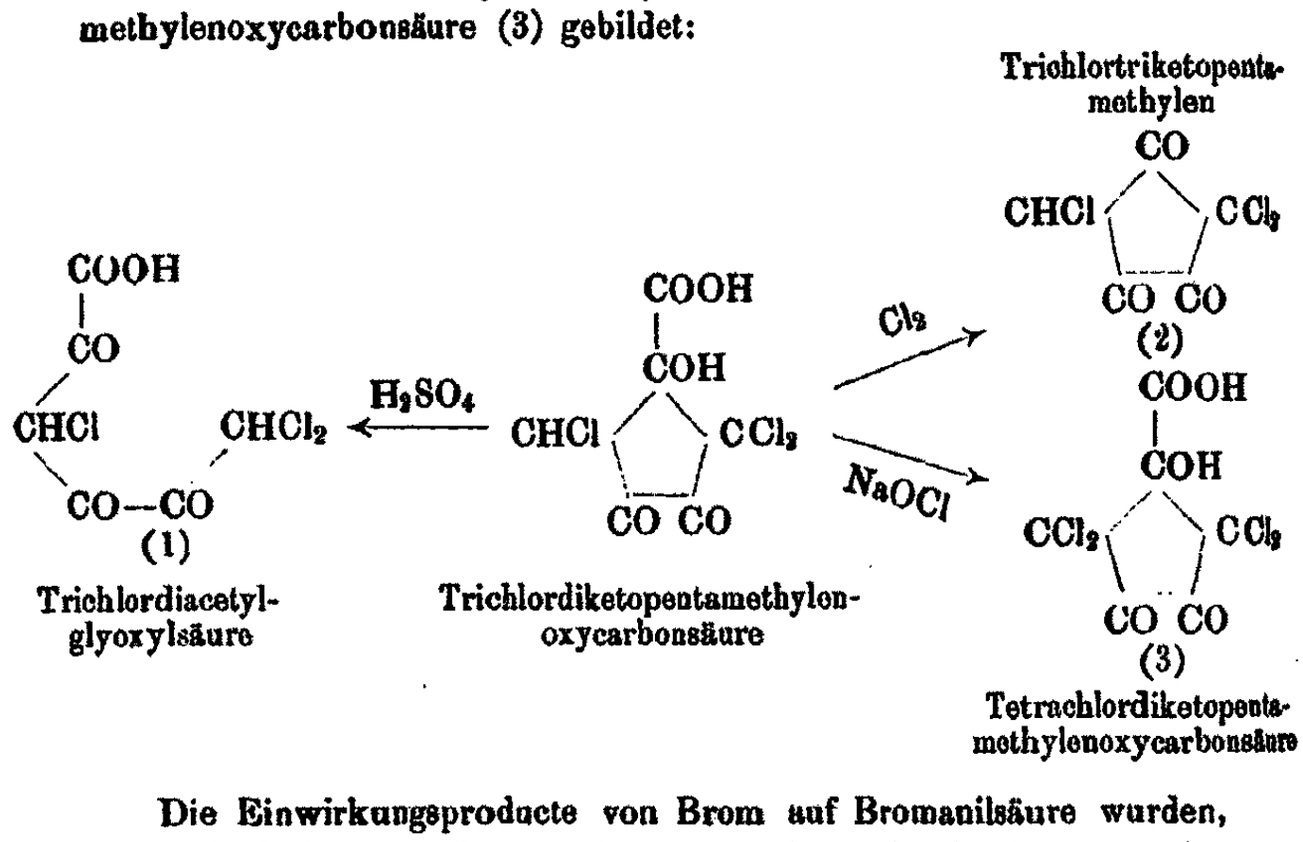
Zufolge zweier in diesen Berichten [1]) erschienener Mittheilungen entsteht durch Einwirkung von Chlor, bez. unterchloriger Säure auf Chloranilsäure und von Brom auf Bromanilsäure eine Reihe von Substanzen, welche als halogenisirte Ketone bezw. Carbonsäuren des Pentamethylens anzusehen sind. Gegen die von mir begründete Auffassung einiger dieser Körper bezw. der Processe, nach welchen sie sich bilden, hat sich vor einiger Zeit J. U. Nef. [2]) gewandt, indem er auf Grund seiner Beobachtungen zugleich auch an der Richtigkeit einiger von mir ausgeführter und ziemlich eingehend beschriebener Versuche zweifeln zu müssen glaubt. Ich habe daher Hrn. H. Landolt veranlasst, die Spaltungsproducte der Chloranilsäure durch Chlor und die der Bromanilsäure durch Brom bezüglich der streitigen Punkte nochmals genau zu untersuchen. Hierdurch ist einmal, wie Hr. Landolt in der folgenden Abhandlung selbst mittheilen wird, eine bisher noch vorhandene Lücke durch Isolirung der primären Einwirkungsproducte der Halogene auf die Anilsäuren ausgefüllt, sodann aber auch die Auffassung von mir gegenüber den Einwänden von Nef in allem Wesentlichen bestätigt worden. Um diese streitigen Punkte zu erledigen, was in diesen Zeilen geschehen soll, muss vorher der bisherige Stand der Frage kurz gekennzeichnet werden.

[1]) Diese Berichte XXI, 2421 und XXII, 2841.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 42, 161 ff.

Nach meinen Beobachtungen entsteht aus Chloranilsäure durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung, also von unterchlorigsaurem Salz, direct Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure.



wobei sich allerdings die interessanteste Phase, d. i. das bei der Umwandlung des sechsgliedrigen Kohlenstoffringes in den fünfgliedrigen gebildete Zwischenproduct der Beobachtung entzog. Aus der entstandenen ringförmigen Oxysäure wurde sodann einerseits durch Schwefelsäure die ihr isomere offene Trichlordiacetylglyoxylsäure (1) erhalten, und andererseits durch weitere Chlorirung, je nachdem dieselbe in saurer oder alkalischer Lösung vor sich geht, entweder Trichlortriketopentamethylen (2), oder Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (3) gebildet:



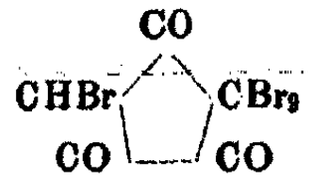
Die Einwirkungsproducte von Brom auf Bromanilsäure wurden, weil schwieriger zu fassen, damals weniger eingehend untersucht. Es entstand hiebei in erster Linie ein als »Bromanilsäurebromid« angesehenes und bezeichnetes Product; dasselbe konnte zwar nicht rein dargestellt werden, wurde aber in seinen Eigenschaften genau definirt und beschrieben [1]).

Seine grosse Unbeständigkeit, besonders seine Neigung, sich sehr leicht wieder in Bromanilsäure zurückzuverwandeln, sind damals

[1]) Diese Berichte XXI, 2439.

schon betont worden. Durch reducirende Mittel konnte es quantitativ wieder in Bromanilsäure zurückverwandelt werden, doch ging diese Eigenschaft merkwürdiger Weise verloren, sobald die Lösung mit Alkali versetzt, und dann wieder neutral oder sauer gemacht worden war; was für ein Product hierbei entstand, wurde damals nicht weiter untersucht. Jedenfalls gelang es nicht, aus Bromanilsäure und Brom auf ähnliche Weise wie die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, die ihr analoge Tribromoxycarbonsäure zu erhalten; es resultirte als Endproduct nur

Tribromtriketopentamethylen,

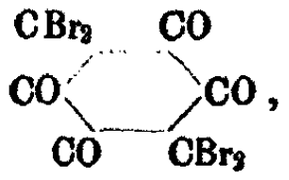


Wie bereits früher hervorgehoben, ergänzen sich die aus der Bromanilsäure durch Brom und die aus der Chloranilsäure durch Chlor erhaltenen Producte wechselseitig.

Das sogen. »Bromanilsäurebromid« ist das primäre Einwirkungsproduct, weil es noch in Bromanilsäure übergeführt werden kann, also den Sechsring noch enthält; ein Repräsentant der zweiten Phase ist nur in der Chlorreihe bekannt, nämlich die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure; die tertiären Umwandlungsproducte sind die Tribalogentriketopentamethylene, welche sowohl von der Chlor- wie von der Bromanilsäure aus dargestellt werden können.

Die Einwürfe von Nef gründen sich nun hauptsächlich auf folgende, von ihm aufgefundene Reactionen:

Aus bromanilsaurem Silber und Brom unter Ausschluss von Wasser entsteht Tetrabromtetraketohexamethylen,



welches durch Wasser in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Tribromtriketopentamethylen gespalten wird:

$$C_6Br_4O_4 + H_2O = HBr + CO_2 + C_5HBr_3O_3.$$

Nef nimmt danach an (Seite 180), dass die Tetrahalogentetraketohexamethylene überhaupt aus Anilsäuren und Halogenen stets, also auch in wässeriger Lösung als primäre Producte auftreten; weiter glaubt er, auch auf Grund später folgender Beobachtungen, dass die von mir als Tri- bez. Tetrachlor-Diketopentamethylenoxycarbonsäure angesehenen Verbindungen eine ganz andere Constitution besitzen; end-

lich erklärt er auch das von mir in erster Phase erhaltene »Bromanilsäurebromid« für ein Gemenge von Bromanilsäure mit Tribromtriketopentamethylen.

Um diese letztere Behauptung zuerst zu widerlegen, so ist dieselbe gar nicht anders zu erklären, als dass Nef meine Abhandlung nur ganz oberflächlich gelesen, und seine hierauf bezüglichen Versuche nur ungenau wiederholt haben kann; denn obgleich die Formel des primär aus Bromanilsäure mit Brom erhaltenen Productes der leichten Zersetzlichkeit wegen noch nicht festgestellt worden war, so wird es in der betreffenden Abhandlung[1]) doch durch sein Verhalten sehr gut charakterisirt. Es ist daselbst (Seite 2039) bemerkt, dass man beim Versetzen von bromanilsaurem Salz mit titrirtem Bromwasser in dünnen Schichten ganz deutlich erkennen kann, dass fast gleichzeitig mit dem Zusatz des letzten Tropfens Bromwasser die vorher rothe Lösung eine hellbraune Farbe annimmt«, und es wird fortgefahren:

»Diese Flüssigkeit ist ungemein leicht wieder in Bromanilsäure rückzuverwandeln; durch vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfit färbt sie sich wieder intensiv roth, und scheidet bei genügender Concentration die grösste Menge des ursprünglichen Alkalisalzes wieder ab.«

Das durch Ausäthern und Verdampfen des Extractes erhaltene farblose Product liess sich durch seine Schwerlöslichkeit in Chloroform von der Bromanilsäure trennen, war auch in Wasser sehr löslich und nur deshalb, sowie wegen der leichten Zurückwandlung in Bromanilsäure bisher nicht analysenrein erhalten worden. Es besass aber die sehr charakteristische Eigenschaft, durch Alkalien in tief eingreifender Weise verändert zu werden; denn es wird (S. 2440) ausdrücklich bemerkt:

»Dieselbe farblose Lösung, welche mit Leichtigkeit durch Bisulfit Bromanilsäure regenerirt, hat diese Fähigkeit verloren, sobald man nur wenig Alkali vorher hinzugegeben hat.«

Aus alledem geht also aufs Deutlichste hervor, dass aus Bromanilsäure und Brom zunächst ein farbloses Product entsteht, welches noch alle 6 Kohlenstoffatome des Benzolringes enthalten muss, dass also die Annahme Nef's[2]), das »Bromanilsäurebromid« sei wohl ein Gemenge von Bromanilsäure mit Tribromtriketopentamethylen, schon von vornherein im Widerspruche mit jenen Thatsachen steht.

Thatsächlich ist die fragliche Verbindung von Hrn. Landolt rein dargestellt und analysirt worden. Sie enthält in der That noch alle 6 Kohlenstoffatome der Bromanilsäure, und verwandelt sich durch Reduction leicht quantitativ wieder in dieselbe zurück, genau entsprechend meinen früheren Angaben. Die erwähnte Ansicht von Nef,

---

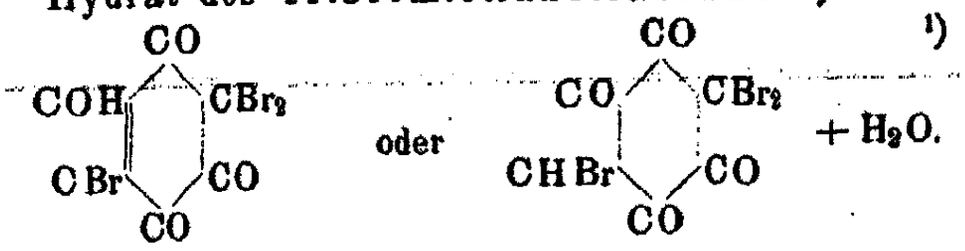
[1]) Diese Berichte XXI, 2439.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 160, 181.

dass sie ein Gemenge von Bromanilsäure und Tribromtriketopentamethylen sei, ist also damit endgiltig widerlegt.

Den Namen »Bromanilsäurebromid« welche ihr von mir wegen ihrer Bildung aus Bromanilsäure durch Bromwasser und ihrer leichten Reduction zu Bromanilsäure beigelegt wurde, verdient diese Verbindung allerdings deshalb nicht mehr, weil ihre Zusammensetzung nicht durch die Formel $C_6(OH)_2Br_2O_2 + Br_2$, sondern durch die Formel $C_6(OH)_2Br_2O_2 + HOBr$ wiedergegeben wird; sie kann also nicht als Anlagerungsproduct von Brom, sondern von unterbromiger Säure aufgefasst werden. Sie ist ein

Hydrat des Tribromtetraketohexamethylens:

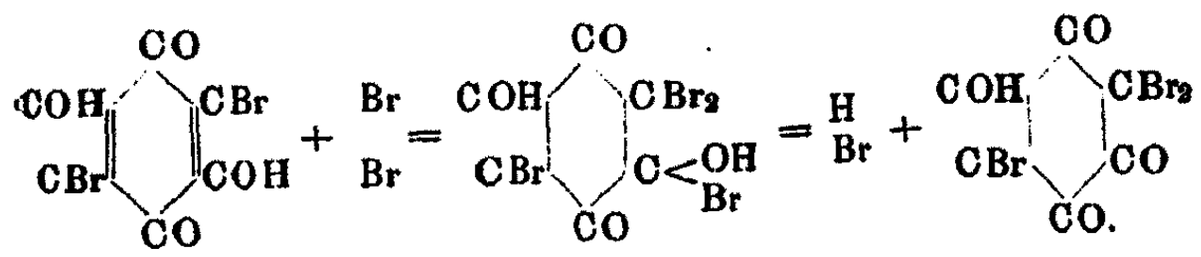


[1])

Da aber der Körper thatsächlich durch Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure entsteht, so wird jedenfalls zunächst das wirkliche Bromanilsäurebromid gebildet, und erst in diesem die Gruppe:

$$C<^{OH}_{Br} \quad \text{in} \quad C<^{OH}_{OH} \quad \text{bezw. } CO$$

verwandelt.



Bei der Chloranilsäure hat Hr. Landolt ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet; zwar nicht durch Einwirkung des freien Halogens, welches direct zum Trihalogentriketopentamethylen führt, sondern durch Anlagerung von freier unterchloriger Säure entsteht das analoge Trichlortetraketohexamethylen.

---

[1]) Diese beiden Formeln mit der Gruppe $COH = CBr$ und $CO - CHBr$ betrachte ich vorläufig als tautomer, da es nicht entschieden ist, welche dem stabilen Zustande des Moleküls entspricht.

Nur der bequemeren Formulirung und Bezeichnungsweise halber wird die letztere, die des Hexamethylenderivates, gebraucht werden. Aehnliches gilt auch für die meisten anderen aus den Anilsäuren erhaltenen Derivate mit einem Fünfring.

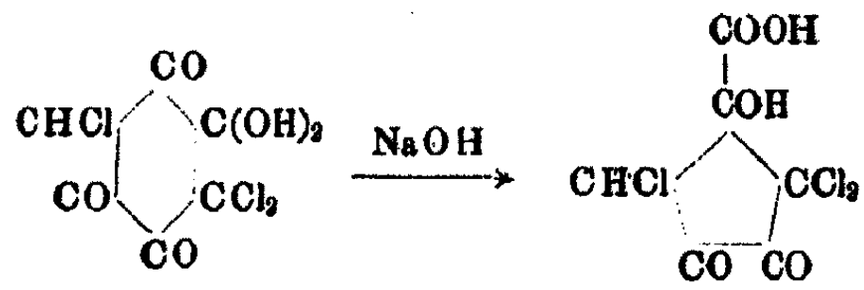
Für die Erklärung des Processes selbst besitzen diese Fragen natürlich nur eine ganz untergeordnete Bedeutung.

Damit ist also die Natur der primären Umwandlungsproducte der Chlor- und Bromanilsäure in wässeriger Lösung festgestellt worden.

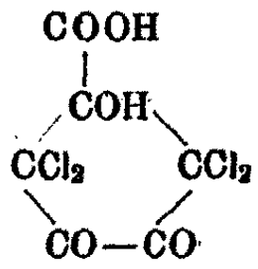
Die darauf folgende Umwandlung des Ringes mit sechs Kohlenstoffatomen vollzieht sich nunmehr bei dem Trichlorderivat [1]) analog den Zincke'schen Erklärungen unter Bildung einer Oxycarbonsäure: Der Sechsring mit der Gruppe CO—CO—CCl_2 wird unter dem Einfluss des Alkalis gesprengt, und in den Fünfring mit der Gruppe:

$$\begin{matrix} COH—COOH \\ | \\ CCl_2 \end{matrix}$$

verwandelt; denn wenn man die Lösung des Trichlortetraketohexamethylens alkalisch macht, dann wieder ansäuert und mit Aether extrahirt, so erhält man statt des Hexamethylenderivates das des Pentamethylens, die bereits bekannte Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure:



Allein wie oben bereits flüchtig berührt, wendet sich Nef [2]) auch gegen diese Auffassung der »Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure« bezw. der aus dieser durch weitere Behandlung mit unterchloriger Säure in alkalischer Lösung entstehenden chlorreicheren »Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure«,



und zwar nach seiner Meinung aus folgendem Grunde:

Das von ihm aus Chloranilsäure durch Chlor bei Ausschluss von Wasser erhaltene bereits oben erwähnte Tetrachlortetraketohexamethylen zerfällt durch Wasser in Halogenwasserstoff, Kohlensäure und Trichlortriketopentamethylen.

$$C_6Cl_4O_4 + H_2O = CO_2 + HCl + C_5HCl_3O_3$$

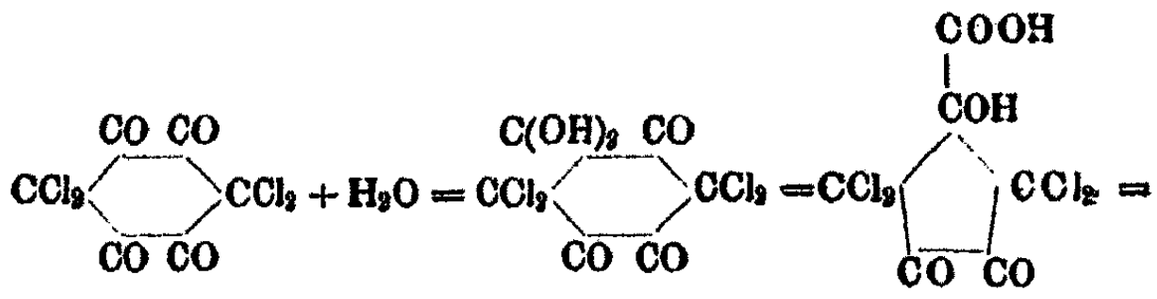
---

[1]) loc. cit. S. 182.

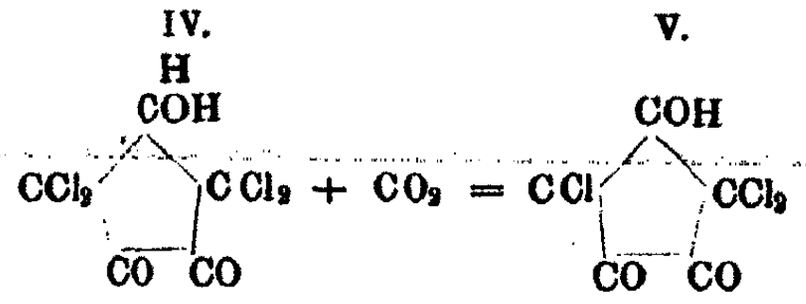
[2]) Das abweichende Verhalten des Tribromketons wird in der folgenden Mittheilung besprochen werden.

Nef formulirt diesen Vorgang folgendermaassen:

I. II. III.



IV. V.



und fährt dann fort:

»Aus der Formulirung (I) bezüglich der Entstehung der Pentamethylenderivate geht hervor, dass die Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, welche als Zwischenproduct III höchst wahrscheinlich entstehen müsste, nicht existenzfähig ist.«

»Nun beschreibt aber Hantzsch diesen Körper als ein ganz besonders beständiges Product, und ich vermuthe deshalb, dass den Substanzen, welche dieser Chemiker bei der Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Chloranilsäure erhalten hat, eine andere Constitution als die angegebene zukommt.«

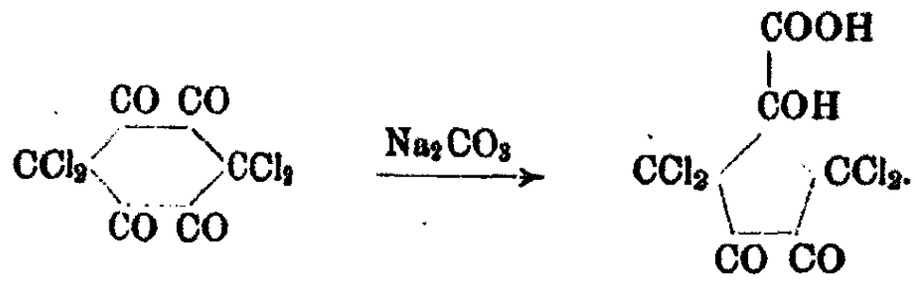
Allein diese Schlussfolgerung ist bereits sehr eigenthümlich.

Nef bedarf zu seiner Formulirung eines unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen nicht entstehenden Zwischenproductes, das auf anderem Wege bereits erhalten worden ist. Statt nun aber eher an der Richtigkeit seiner Formulirung zu zweifeln, bezweifelt er umgekehrt lieber die Existenz der wohl untersuchten Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure und damit zugleich auch die Constitution der ihr verwandten, ursprünglichen Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, welche durch die Ueberführbarkeit in Trichlortriketopentamethylen besonders gut charakterisirt ist, also alles nur, weil die erstere dieser Säuren nach seiner Formulirung, d. i. unter ganz anderen Bedingungen nicht entsteht.

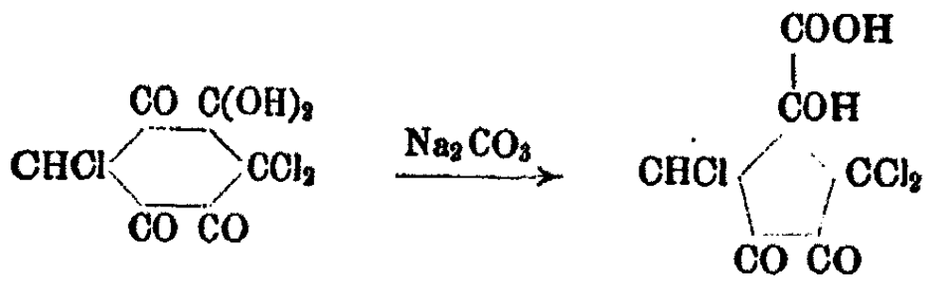
Allein davon abgesehen, fällt diese Behauptung Nef's dadurch dahin, dass gerade auch das Nef'sche Tetrachlortetraketohexamethylen unter scheinbar geringfügiger Aenderung der Versuchsbedingungen in die nach Nef nicht existenzfähige Tetrachloroxysäure übergeht.

Bestätigt wurde allerdings, dass Wasser direct zum Trichlortriketopentamethylen führt; allein da nach den bisherigen Erfahrungen die Oxycarbonsäuren mit dem Fünfring meist nur in alkalischer Lösung entstehen, während in saurer Lösung andere Producte gebildet werden, da z. B. Chloranilsäure nur durch alkalische Chlorlösung Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, durch freies Chlor aber Trichlortriketopentamethylen erzeugt, so lag es nahe anzunehmen, dass das Tetrachlortetraketohexamethylen, welches durch Wasser, d. i. bei Anwesenheit freier Säure, in Trichlortriketopentamethylen übergeht, durch alkalische Flüssigkeiten in die entsprechende Oxycarbonsäure übergeführt werde. Dem ist in der That so.

Wie Hr. Landolt fand, verwandelt sich Tetrachlortetraketohexamethylen beim Lösen in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung in Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,

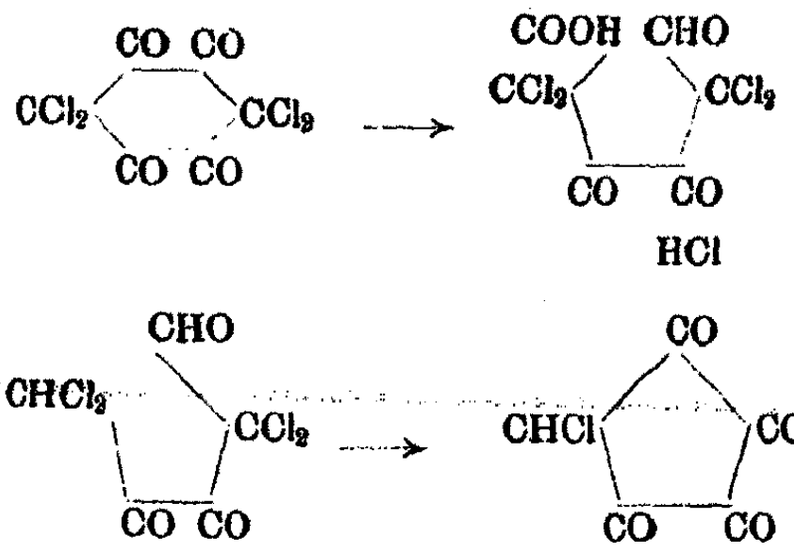


Dadurch ist der zweite hauptsächlichste Einwurf Nef's widerlegt, die der Säure von mir beigelegte Constitution neuerdings bestätigt worden und zugleich eine vollständige Parallele zwischen dem Verhalten dieses Tetrachlortetraketohexamethylens, und dem des Trichlortetraketohexamethylens hergestellt, welch' letzteres wie oben erwähnt, unter denselben Bedingungen sich ebenso glatt in Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure verwandelt.



Warum die an sich so beständige Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure nicht auch unter andern Bedingungen aus dem Tetrachlortetraketohexamethylen, im speciellen Fall also durch Wasser, d. i. in saurer Lösung entsteht, dies zu erklären ist nicht Zweck dieser Arbeit; wahrscheinlich dürfte die von Nef gegebene Formulirung gar nicht den wirklichen Reactionsverlauf wiedergeben. Unter allem Vorbehalt werde die Vermuthung ausgesprochen, dass sich der Ring des Tetrachlortetraketohexamethylens durch Wasser an einer andern Stelle öffne, als durch Alkali, d. h. nicht durch Spaltung der Gruppe

CCl_2—CO, sondern zwischen zwei Carbonylgruppen; alsdann würde eine offene β-Ketonsäure entstehen, aus dieser Kohlensäure abgespalten und unter Vermittlung eines Zwischenproductes das Trichlortriketopentamethylen gebildet werden.

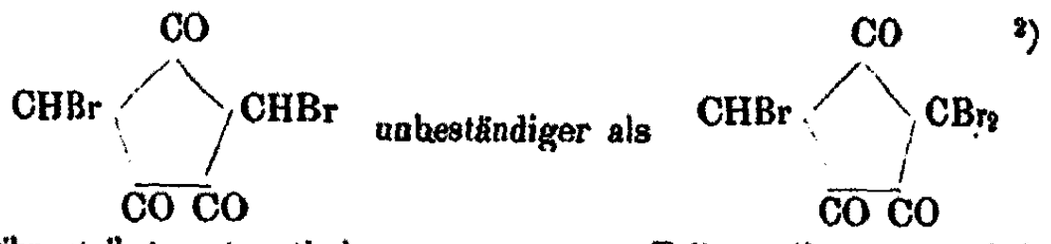


Einer allfälligen Meinung gegenüber, dass die Tetrachlorsäure wegen der Anhäufung negativer Elemente sehr unbeständig, und insbesondere weniger stabil sein müsse als die analoge Trichloroxysäure, braucht nur darauf hingewiesen zu werden, dass die ähnliche Erscheinung gerade bei Pentamethylenderivaten häufig vorkommt. So ist z. B.:



Monochlordiketopentamethylen — Trichlortriketopentamethylen [1])

und das später zu beschreibende:



Dibromtriketopentamethylen — Tribromtriketopentamethylen. [2])

Desgleichen, wenn man aus der Anwesenheit gewisser Gruppen bei verschiedenen Verbindungen auf ein durchweg gleichartiges Verhalten derselben schliessen wollte, so müsste man beispiels-

[1]) Diese Berichte XXII, 2844.
[2]) Vergl. die folgende Mittheilung.

weise erwarten, dass, da die Hexamethylenderivate mit der Gruppe CO—CCl_2—CO—CO gegen Alkalien sehr unbeständig sind, auch die entsprechenden Pentamethylenderivate sich gleich verhielten; allein dies ist nicht der Fall; so bildet z. B. das Trichlortriketopentamethylen ein gegen Wasser beständiges Ammonsalz, woraus man eben nur die auch aus räumlichen Verhältnissen zu schliessende, von Baeyer u. A. wiederholt betonte geringere Spannung des Pentamethylenringes gegenüber dem Hexamethylenring erkennt.

Die grosse Beständigkeit der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure ist also von diesen Gesichtspunkten aus als eine zwar noch nicht genügend erklärte, aber sicher vorhandene und nicht ohne Analogie dastehende Thatsache zu betrachten.

Endlich bleibt noch ein weniger wesentlicher Punkt in der Nef'schen Abhandlung zu berühren.

Nef betrachtet die von mir entdeckten, mehrfach erwähnten Substanzen

$$C_5HCl_3O_3 \text{ und } C_5HBr_3O_3$$

nicht als Triketone, sondern als Hydroxylverbindungen von der Formel



und glaubt hierdurch eine von der meinigen abweichende und richtigere Auffassung zu vertreten. Er spricht sich hierüber folgendermaassen aus:

»Da die Substanz (Tribromtriketopentamethylen) eine einbasische Säure ist, so ist sie wohl als Tribromoxydiketopentamethylen zu betrachten und nicht als Tribromtriketopentamethylen wie Hantzsch annimmt.«

Es ist hierzu nur zu bemerken, dass schon bei der ersten Beschreibung des Trichlorderivates[1]) die saure Natur desselben erkannt, und für sein Ammonsalz die Hydroxylformel zu Grunde gelegt worden ist. Ob aber die gleiche Formel auch für die freie »Säure« gilt, hat bis jetzt auch Nef nicht bewiesen, und bis dahin wird man eben die beiden tautomeren Formen nebeneinander bestehen lassen müssen. Wenn aber auch, besonders in Rücksicht auf die Versuche von Zincke die Hydroxylformel bereits jetzt als wahrscheinlicher hingestellt werden kann, so ist doch jedenfalls die von Nef angenommene Bezeichnung der Körper als Trihalogenoxydiketopentamethylene in sofern incorrect,

[1]) Diese Berichte XXI, 2435.

als sie alsdann keine Derivate des Pentamethylens, C_5H_{10} mehr sind, sondern sich von einem Kohlenwasserstoff C_5H_8 ableiten, welchen Zincke als R—Penten bezeichnet.

Bei dem eigenthümlichen chemischen Verhalten dieser (wie auch anderer) Spaltungsproducte der Benzolreihe wurden einige der aus Chlor- bez. Bromanilsäure erhaltenen Verbindungen nebst verwandten Subetanzen auch auf ihr elektrisches Leitvermögen untersucht, und dadurch ihre Basicität bez. die Stärke ihrer sauren Natur bestimmt. Begonnen wurde mit der Chloranilsäure selbst, welcher des Interesses wegen die Nitranilsäure angefügt wurde. Die Bezeichnungen sind diejenigen Ostwald's:

Chloranilsäure, $C_6Cl_2O_2(OH)_2$.

v	μ	μ	Mittel
256	425.7	426.5	426.1
512	473.9	475.6	474.6
1024	533.2	535.7	534.5
2048	606.1	608.9	607.5

Ausserordentlich starke, zweibasische Säure, den starken Mineralsäuren an die Seite zu stellen. Die Dissociation erstreckt sich bereits von Anfang an auf beide Säure-Wasserstoffatome; die Constante kann nicht berechnet werden. Die Menge der gelösten Säure musste durch Abwägen bestimmt werden, da sich ihre Lösungen wegen der intensiv rothen Farbe nicht titriren lassen.

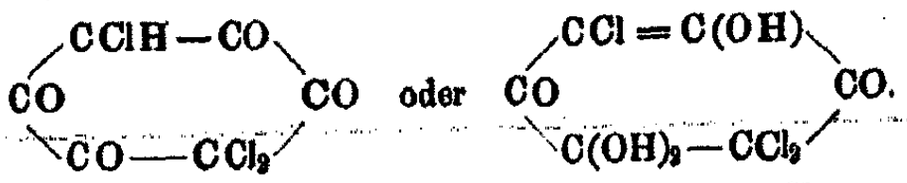
Nitranilsäure, $C_6(NO_2)_2O_2(OH)_2$,

wurde theils von Hrn. Nietzki freundlichst zur Verfügung gestellt (I), theils selbst bereitet (II). Die Säure lässt sich mit Natron und Phenolphthaleïn gut titriren. Nur verschwindet die Röthung wegen der grossen Zersetzlichkeit der Säure in wässriger Lösung zu Oxalsäure und Blausäure bereits nach einigen Secunden immer wieder. Diese letztere Beobachtung hat wohl zu der »Berichte XXIII, 2841« ausgesprochenen Meinung geführt, dass die Nitranilsäure nicht scharf titrirt werden könne.

I.		II.	
v	μ	v	μ
31.8	638.3	31.6	634.1
63.4	656.5	63.2	653.4
127.1	675.4	126.4	674.6
254.2	694.1	252.8	693.1
508.4	711.5	505.6	712.2
1017.0	724.1	1011.0	725.3

Entsprechend dem Vorhandensein zweier Nitrogruppen an Stelle zweier Chloratome ist Nitranilsäure noch viel stärker, als Chloranilsäure, und der Schwefelsäure direct vergleichbar. Die stark saure Natur der Anilsäuren ist um so bemerkenswerther, als nicht Carboxylwasserstoff, sondern Phenolwasserstoff abdissociirt. Die betreffenden beiden Wasserstoffatome sind aber von lauter stark negativen Elementen umgeben, während an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff völlig fehlt. Ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich als einbasische Säure die Pikrinsäure.

Hydrat des Trichlortetraketohexamethylens,



Bei der grossen Zersetzlichkeit dieses primären Umwandlungsproductes der Chloranilsäure durch unterchlorige Säure konnte dasselbe nie in der für Leitfähigkeitsbestimmungen wünschbaren Reinheit erhalten werden.

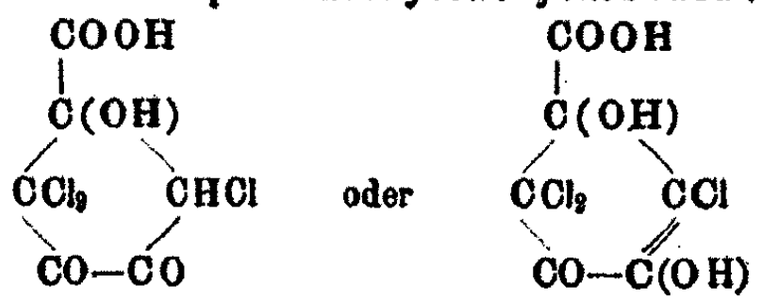
$\mu\,\infty = 355$

v	μ_1	μ_2	μ_3	Mittel	100 K
64	318.0	314.3	318.6	317.0	11.7
128	331.7	330.0	329.8	330.5	9.8
256	343.1	341.3	340.0	341.8	9.8
512	352.5	348.9	346.7	349.4	—
1024	361.5	359.7	357.1	359.4	—

Die Constante k kann nicht genau berechnet werden, da die Werthe für μ dem Werthe für $\mu\,\infty$ zu nahe liegen.

Das Additionsproduct von Chloranilsäure und unterchloriger Säure ist bedeutend schwächer als Chloranilsäure. Anfangs verhält es sich als eine zwar sehr starke, aber einbasische Säure; erst bei Verdünnungen von etwa 1000 L. steigt die Leitfähigkeit über den Grenzwerth der einbasischen Säuren hinaus, macht sich also die Bibasicität geltend. Die zweite der obigen Constitutionsformeln bringt diese Thatsache gut zur Anschauung, indem danach das eigentlich saure Wasserstoffatom wie in der Chloranilsäure der Gruppe $C(OH)\!<\!\begin{matrix}CCl\\CO\end{matrix}$, und das später abdissociirende dem schwächer sauren Complexe $C(OH)_2\!<\!\begin{matrix}CO\\CCl_2\end{matrix}$ zugehört. Hinsichtlich des Leitvermögens könnte das Trichlortetraketohexamethylen etwa mit der Oxalsäure verglichen werden.

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,



Diese dem eben behandelten Keton isomere Säure ist ebenfalls zu Folge der Titration nie ganz rein zu erhalten, sondern von kleinen Mengen einer Säure mit niedrigem Moleculargewicht begleitet; wahrscheinlich von Salzsäure; denn in der That wird, durch Silbernitrat nachweisbar, aus der Oxysäure durch Alkali, aber auch schon langsam durch Wasser, stets etwas Chlorwasserstoff gebildet. Diese Erscheinung zeigte sich an Präparaten verschiedener Darstellung, ebenso auch die zum Theil mit dieser Zersetzung zusammenhängende starke Abnahme der Constanten mit der Verdünnung

v	μ_1	μ_2	m	100 k
32	260.0	256.8	258.4	6.09
64	289.6	287.7	288.6	5.52
128	313.8	311.1	312.4	5.02
256	332.3	327.8	330.0	4.79
512	344.8	343.7	344.2	
1024	354.6	352.2	353.4	

Die Titration ergab ihre Monobasicität. Die Säure ist also eine sehr starke, bei 1000 Litern nahezu völlig dissociirte Monocarbonsäure

sogen. Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,

$$C_6H_2Cl_4O_5 + H_2O = C_6H_4Cl_4O_6.$$

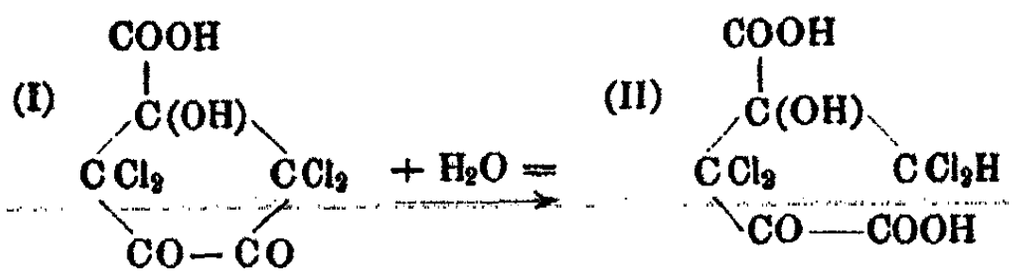
Nur als Hydrat bekannt, und bereits zufolge der Analyse ihrer Salze[1]) zweibasisch, erwies sie sich auch durch Titration und Leitfähigkeit unzweideutig als starke, zweibasische Säure, deren Moleküle selbst bei mässigen Verdünnungen bereits das zweite Wasserstoffatom theilweise abgespalten haben:

v	μ_1	μ_2	Mittel
23.3	388.4	388.4	388.4
66.6	425.6	425.6	425.6
132.2	470.9	470.9	470.9
266.4	522.3	522.3	522.3
532.8	575.8	578.0	576.9
1065.6	627.1	630.3	628.7

[1]) Diese Berichte XXII, 2841.

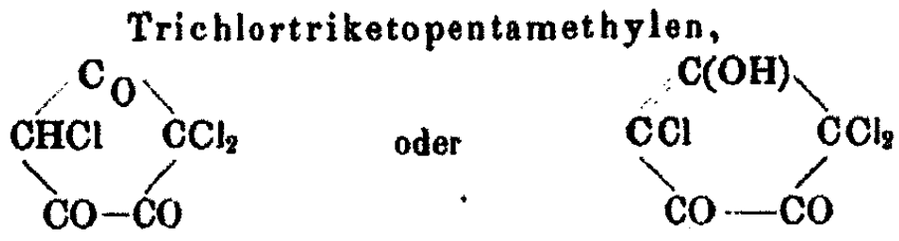
Der ausgesprochen zweibasische Charakter dieser Säure ist für ihre Constitution von Bedeutung.

Dadurch wird nämlich bestätigt, was ich bereits früher für wahrscheinlich erachtet habe, dass dieses »Hydrat der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure« in Wirklichkeit gar nicht mehr den Fünfring enthält, sondern eine durch hydrolytische Spaltung desselben an seiner empfindlichsten Stelle hervorgegangene offene Dicarbonsäure der Formel II darstellt:



Bemerkenswerth ist diese Erscheinung auch deshalb, weil sie zeigt, wie aus einem Benzolderivat nicht nur ein normales Hexanderivat, sondern unter Umständen sogar ein Fettkörper mit verzweigter Kohlenstoffkette hervorgehen kann.

Trichlortriketopentamethylen,



Auch die trocken abgewogene Substanz ergab beim Titriren schon anfangs einen erheblichen höheren Titer; derselbe vergrösserte sich beim Stehen der wässrigen Lösung, entsprechend einer auch nachweisbaren und mit der Zeit fortschreitenden Zersetzung, bezw. Abspaltung von Salzsäure. So z. B. ergab ein und dieselbe Menge von 0.5455 g abgewogenen Triketons, direct titrirt, schon bei der ersten Titration einen Säuretiter, welcher 0.5738 g Triketon entsprechen würde; dieselbe Lösung nach kürzerem Stehen einen Titer entsprechend 0.5773 g und nach sehr langem Stehen gar einen solchen von 0.6358 g. Bei der Unmöglichkeit, reine Substanz darzustellen, machen die gefundenen Zahlen natürlich keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit; die Zahlen unter μ_2 beziehen sich auf eine etwas länger gestandene Lösung und sind daher etwas grösser als die directen unter μ_1.

v	μ_1	μ_2
31.2	320.1	327.1
62.4	328.8	336.6
124.8	333.6	342.0
249.6	340.9	346.8
499.2	347.4	351.2
998.4	351.1	357.8

Tribromtriketopentamethylen.



Verhielt sich völlig wie das vorher beschriebene Chlorderivat.

v	μ_1	μ_2
30.4	324.1	325.0
60.8	331.9	331.7
121.6	336.7	336.6
243.2	342.1	342.8
486.4	346.5	345.9
972.8	349.7	349.5

Trotz der geringen Genauigkeit der Leitfähigkeitszahlen zeigt sich deutlich, dass beide Substanzen äusserst starke einbasische Säuren sind, welche bereits in ziemlich concentrirter Lösung dem Grenzwerth der Dissociation so nahe sind, dass die Dissociationsconstante nicht berechnet werden kann.

Sie stehen an Stärke nur wenig hinter den Halogenwasserstoffsäuren zurück; die Natur des Halogens hat auch hier keinen merklichen Einfluss auf ihre Stärke. Man könnte versucht sein, zu glauben, dass diese Triketone wenigstens in wässriger Lösung, ähnlich der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, echte, durch Aufspaltung des Fünfringes entstandene Carbonsäuren darstellten (COOH . CBrH . CO . CO . $CHBr_2$), wenn nicht die Existenz eines festen Ammonsalzes von der Formel $C_5Br_3O_3(NH_4)$ diese Möglichkeit ausschlösse.

Die Messungen bezw. Berechnungen der Leitfähigkeit dieser Säuren hat Hr. Dr. C. Barth ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Zürich, im Februar 1892.

125. Hans Landolt (junior): Ueber die Einwirkung der Halogene auf Chloranilsäure und Bromanilsäure.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Das Verhalten der Chlor- und Bromanilsäure gegen Halogene ist durch meine z. Th. bereits erwähnte Untersuchung und unter Berücksichtigung der früheren Arbeiten von A. Hantzsch und J. U. Nef nunmehr in allen einzelnen Phasen klargelegt worden.

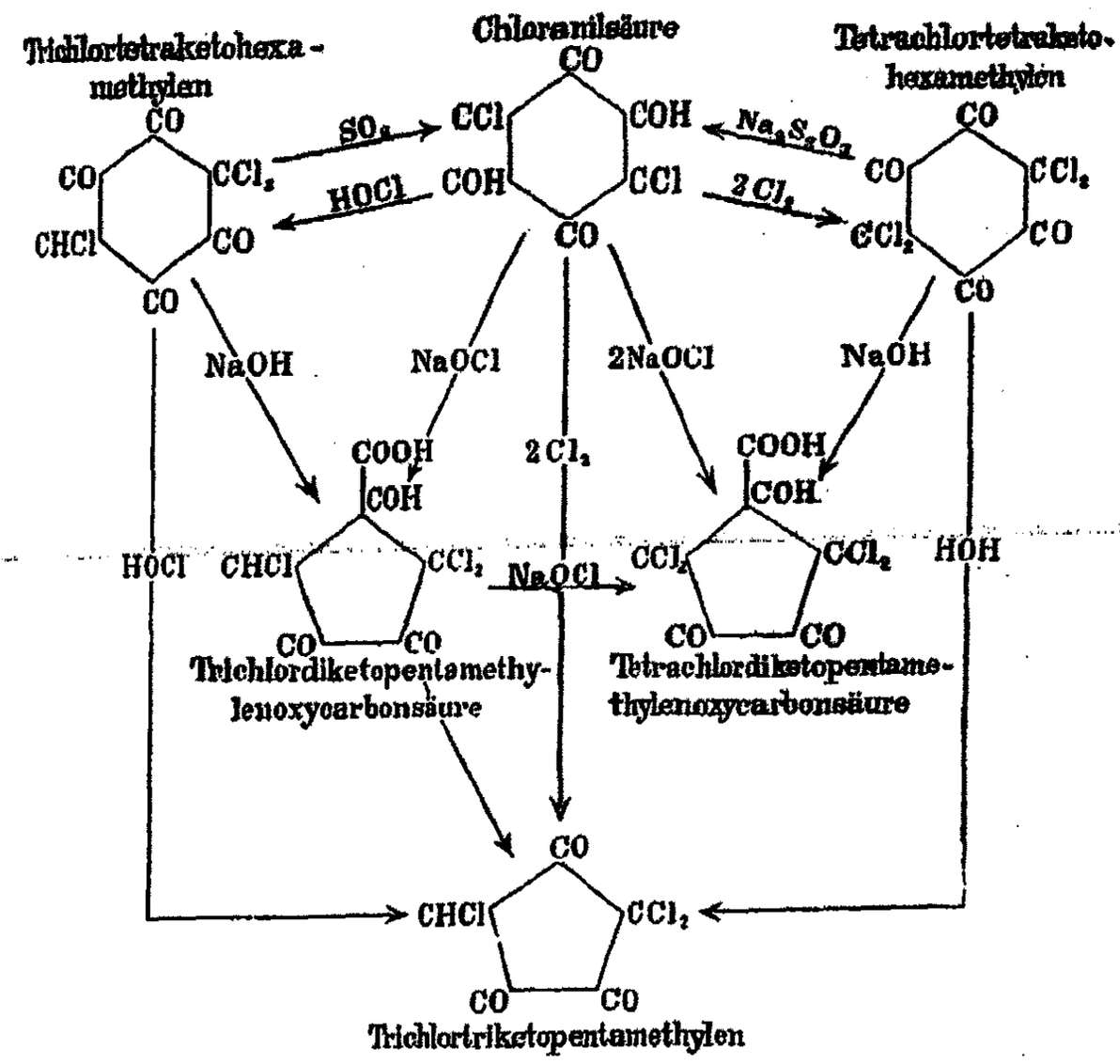
Da diese Processe ziemlich verwickelt erscheinen und da die Spaltung dieser Benzolderivate durch geringe Aenderung der Einwirkungsbedingungen verschieden verläuft, so soll die Reaction der Halogene auf die Anilsäuren zuerst in kürzester Zusammenfassung vorgeführt werden:

A. Verhalten der Chloranilsäure gegen Chlor.

Chloranilsäure geht in Form ihres Silbersalzes durch Chlor bei Ausschluss von Wasser über in Tetrachlortetraketohexamethylen (Nef), durch wässerige unterchlorige Säure in Trichlortetraketohexamethylen (Landolt); das Tetrachlorketon liefert durch Alkali Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (Landolt), das Trichlorketon durch Alkali Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (Landolt); daher bildet sich diese letztere auch direct aus Chloranilsäure und 1 Molekül unterchlorigsaures Natron (A. Hantzsch), erstere aus Chloranilsäure und 2 Molekülen unterchlorigsaures Natron (A. Hantzsch). Ebenso geht die Trichlorsäure durch unterchlorigsaures Salz in Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, durch Chlor aber in Trichlortriketopentamethylen über (A. Hantzsch), und letzteres entsteht auch direct aus Chloranilsäure durch Chlor in wässeriger Lösung (Landolt).

Die nachstehende Tabelle auf Seite 843 giebt diese Umwandlungen wieder und fügt hinzu, wie die Ketone des Hexamethylens wieder zu Chloranilsäure reducirt werden können.

Dieselbe zeigt mit grösster Regelmässigkeit, dass die primären Umwandlungsproducte, die Hexamethylenderivate, nur bei Ausschluss von Alkali entstehen, dass umgekehrt aus diesen die secundären Producte, die Oxycarbonsäuren des Pentamethylens nur bei Anwesenheit von Alkali erzeugt werden, während sie sich in saurer Lösung auffallender Weise nie bilden, sondern unter Abspaltung von Kohlendioxyd das tertiäre Endproduct, Trichlortetraketopentamethylen erzeugen.



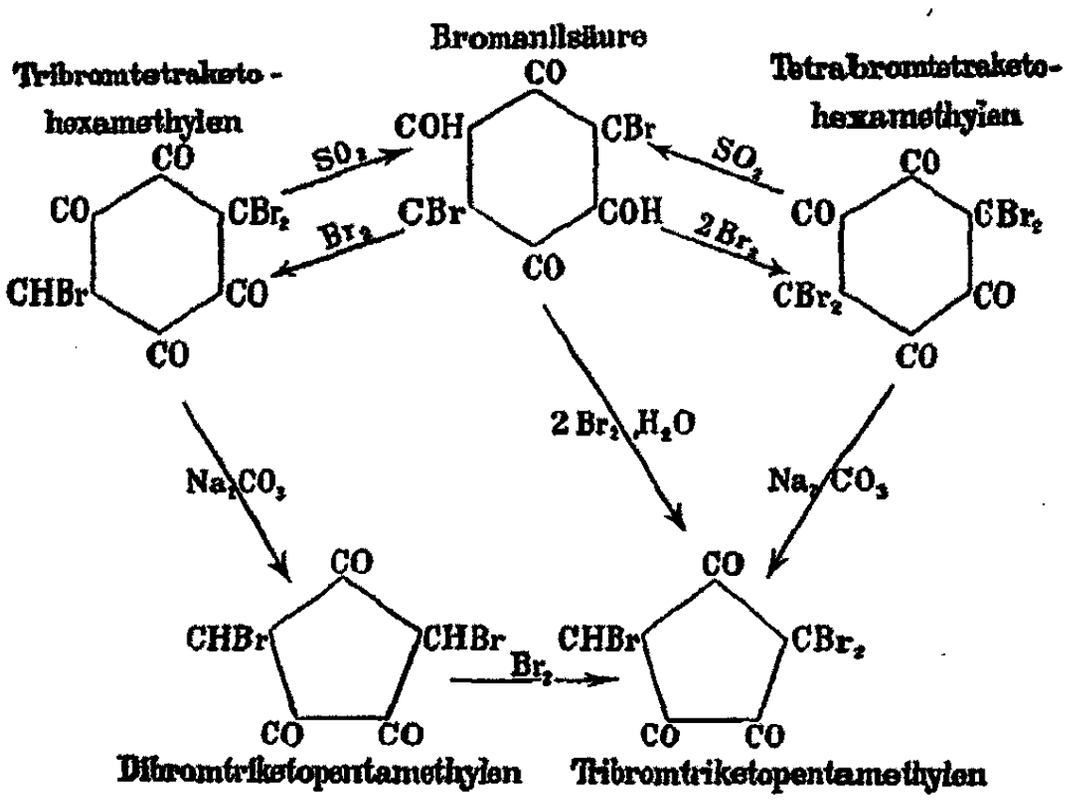
B. Das Verhalten der Bromanilsäure gegen Brom ist etwas abweichend.

Durch meine Beobachtungen wird bestätigt und ergänzt, was A. Hantzsch und auch Zincke bei anderen ähnlichen Bromverbindungen fand, nämlich dass dieselben gegenüber den entsprechenden Chlorverbindungen weit zersetzlicher sind, und dass vor allem die bromirten Oxycarbonsäuren des Pentamethylens nicht beständig sind, sondern sofort in CO_2,HBr und bromirte Ketone desselben Fünfringes zerfallen.

Wo man also aus Bromanilsäure Tetrabromdiketopentamethylenoxycarbonsäure, analog der Verbindung aus Chloranilsäure, erwarten sollte, erhielt man stets Tribromtriketopentamethylen und ebenso statt der Tribromdiketopentamethylenoxycarbonsäure ein in der chlorhaltigen Reihe nicht bekanntes Product, das Dibromtriketopentamethylen:

in welch' letzterem die symmetrische Stellung der zwei Bromatome durch Spaltung in Oxalsäure und symmetrisches Dibromtetrachloraceton, $CBrCl_2-CO-CBrCl_2$, nachgewiesen werden konnte.

Aus Bromanilsäure (Silbersalz) und Brom entsteht also bei Ausschluss von Wasser Tetrabromtetraketohexamethylen (Nef), bei Anwesenheit von Wasser zuerst Tribromtetraketohexamethylen (Landolt), beide als die Analoga der entsprechenden Chlorverbindungen. Aus dem Tetrabromtetraketon entsteht sodann aber stets direct Tribromtriketopentamethylen (Landolt) und aus dem Tribromtetraketon das bisher noch nicht bekannte Dibromtriketopentamethylen (Landolt), (neben CO_2 und HBr); endlich bildet sich Tribromtriketopentamethylen, wie zu erwarten war, auch direct aus Bromanilsäure und Brom (Hantzsch), sowie aus Dibromtriketopentamethylen durch die erforderliche Menge Bromwasser (Landolt). Folgendes Schema soll dies verdeutlichen:

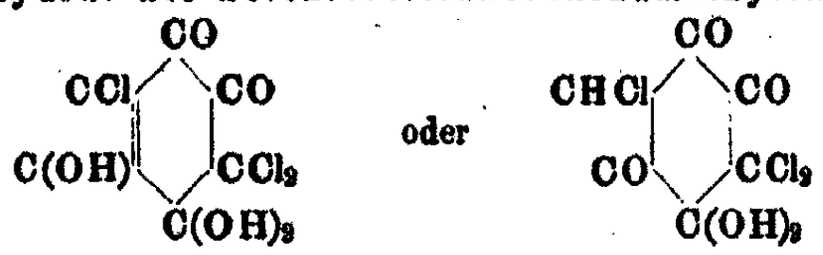


Experimenteller Theil.

I. Spaltungsproducte der Chloranilsäure.

Da diese chlorhaltige Reihe ganz vollständig bekannt ist, so soll sie zuerst angeführt werden, trotzdem die Versuche ursprünglich mit den bromhaltigen Substanzen, bezw. mit der Darstellung des sog. Bromanilsäurebromides begonnen wurden.

Hydrat des Trichlortetraketohexamethylens:



Dieses primäre Product, aus Chloranilsäure durch Anlagerung von unterchloriger Säure hervorgegangen, entsteht nur bei Abwesenheit sowohl von freiem Alkali als auch von freiem Chlor, also aus Chloranilsäure mit freier unterchloriger Säure.

Chloranilsäure wird mit einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure, dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Suspension von Quecksilberoxyd, bis zur Gelbfärbung der Lösung versetzt, und zwar langsam und unter stetem Schütteln der gekühlten Chloranilsäurelösung. Hierbei kann man auch, wie bei der entsprechenden Bromverbindung ausführlicher besprochen werden wird, das saure Natronsalz der Chloranilsäure mit Vortheil verwenden. Stets wird indess etwas mehr als ein Molekül unterchloriger Säure auf ein Molekül Chloranilsäure verbraucht, was auf eine zwar geringe, aber doch nachweisbare Oxydation des Trichlortetraketohexamethylens zu Trichlortriketopentamethylen zurückzuführen ist.

Die wässerige Lösung, welche charakteristisch gelbgrün gefärbt ist, wird ausgeäthert, der ätherische Extract mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und im Vacuum verdunstet. Die zurückbleibende gelbe, undeutlich krystallinische Masse wird durch Waschen mit etwas Benzol von einer gelben Verunreinigung befreit, und beim Umkrystallisiren aus Aether-Benzol vollständig rein in weissen Krystallwarzen ausgeschieden.

Trichlortetraketohexamethylen löst sich leicht mit gelbgrüner Farbe in Aether, Alkohol, sowie besonders leicht in Wasser, und kann aus allen drei Lösungsmitteln durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur unverändert erhalten werden. Bei 158° schmilzt es unter Zersetzung und theilweiser Rückbildung von Chloranilsäure, kann aber durch vorsichtiges Erhitzen theilweise unverändert sublimirt werden. Gegen Lakmus reagirt es stark sauer.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_6H_3Cl_3O_5$
C	27.74	—	27.54 pCt.
H	1.51	—	1.15 »
Cl	—	40.54	40.72 »

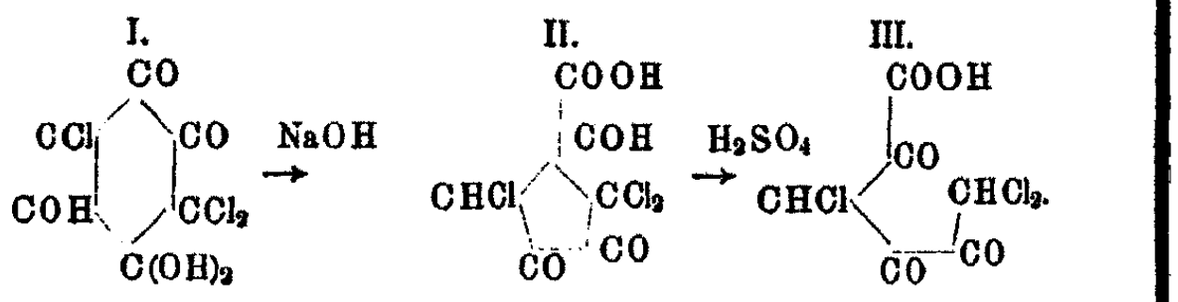
Es ist nicht möglich, das vielleicht als Krystallwasser vorhandene Wassermolekül durch Erwärmen auszutreiben, denn eine abgewogene Menge der Substanz verlor bei 100° nur sehr wenig, bis auf 106° erhitzt aber sehr rapid an Gewicht. Der Verlust betrug

13 pCt. (Theorie 6.9 pCt.), war aber, wie nachfolgende Analyse zeigt, nicht auf Wasserabgabe, sondern auf beginnende Verflüchtigung zurückzuführen; denn die Zusammensetzung hatte sich nicht wesentlich verändert:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3Cl_3O_5$	für $C_6HCl_3O_4$
C	27.10	27.53	29.6 pCt.
H	1.52	1.15	0.4 »

Das Wasser ist somit, wie oben bereits geschehen, in die Formel aufzunehmen.

Mit diesem Triketon sind nunmehr drei isomere Körper bekannt, welche aus Chloranilsäure in folgender Reihenfolge hervorgehen: primär entsteht Trichlortetraketohexamethylen-Hydrat (I), aus diesem durch Alkali Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (II), und aus letzterer durch concentrirte Schwefelsäure Trichlordiacetylglyoxylsäure (III).

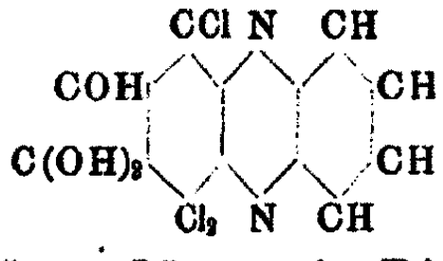


Reduction des Trichlortetraketohexamethylens zu Chloranilsäure. Durch Reduction geht das farblose Triketon, obwohl etwas schwierig, in Chloranilsäure zurück; nämlich nicht durch schweflige Säure in der Kälte, oder gar freiwillig, wie das entsprechende Bromanilsäurederivat, sondern nur durch Erwärmen mit schwefliger Säure unter Zusatz von etwas Alkali, oder noch besser durch Natriumthiosulfat.

Es färbt sich dabei die anfänglich grüngelbe Lösung des Trichlorderivates intensiv roth, und scheidet in concentrirten Lösungen den grössten Theil der regenerirten Chloranilsäure wieder aus.

Dadurch wird bewiesen, dass in diesem Product noch alle sechs Kohlenstoffatome der Chloranilsäure in directer ringförmiger Verbindung vorhanden sind.

Azin des Trichlortetraketohexamethylens,



Auch aus verdünnten Lösungen des Trichlorketons fällt beim Zusammenbringen mit salzsaurem *o*-Phenylendiamin ein schöner,

metallisch glänzender, oranger Niederschlag, der sich an der Luft ohne merkliche Zersetzung rasch roth färbt, und scharf bei 117° schmilzt.

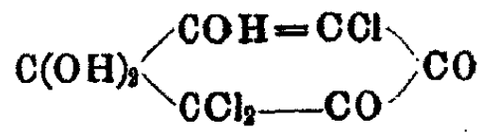
	Gefunden					Berechnet für $C_6H_3Cl_3O_3N_2C_6H_4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	43.02	—	—	—	—	43.18 pCt.
H	2.26	—	—	—	—	2.10 »
Cl	—	31.42	32.04	—	—	31.93 »
N	—	—	—	8.66	8.47	8.40 »

Da das Azin, wie das Ketonchlorid selbst, noch ein Molekül Wasser enthält, so wurde auch hier der Versuch gemacht, dasselbe durch Erhitzen auszutreiben, doch ebenfalls ohne positives Resultat. Beim Erhitzen auf 60° überstieg die Gewichtsabnahme die theoretische schon bedeutend, und der darauf analysirte Körper hatte seine Zusammensetzung nicht wesentlich verändert.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3Cl_3O_3N_2C_6H_4$,	für $C_6HCl_3O_2N_2C_6H_4$
C	43.47	43.18	45.06 pCt.
H	1.89	2.10	1.58 »

Es ist danach auch dieses Molekül Wasser in die Formel des Azins aufzunehmen.

Ein Diazin lässt sich nicht erhalten, was vielleicht darauf hindeutet, dass das vorliegende »Tetraketon« doch vielleicht eher als das tautomere

Trichlortriketooxy-R-Hexen, 

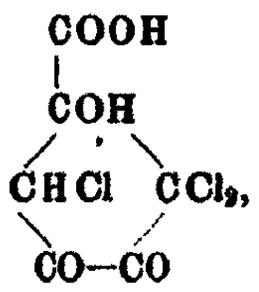
aufzufassen sein könnte.

Leider erhält man mit Phenylhydrazin nur eine schlecht aussehende, ungenügende Fällung, so dass die Zahl der vorhandenen Ketonsauerstoffe nicht bestimmt werden konnte.

Ein Versuch, das Trichlortetraketohexamethylen durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in eine offene Säure umzuwandeln, wie dies durch analoge Behandlung der isomeren Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure gelingt, hatte keinen Erfolg, da sich die Substanz auch bei starkem Erwärmen in der Säure nicht löst.

Einwirkung von Alkalien auf Trichlortetraketohexamethylen. Das Ketonchlorid wurde in concentrirte Natriumcarbonatlösung unter Kühlung eingetragen, nach einigem Stehen der Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether mehrmals extrahirt Beim Verdunsten des Auszuges hinterblieb ein weisser krystallinischer Körper. Er charakterisirte sich durch seinen Schmelzpunkt von 170°, wie durch alle übrigen Eigenschaften, besonders auch durch die

Neigung mit Aether zu krystallisiren, als Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure:



Dass diese, wie bisher nur vermuthet, aus ätherischer Lösung mit Aether krystallisirt, wurde dadurch bestätigt, dass aus einer wässerigen Lösung der so erhaltenen trocknen Substanz durch Erwärmen der Aether ausgetrieben und entzündet werden konnte.

Die Oxycarbonsäure ist in gleicher Weise, wenn auch weniger glatt, aus dem Ketonchlorid durch verdünnte Natronlauge oder Ammoniak zu erhalten.

Während, wie erwähnt, Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure nach A. Hantzsch durch unterchlorige Säure in alkalischer Lösung, also durch Natriumhypochlorit zur Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure chlorirt wird, so entsteht bei Abwesenheit von Alkali, also durch Einwirkung von freier unterchloriger Säure auf Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, Trichlortriketopentamethylen.

Die wässerige Lösung der Oxycarbonsäure wurde mit 1 Molekül unterchloriger Säure versetzt, ausgeäthert, der Auszug getrocknet und verdunstet. Man erhielt so einen gelben, schwer zum Erstarren zu bringenden Syrup, der mit alkoholischem Ammoniak unter Kühlung versetzt, ein gut krystallisirendes Salz ergab, das sich durch den Schmelzpunkt 207° und sonstige Eigenschaften als das Ammoniaksalz des Trichlortriketopentamethylens erwies.

Wie zu erwarten, entsteht Trichlortriketopentamethylen auch auf ganz dieselbe Weise aus Trichlortetraketohexamethylen in wässeriger Lösung durch 1 Molekül unterchlorige Säure bei gewöhnlicher Temperatur, ja in kleinen Mengen, wie schon früher angedeutet, bereits bei Einwirkung von 1 Molekül unterchloriger Säure auf Chloranilsäure; denn der geringe Mehrverbrauch an unterchloriger Säure bei Entfärbung einer bestimmten Menge Chloranilsäure ist nachgewiesenermaassen auf die Bildung dieses Triketons zurückzuführen.

Endlich fand schon A. Hantzsch, dass wässerige Chloranilsäure durch Chlorwasser erst entfärbt wird, wenn zwei Moleküle Chlor zugesetzt sind, und dass auch hier vorwiegend das Trichlortriketopentamethylen entsteht.

Durch Wiederholung des Versuches wurde diese Beobachtung bestätigt; der Verbrauch an Chlorwasser entsprach fast genau 2 Molekülen, und es resultirte das leicht zerfliessende Triketon, mit seinem charakteristischen Ammoniaksalz vom Schmp. 207°.

Trichlortriketopentamethylen wird also bei Ausschluss von Alkali stets als Endproduct aus Chloranilsäure durch Chlor oder unterchlorige Säure gebildet.

Das Hydrazon aus Trichlortriketopentamethylen bezw. die Fällung, welche das Trichlorketon mit Phenylhydrazin giebt, wurde schon früher von A. Hantzsch flüchtig untersucht. Durch eine Stickstoffbestimmung wurde der Eintritt dreier Hydrazinreste dargethan, und daher das Product als Trihydrazon aufgefasst, was heute insofern nicht mehr zwingend ist, als nach neueren Beobachtungen[1]) auch Phenole (z. B. Phloroglucin) mit Phenylhydrazin Salze, theilweise auch unter Wasseraustritt Hydrazide geben.

Durch nochmalige Untersuchung dieses Productes sollte zugleich entschieden werden, ob das vorliegende Keton $C_5HCl_3O_3$ ein wahres Triketon mit der Gruppe $CHCl-CO$ oder vielmehr ein Oxydiketon mit der Gruppe $CCl=COH$ ist, eine Frage, die freilich auch so nicht beantwortet werden konnte. Denn das Product enthielt allerdings drei Hydrazinreste, war aber unter gleichzeitigem Austritt von Chlorwasserstoff gebildet, also gar nicht ein normales Hydrazon des unveränderten Ketons.

Ausserdem war dasselbe so empfindlich, und so wenig zu reinigen, dass überhaupt keine genügend stimmenden Analysenzahlen erhalten wurden.

Die concentrirte wässerige Lösung des Trichlorketons, mit der doppelten theoretischen Menge von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, schied erst nach längerem Stehen in verschlossenem Gefässe einen braunen flockigen Körper ab, der mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen, und darauf getrocknet, direct zur Analyse verwendet werden musste.

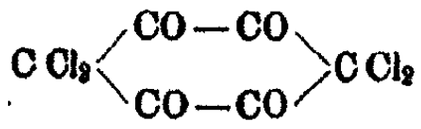
	Gefunden	Berechnet für $C_5H_2Cl_2(N_2HC_6H_5)_3 + 2H_2O$
C	57.30	56.90 pCt.
H	4.98	4.54 »
Cl	15.20	14.60 »

Das Hydrazon scheint nach einiger Zeit noch mehr Chlorwasserstoff abzuspalten, wenigstens ergab eine spätere Chlorbestimmung derselben Substanz nur noch 11.0 pCt. Chlor.

---

[1]) Segewetz, diese Berichte XXIV, Ref. 903.

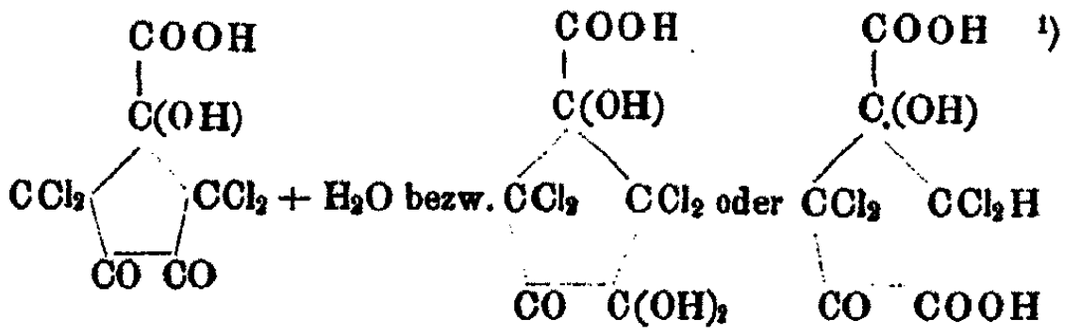
Umwandlung des Tetrachlortetraketohexamethylens durch Alkalien in Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure.

Tetrachlortetraketohexamethylen 

wurde nach Nef durch Einwirkung von trockenem Chlor auf in Schwefelkohlenstoff suspendirtes chloranilsaures Silber dargestellt. Anfänglich wurde, wie vorgeschrieben, nur so lange Chlor eingeleitet, bis ungefähr zwei Drittel des Silbersalzes umgewandelt waren, — was beiläufig schwer zu entscheiden ist. — Die Reaction verlief ohne Schwierigkeiten, doch musste, wie auch Nef angiebt, sorgfältig jede Feuchtigkeit ferngehalten, und sowohl Chlor als auch Schwefelkohlenstoff mit Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Allein wie alsdann vorauszusehen war, hat es keinen Zweck, nach Nef blos zwei Drittel des Silbersalzes zu chloriren; man soll im Gegentheil unbesorgt Chlor einleiten, bis alles Silbersalz zersetzt ist, wodurch die Ausbeute entsprechend verbessert wird. Das Tetrachlortetraketohexamethylen wurde in genügender Menge in charakteristischen gelblichen Krystallnadeln und Prismen erhalten, die gegen 60° unscharf schmolzen, und wie Nef angiebt, sich mit Wasser sehr leicht unter Kohlensäureentwicklung zu Salzsäure und Trichlortriketopentamethylen zersetzten.

Wird aber das frisch bereitete Tetrachlortetraketon in concentrirte gekühlte Sodalösung eingetragen, so löst es sich, ohne Salzsäure abzuspalten, und, zum Unterschiede von der durch eine Verunreinigung stark gelb gefärbten wässerigen Lösung zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf, die, angesäuert, und mehrmals ausgeäthert, einen weissen, in prächtigen Nadeln krystallisirenden Körper ergiebt; derselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether und Wasser, krystallisirt aus heisser Salpetersäure unverändert aus, und schmilzt bei 217°. Durch alle diese Eigenschaften erwies er sich als das Hydrat der

Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,



Auch das aus ihr dargestellte Ammonsalz zeigte den angegebenen Schmelzpunkt von 145°. Um jeden Zweifel auszuschliessen, wurde

---

[1]) Siehe die vorangehende Abhandlung.

die Säure auch nach A. Hantzsch direct aus Chloranilsäure durch 2 Moleküle Natriumhypochlorit dargestellt, und beide Substanzen vollkommen identisch befunden.

Die gleiche Spaltung des Tetraketons gelang auch mit verdünnter Natronlauge, weniger gut dagegen mit Ammoniak, welch' letzteres erhebliche Mengen von Chlorwasserstoff bildete.

II. Spaltungsproducte der Bromanilsäure.

Wie bereits erwähnt, sind die bromhaltigen Spaltungsproducte der Bromanilsäure viel empfindlicher, als die Chloranilsäurederivate; ihre Darstellung und Reinigung ist daher erheblich schwieriger.

Die zu allen Versuchen verwandte Bromanilsäure wurde nach der Methode von Graebe und Wellner[1]) aus rohem *p*-Phenylendiamin dargestellt; sie muss vollkommen rein sein.

Das primäre Bromproduct der Bromanilsäure entsteht, in Abweichung vom Verhalten der Chloranilsäure, wie A. Hantzsch bereits fand, durch Einwirkung von Bromwasser auf Bromanilsäure. Es ist also nicht nothwendig, unterbromige Säure anzuwenden.

Von diesem, damals »Bromanilsäurebromid« genannten, aber nicht rein dargestellten, sehr zersetzlichen Product war bisher Folgendes bekannt[2]).

»Wenn man zu einer Lösung von Bromanilsäure so lange Bromwasser hinzusetzt, bis die Farbe der Lösung eben von roth in grünlichgelb übergeht, so entsteht eine Substanz, die der Bromanilsäure noch sehr nahe steht, und durch gelinde Reduction äusserst leicht wieder in dieselbe rückführbar ist, aber diese Fähigkeit durch Berührung mit Alkali verloren hat. Durch Ausäthern wurde ein immer mit etwas Bromanilsäure verunreinigtes Product erhalten; durch Aufnehmen mit Chloroform, in welchem sich die Bromanilsäure nicht löst, und nachheriges Verdunsten der Lösung wurden ursprünglich farblose, aber leicht sich röthende Prismen vom Schmp. 184—186° gewonnen.«

Bei Wiederholung dieser Versuche zeigte sich zunächst, dass die geringe Löslichkeit der Bromanilsäure in Wasser wegen der anzuwendenden grossen Flüssigkeitsmengen das Extrahiren sehr erschwert, besonders da die entstandene Substanz in Wasser viel leichter löslich ist als in Aether. In ätherischer Lösung zu bromiren, ist wegen der dabei entstehenden Bromirungsproducte des Aethers ebenfalls nicht zulässig. Am vortheilhaftesten geht man aus von dem bisher noch nicht beschriebenen

saures Natronsalz der Bromanilsäure $C_6Br_2NaHO_4$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 263, 31.

[2]) Diese Berichte XXI 2438.

Wenn man gleiche Moleküle Bromanilsäure und bromanilsaures Natron in Wasser löst, so bildet sich eine dunkelviolette Lösung dieses leicht löslichen Doppelsalzes, das in wohlausgebildeten diamantglänzenden, beinahe schwarzen Prismen mit fünf Molekülen Wasser krystallisirt und an der Luft allmählich zu einem rothbraunen Pulver verwittert.

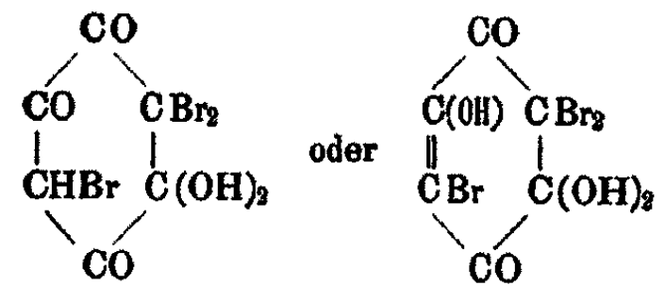
	Gefunden	Ber. für $C_6NaHBr_2O_4 + 5aq$
Na	7.19	7.19 pCt.
H_2O	22.02	22.15 »

Zur Bromirung der Bromanilsäure braucht indess das saure Natronsalz nicht isolirt zu werden; die zur Bildung desselben erforderlichen Mengen Bromanilsäure und bromanilsaures Natron werden in möglichst wenig Wasser gelöst, und durch die gekühlte Flüssigkeit bis zur Gelbfärbung Bromdämpfe durchgesaugt.

Die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung wird dann mit Aether mehrmals ausgezogen, der Extrakt mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und im Vacuum verdampft.

Es wird so in guter Ausbeute eine immer etwas bräunlich gefärbte, feste Masse erhalten, die sich leicht in Wasser, Aether und Chloroform löst, aber bei Versuchen, sie aus einem dieser Lösungsmittel umzukrystallisiren, stets theilweise zersetzt wird. Nach vielen erfolglosen Versuchen zur Reinigung des Körpers gelang es schliesslich, ihn durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus einem Gemenge von wasserfreiem Aether mit Benzol in völlig weissen Krystallwarzen zu erhalten. Diese nunmehr reine Substanz ist das

Hydrat des Tribromtetraketohexamethylens



	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_6H_3Br_3O_5$
C	18.91	18.88	18.50	—	—	18.24 pCt.
H	1.08	1.07	1.24	—	—	0.77 »
Br	—	—	—	61.19	61.20	60.76 »

Diese Substanz besitzt im Wesentlichen alle Eigenschaften des »Bromanilsäurebromides« von A. Hantzsch. Durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, und durch die gelbgrüne Färbung der wässerigen Lösung unterscheidet sie sich scharf von der Bromanilsäure. Sie geht durch schwächste Reductionsmittel, am besten durch wässerige

schweflige Säure, wieder quantitativ in dieselbe über, — eine Eigenschaft die sie ebenso deutlich gegenüber dem ihr äusserlich nicht unähnlichen Tribromtriketopentamethylen als Derivat des C_6-Ringes charakterisirt.

In reinem Zustande und in trockner Atmosphäre ist das Tribromtetraketohexamethylen beliebig lange haltbar; unrein, oder bei längerem Stehen an feuchter Luft röthet es sich indess bald und giebt ebenfalls reichliche Mengen von Bromanilsäure, desgleichen beim gelinden Erwärmen der Substanz für sich, wobei sie sich schon unter 100° zersetzt, oder in wässeriger Lösung. Diese freiwillige Rückbildung von Bromanilsäure wurde von A. Hantzsch als eine einfache Abspaltung von Brom aus dem hypothetischen Bromanilsäurebromid und zugleich als Hinweis dafür betrachtet, dass hier ein Bromadditionsproduct der Bromanilsäure vorliege. Eine genauere Untersuchung mit dem reinen Tribromtetraketohexamethylen zeigte indessen, dass sich hier eine eigenthümliche Wechselreaction vollzieht, indem sich die eine Hälfte des Körpers reducirt, die andere oxydirt; Tribromtetraketohexamethylen zerfällt nämlich in gleiche Theile Tribromtriketopentamethylen und Bromanilsäure wie folgt:

$$2\,C_6H_3Br_3O_5 = C_6(OH)_2Br_2O_2 + C_5HBr_3O_3 + CO_2 + HBr + H_2O.$$

Ein Versuch, die gebildete Bromanilsäure durch längeres Stehenlassen einer wässerigen Lösung des Tribromtriketons quantitativ zu bestimmen, ergab etwas zu wenig Bromanilsäure, vielleicht weil der Prozess doch nicht ganz glatt verläuft. Immerhin wurde auch das daneben gebildete Tribromtriketopentamethylen isolirt und durch sein Ammonsalz vom Schmp. 184° sicher nachgewiesen.

Dadurch lässt es sich auch zum Theil erklären, dass Nef nach Wiederholung des Versuches von Hantzsch das erhaltene Product für ein Gemenge von Tribromtriketopentamethylen und Bromanilsäure gehalten hat, denn der beschriebene Prozess vollzieht sich auch ziemlich leicht, wenn der Aetherextract der mit Brom behandelten Bromanilsäure nicht vollständig getrocknet wird, so dass beim Eindunsten desselben leicht ein Gemenge dieser beiden Körper entsteht.

Der Vollständigkeit halber sollen hier die verschiedenen Versuche folgen, welche vor der Feststellung der Formel des Tribromtetraketohexamethylens zur Ermittlung seiner Zusammensetzung und der Umstände seiner Entstehung ausgeführt wurden.

Die Bromirung der Bromanilsäure zu Tribromtetraketohexamethylen ist keine sehr glatte Reaction; dies zeigte sich durch

Bestimmung der zur Entfärbung von Bromanilsäure verbrauchten Menge Brom.

Eine abgewogene Menge reiner Bromanilsäure wurde in Wasser gelöst, und von dieser Lösung ein bestimmter Bruchtheil mit Brom-

wasser von bekanntem Gehalte bis zur Entfärbung versetzt. Wiederholte, von einander unabhängige Bestimmungen, die zum Theil auch mit bromanilsaurem Natron ausgeführt wurden, ergaben, dass statt der zu erwartenden 2 Atome Brom rund 3 Atome verbraucht werden, jedenfalls, indem ein Drittel des Tribromtetraketohexamethylens sogleich weiter zu Tribromtriketopentamethylen oxydirt wird. Dagegen verläuft der umgekehrte Prozess,

die Reduction des Tribromtetraketohexamethylen zu Bromanilsäure

durch schweflige Säure ganz glatt; dies ergab sich erstens durch die

quantitative Bestimmung des hierbei abgespaltenen Bromwasserstoffes

nach der Gleichung:

$$C_6H_3Br_3O_5 + H_2O + SO_2 = C_6H_2Br_2O_4 + HBr + H_2SO_4.$$

Eine abgewogene Menge Tribromtetraketohexamethylen wurde in Wasser gelöst und mit überschüssiger schwefliger Säure versetzt, darauf stark angesäuert, mit Silbernitrat der Bromwasserstoff herausgefällt und bestimmt.

Nach obiger Gleichung:

	Berechnet	Gefunden
HBr	20.5	20.7 pCt.

Dasselbe Resultat ergab sich zweitens durch

Bestimmung der bei obiger Reduction verbrauchten schwefligen Säure.

Eine gewogene Menge Tribromtetraketohexamethylen wurde mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefligsäurelösung einige Zeit in verschlossener Flasche stehen gelassen und darauf die überschüssige Schwefligsäure mit Jod und Stärke zurücktitrirt.

Die erhaltenen Resultate sind gegenüber der Theorie deshalb ein wenig zu hoch, weil selbst in den angewandten verdünnten Lösungen die Bromanilsäure langsam zu Hydrobromanilsäure reducirt wird. Ein Parallelversuch bestätigte dies.

Nach obiger Gleichung:

	Berechnet	Verbraucht
SO_2	16.2	16.6 pCt.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass sich Tribromtetraketohexamethylen glatt zu Bromanilsäure reduciren lässt.

Azin aus Tribromtetraketohexamethylen.

Salzsaures *o*-Phenylendiamin, mit Natriumacetat versetzt, wurde in wässeriger Lösung zu einer concentrirten Lösung des Tribromides

gegeben, worauf rasch und in ziemlicher Menge ein rothbrauner Körper niederfiel; derselbe war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien, liess sich nicht reinigen und musste daher nach gutem Waschen und Trocknen direct zur Analyse verwendet werden.

Danach liegt allerdings nicht ein einfaches Monazin des Tribromids vor; die Analyse weist vielmehr darauf hin, dass der leicht reducirbare Bromkörper bei dieser Reaction ein Atom Brom verloren und wahrscheinlich als Bromwasserstoff abgespalten hat.

	Gefunden				Berechnet für $C_6OHBr_2ON_2C_6H_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	39.13	—	—	—	39.03 pCt.
H	2.29	—	—	—	1.36 »
Br	—	42.99	—	—	43.36 »
N	—	—	8.22	8.11	7.60 »

Da das Trichlorketon aus Chloranilsäure, wie bereits besprochen, das normale Monazin in glatter Reaction liefert, so wurde das abnorme Azin der Bromreihe nicht näher untersucht, um so mehr, als die Constitution des Tribromides auch ohnedem sicher genug bestimmt ist.

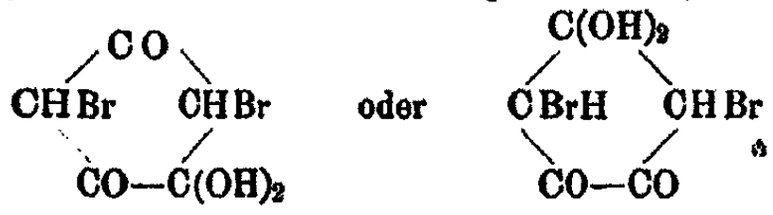
Hydrazon aus Tribromtetraketohexamethylen.

Die mit essigsaurem Phenylhydrazin allmählich entstehende, amorphe, braunrothe Fällung, welche sich ebenfalls nicht reinigen liess, war zufolge häufiger Analysen bei jeder neuen Darstellung etwas anders zusammengesetzt. Immerhin zeigt sich auch hier deutlich, dass, wie bei der Bildung des vorher besprochenen Azins, ein Atom Brom abgespalten und drei Phenylhydrazinreste eingetreten waren. Die durchschnittlichen Werthe aus den einzelnen, im Maximum um mehrere Procente abweichenden Analysen deuten auf einen Körper von der Formel:

$$C_6OBr_2(N_2HC_6H_5)_3 + 2H_2O.$$

Gefunden im Mittel		Berechnet
C	46.9	47.7 pCt.
H	3.9	3.8 »
Br	25.6	26.5 »
N	13.6	13.9 »

Hydrat des Dibromtriketopentamethylens.



Wie schon A. Hantzsch beobachtet hat, verliert die durch Brom entfärbte Lösung der Bromanilsäure die Fähigkeit, zu Bromanilsäure reducirt zu werden, sobald man Alkali hinzugefügt hat.

Tribromtetraketohexamethylen wird in Soda gelöst, dann unter Kühlung mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung scheidet beim Verdunsten eine fast weisse Krystallmasse ab, die meist nur durch etwas Bromanilsäure verunreinigt ist und durch fractionirte Krystallisation aus Aether-Ligroïn leicht rein erhalten wird.

Durch analoge Behandlung des Tribromtetraketohexamethylens mit verdünnter Natronlauge und mit Ammoniak entsteht derselbe Körper; ebenso, was am bequemsten ist, direct aus Bromanilsäure, indem durch Entfärbung mit Bromwasser erst das Tribromtetraketon erzeugt, dieses direct in der Lösung durch Soda zersetzt, und das Dibromtriketopentamethylen nach obiger Vorschrift isolirt wird. Bei allen diesen Prozessen wird indess immer etwas Bromanilsäure zurückgebildet und zwar in einer mit der Concentration der Lösungen wachsenden Menge.

Dibromtriketopentamethylenhydrat krystallisirt nur aus Aether in schönen Prismen, die stets ein halbes Molekül Krystalläther enthalten.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_5Br_2H_4O_4 + {}^1/_2(C_2H_5)_2O$
C	25.4	25.9	—	—	25.8 pCt.
H	3.0	2.9	—	—	2.8 »
Br	—	—	49.9	49.3	49.2 »

Dieser Krystalläther konnte leicht qualitativ nachgewiesen werden, indem er beim Lösen der Substanz in wenig Wasser abgeschieden wird und beim Erhitzen entweicht. Quantitativ konnte er zwar nicht direct bestimmt werden, da sich das Keton schon beim Erwärmen auf 60° verändert, wohl aber indirect auf Grund folgenden Verhaltens: Lässt man den krystallisirten Körper kurze Zeit an der Luft liegen, so wird er sofort klebrig und zerfliesst alsbald unter Verlust des Aethers zu einem farblosen Oele, das auch bei längerem Aufbewahren im Exsiccator nicht wieder erstarrt, wohl aber durch Zufügen von Aether von Neuem zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Danach wurde eine gewogene Menge des Dibromkörpers längere Zeit an der Luft stehen gelassen und darauf über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Der Gewichtsverlust war als Krystalläther zu berechnen.

Gefunden	Ber. für ½ Mol. $(C_2H_5)_2O$
11.7	11.4 pCt.

Auch aus der Lösung der krystallisirten Substanz in sehr wenig Wasser, Alkohol und andern üblichen Lösungsmitteln erhielt man sie stets nur als dicken farblosen Syrup, der nicht zum Erstarren zu bringen war.

Dibromtriketopentamethylen reagirt und verhält sich zwar auch als Säure, spaltet aber in wässeriger und noch mehr in alkalischer Lösung so leicht Bromwasserstoff ab, dass es weder scharf titrirt werden konnte, noch reine Salze lieferte.

Das Baryumsalz ist braun, lackartig und enthielt entsprechend der Titration etwas mehr Baryum, als dem einbasischen Salze entspricht. Dibromtriketopentamethylen giebt beim Eindunsten mit Ammoniak ein ganz undeutlich krystallinisches, eher firnissähnliches Ammonsalz, ferner erzeugt es Fällungen mit Silber, Blei, Kobalt und Nickelsalzen, aber mit *o*-Diaminen und mit Phenylhydrazin nur in concentrirten Lösungen schlecht aussehende Niederschläge.

Die

Einwirkung von Chlor auf Dibromtriketopentamethylen

lieferte den Nachweis, dass die Bromatome in diesem Dibromtriketon symmetrisch vertheilt sind. Während aber die Spaltung des Ketons durch Brom in Perbromaceton und Oxalsäure sehr glatt verläuft, vollzieht sie sich in demselben Sinne durch Chlor in Tetrachlordibromaceton überaus schwierig, wohl deshalb, weil Chlor die Substanz zum grössten Theil völlig oxydirt. Versuche, die Spaltung durch Einleiten von Chlor in Wasser- oder Eisessiglösung, in der Kälte oder in der Wärme zu bewirken, hatten keinen Erfolg; ebenso ergab die Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure das erwartete Perhalogenaceton in nur geringer Menge, ja beim Einschliessen und Erhitzen im Rohr trat totale Zersetzung ein. Am besten, obgleich immer noch durchaus ungenügend, wirkte unterchlorige Säure.

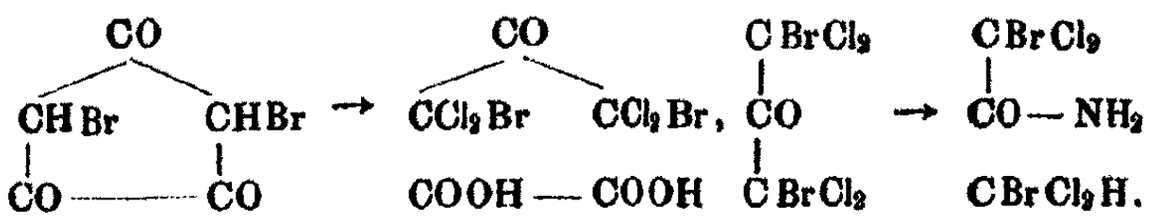
Dibromtriketopentamethylen wurde mit einem Ueberschusse von freier unterchloriger Säure und etwas Salzsäure einige Stunden stehen gelassen, wobei sich weisse Krystalle abschieden, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure den Schmelzpunkt 53° zeigten, welcher nach A. Hantzsch dem von ihm aus Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure dargestellten symmetrischen Dichlorbromaceton $CCl_2Br-CO-CCl_2Br$ zukommt. In der wässerigen Lösung konnte massenhaft Oxalsäure nachgewiesen werden.

Zur sicheren Identificirung wurde das Halogenketon weiter gespalten. Beim Uebergiessen mit concentrirtem Ammoniak trat augenblicklich ein bromoformähnlicher Geruch auf, die Krystalle nahmen andere Struktur an, ohne sich zu lösen und schmolzen nach dem Ab-

pressen und Trocknen direct bei 130—131°, waren also darnach das bereits bekannte

Dichlorbromacetamid $CBrCl_2-CONH_2$.

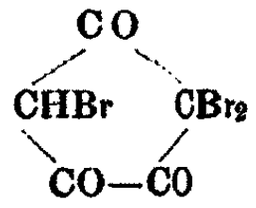
Diese Spaltungen lassen sich also nur mit den symmetrischen Formeln des Dibromtetrachloracetons bezw. des Dibromtriketopentamethylens und zwar folgendermaassen formuliren:



Einwirkung von Brom auf Dibromtriketopentamethylen.

Versetzt man die wässerige Lösung dieses Körpers mit einem Ueberschuss von Brom, setzt unmittelbar darauf schweflige Säure bis zur Entfärbung zu, und extrahirt mit Aether, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers das durch directes Bromiren von Bromanilsäure in alkalischer Lösung erhaltene

Tribromtriketopentamethylen



als weisser krystallinischer Körper. Der Schmelzpunkt wurde wie angegeben bei 189° gefunden, der des Ammonsalzes ebenfalls übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen zu 183°, so dass von einer Analyse Umgang genommen werden konnte.

Es ist gegenüber der Unbeständigkeit des Dibromtriketopentamethylens hervorzuheben, dass das Tribromtriketopentamethylen bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt, was bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Aus den beim entsprechenden Trichlortriketopentamethylen angeführten Gründen wurde auch das Verhalten des Tribromtriketopentamethylens gegen Phenylhydrazin eingehender untersucht; allein auch hier steht das gebildete Hydrazon nur in entfernter Beziehung zu dem ursprünglichen Triketon, weil zwar drei Hydrazinreste, aber nur noch zwei Bromatome darin enthalten sind, gleichzeitig also Bromwasserstoff abgespalten worden ist.

Wird die concentrirte wässerige Lösung des Tribromtriketons mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, so scheidet sich langsam und in geringer Menge ein gelbrother Körper ab, der Anfangs schmierig ist,

bald aber zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Er lässt sich nicht umkrystallisiren, wurde daher, gut gewaschen und getrocknet, direct analysirt. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_2Br_2(N_2HC_6H_5)_3 + 2H_2O$.

	Gefunden					Berechnet für $C_5H_2Br_2(N_2HC_6H_5)_3 + 2H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	48.11	49.02	—	—	—	49.46 pCt.
H	5.00	4.02	—	—	—	3.95 »
Br	—	—	28.30	—	—	28.67 »
N	—	—	—	14.64	14.63	15.05 »

Bei der Darstellung des Tribromtriketopentamethylens aus dem Dibromderivat wurde bemerkt, dass das überschüssig zugefügte Brom durch einen Zusatz von schwefliger Säure unschädlich zu machen ist. Lässt man nämlich einen Ueberschuss von Brom längere Zeit auf dasselbe einwirken, so bildet sich bald Oxalsäure in der Lösung und es fällt ein weisser Niederschlag von Perbromaceton $CBr_3-CO-CBr_3$, welcher nach Krystallisiren aus Salpetersäure durch den Schmelzpunkt 104° und sonstige Eigenschaften als solches erkannt wurde, und wie A. Hantzsch bereits fand, das entfernteste und letzte Spaltungsproduct der Bromanilsäure durch Brom darstellt.

Spaltung des Tetrabromtetraketohexamethylens durch Natriumcarbonat. Das nach der Vorschrift von Nef dargestellte Tetrabromtetraketon wurde in stark gekühlte Sodalösung eingetragen; darauf wurde angesäuert, mit Aether extrahirt und der Extract im Vacuum verdunstet. Es resultirte ein gelber, nicht erstarrender Syrup, der, abgesehen von etwas Oxalsäure, zum grössten Theil aus Tribromtriketopentamethylen bestand, das durch sein, bei 184° schmelzendes Ammonsalz nachgewiesen wurde.

Die gleiche Spaltung mit Natronlauge oder Ammoniak ausgeführt, ergab nur in geringer Menge Tribromtriketopentamethylen, dagegen liessen sich infolge tiefer gehender Zersetzung massenhaft Oxalsäure und Bromoform nachweisen.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

126. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen.

[Dritte Mittheilung.]

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 20. April 1891.)

(Eingegangen am 3. März.)

Unter Hinweis auf meine früheren Mittheilungen[1]) über denselben Gegenstand, aus denen die Ziele meiner Untersuchungen der Anhydroverbindungen sich ergeben, gehe ich zur Schilderung einiger, noch vor längerer Zeit gesammelter experimenteller Erfahrungen auf diesem Gebiete über. Bemerkt sei nur, dass die vorliegende Abhandlung wohl den Eindruck fragmentarischer, unzusammenhängender Notizen machen kann, was dadurch gerechtfertigt werden mag, dass dies nur Bruchstücke grösserer Versuchsreihen, die noch nicht genügend durchgearbeitet sind, die indessen schon in ihrer jetzigen Form für manche Fachgenossen gewisses Interesse besitzen dürften.

Darstellung des Aethenyldiamidotoluols, Schmp. 203° C.

Seit der Entdeckung des Aethenyldiamidotoluols von Hobrecker sind schon beinahe 20 Jahre verflossen. Mehrere Chemiker haben sich im Laufe dieser Zeit mit dem Körper beschäftigt, trotzdem gehört noch heute die Darstellung grösserer Mengen desselben zu keiner leichten Aufgabe. Die Ursache ist die sehr leichte Verseifbarkeit des *m*-Nitro-*p*-Acettoluids[2]). Es genügt nämlich bei der sich entwickelnden Reactionswärme schon ein geringer Salzsäureüberschuss zur Verseifung bedeutender Menge des *m*-Nitro-*p*-Acettoluids. Das gebildete *m*-Nitro-*p*-Toluidin wird in *m*-*p*-Diamidotoluol übergeführt, welches seinerseits bei weiterem Verarbeiten der Reactionsflüssigkeit und besonders beim Eindampfen der entzinnten salzsauren Lösungen zur Bildung gefärbter schmieriger Nebenproducte Anlass giebt, die die Ausbeute an Aethenyldiamidotoluol verringern und dessen Reindarstellung äusserst erschweren. Bei den unvorsichtig geleiteten Reductionen, bei denen man conc. Salzsäure verwendet und nachdem die Reaction eingeleitet war, für genügende Kühlung nicht gesorgt hat, kommt es öfters vor, dass das Neben- zum Hauptproduct wird, und dann ist es mit Rücksicht auf Schonung des kostbaren Materials zweckmässig, aus den entzinnten und mit Alkali versetzten Lösungen das *m*-*p*-Diamidotoluol mit Aether auszuschütteln.

Das beim Eindampfen salzsaurer, *m*-*p*-Diamidotoluol enthaltender Lösungen entstehende rothe Nebenproduct verdankt seine Entstehung

---

[1]) St. Niementowski, diese Berichte XIX, 715 und XX, 1874.

[2]) S. Kleemann, diese Berichte XIX, 334.

dem oxydirenden Einflusse des Sauerstoffes der Luft, und es scheint mit dem von Fischer und Sieder[1]) dargestellten Oxydationsproducte des *m-p*-Diamidotoluols identisch zu sein. Es entsteht schneller und in grösserer Menge aus solchen Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter der Einwirkung des Eisenchlorids, welches, nebenbei bemerkt, reines salzsaures Aethenyldiamidotoluol nicht verändert.

Verwendet man bei der Reduction sehr verdünnte Salzsäure und trachtet, dass die Temperatur während der ganzen Reactionsdauer möglichst niedrig erhalten bleibt, so erhält man als Endproduct an Stelle des erwarteten Aethenyldiamidotoluols das *m*-Amido-*p*-Acettoluid

$$(1)\ CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix}(3)\ NH_2 \\ (4)\ NH . CO . CH_3\end{matrix}$$

Schmp. 130° C. Dieser Körper ist zuerst von Boessneck[2]) bei der Reduction des *m*-Nitro-*p*-Acettoluids mit Eisessig und Eisenspähnen, später von Sigm. Bankiewicz bei der Reduction mit Schwefelammonium beobachtet worden.[3]) Meine Erfahrungen beweisen, dass die Bildung des *m*-Amido-*p*-Acettoluids nicht von dem Reductionsmittel, *sondern nur von der Energie mit der sich die Reaction vollzieht*, abhängig ist.

Die Ausbeute an Aethenyldiamidotoluol ist nach meinen Beobachtungen verhältnissmässig am besten bei recht vorsichtiger Reduction ganz reinen *m*-Nitro-*p*-Acettoluids mit den gemäss der Gleichung:

$$2\,CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix}NO_2 \\ NH . COCH_3\end{matrix} + 3Sn + 12\,HCl$$

$$= 3\,SnCl_4 + 6\,H_2O + 2\,CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix}N \\ NH\end{matrix} \!\!>\!\! C . CH_3$$

berechneten Zinn- und conc. Salzsäuremengen. Es ist zweckmässig, in einem Kolben nicht über 30 g des Nitrokörpers zu reduciren und die Salzsäure mit gleichem Volumen Wasser zu verdünnen: Nachdem aus dem Reactionsproduct das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Filtrate eingedampft worden sind, zerlegt man das Chlorhydrat mit Ammoniak oder Natronlauge, und reinigt die freie Base durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist.

Die andere Methode der Darstellung des Aethenyldiamidotoluols, die auf der Einwirkung des Eisessigs auf *m-p*-Toluylendiamin beruht, ist besonders in Anbetracht dessen, dass man gegenwärtig reines *m-p*-Toluylendiaminchlorhydrat käuflich beziehen kann, recht bequem und empfehlenswerth.

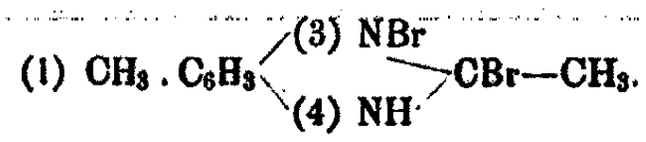
---

[1]) Otto Fischer und Ludwig Sieder, diese Berichte XXIII, 3802.
[2]) P. Boessneck, diese Berichte XIX, 1757.
[3]) Sigm. Bankiewicz, diese Berichte XXII, 1399.

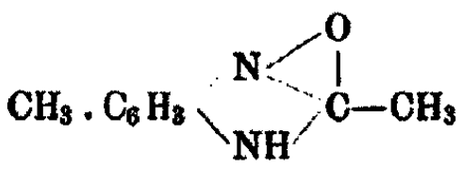
Chemisch reines Aethenyldiamidotoluol ist schneeweiss und schmilzt bei 203° C. Es ist dies der ursprünglich von Hobrecker[1]) angegebene Schmelzpunkt. Der öfters in der Literatur anzutreffende, von Ladenburg herrührende Schmelzpunkt 198—199° kommt, wie auch schon von anderer Seite hervorgehoben worden ist (Bankiewicz l. c.), der ungenügend gereinigten Substanz zu.

Bromirung des Aethenyldiamidotoluols.

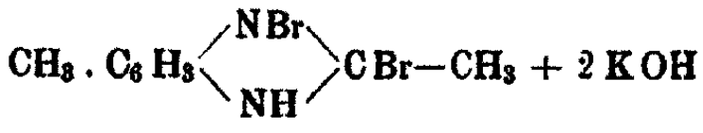
Lässt man für Aethenyldiamidotoluol die ihm gewöhnlich zugeschriebene Formel gelten, so ist es denkbar, dass dieser Körper ein Brommolekül aufnehmen wird unter Bildung eines Bromadditionsproductes von der Formel

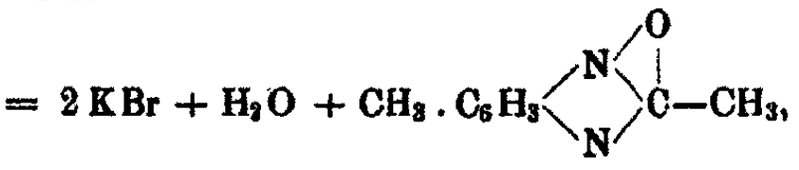


Einen dahin zielenden und diese Vermuthung bestätigenden Vorversuch habe ich schon vor fünf Jahren angestellt und gefunden, dass das entstandene bromhaltige Derivat durch Kalihydrat in eine neue in Nadeln krystallisirende, bei 156° C. schmelzende Base übergeführt wird, welche bei den Analysen Zahlen ergab, die mit der Formel eines Oxäthenyldiamidotoluols



annähernd übereinstimmten. Da ich den Vorgang folgendermaassen formulirte:





so glaubte ich einen allgemeinen und bequemen Weg zur Darstellung der Oxanhydroverbindungen gefunden zu haben.

Ich habe mich nun vorerst bemüht, grössere Mengen der neuen Base darzustellen, doch trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen wollte dies nicht gelingen.

Einzelne bei dieser Gelegenheit gesammelte Erfahrungen hier zu beschreiben, würde zu weit führen; ich möchte nur bemerken, dass die wesentlichsten Resultate dieselben waren, sowohl beim Bro-

---

[1]) F. Hobrecker, diese Berichte V, 920.

miren in Schwefelkohlenstoff- und Eisessiglösung, wie auch bei der Einwirkung der Bromdämpfe auf trocknes Aethenyldiamidotoluol, — natürlich vorausgesetzt, dass die angewendeten Brommengen sich immer gleich blieben. Ob bei directer Sonnenbeleuchtung oder im Schatten, bei Zimmertemperatur oder bei —5° C. gearbeitet wurde, blieb ebenfalls ohne Einfluss.

Beispielsweise sei das Ergebniss eines Versuches der Bromirung in Eisessiglösung beschrieben:

In eine gut gekühlte Auflösung von 30 g Aethenyldiamidotoluol in 170 g Eisessig wurde eine solche von 33 g Brom in 50 g Eisessig portionsweise eingeschüttet.

Nach 24 Stunden schieden sich aus der Reactionsmasse 42 g gelb gefärbter Schuppen, die bei ca. 295° C. zu einer schwarz gefärbten Flüssigkeit schmolzen. (Fraction I.)

Das Filtrat liefert nach dem Abdestilliren des grössten Theils der Essigsäure 12 g grau gefärbter Nadeln, die bei 240° erweichen und bei 275° C. geschmolzen sind. (Fraction II).

Die letzte Mutterlauge hinterlässt nach vollständigem Verjagen der Essigsäure eine dunkelbraun gefärbte schmierige Masse, die auch im Laufe von zwei Monaten, der Winterkälte ausgesetzt, nicht krystallisirte. (Fraction III.)

Die I. Fraction gab nach zweimaligem Auskrystallisiren aus Eisessig, wobei ihr Schmelzpunkt auf 197° stieg, folgende Zahlen bei den Analysen:

I. 0.2948 g Substanz, exsiccatortrocken, gaben 0.3487 g Kohlensäure und 0.0810 g Wasser.

II. 0.3614 g Substanz gaben 0.4272 g Kohlensäure und 0.1006 g Wasser.

III. 0.3226 g Substanz gaben 27.4 ccm Stickstoff bei 11.2° C. und 723 mm Barometerstand.

IV. 0.2344 g Substanz gaben (nach Carius) 0.3235 g Bromsilber, (entspricht 0. 13766 g Brom).

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2Br_2$		Berechnet für $C_9H_9N_2Br_3$		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C_9	108	35.29	C_9	108	28.05	32.26	32.24	—	— pCt.
H_{10}	10	3.27	H_9	9	2.34	3.05	3.06	—	— »
N_2	28	9.15	N_2	28	7.27	—	—	9.64	— »
Br_2	160	52.28	Br_3	240	62.34	—	—	—	58.73 »
	306	99.99		385	100.00				

Daraus ergiebt sich, dass der Körper als Gemenge eines Bibromäthenyldiamidotoluols mit einem Tribromderivat aufzufassen ist. Dies wird bestätigt durch dessen Verhalten gegen Wasser und kaustische Alkalien. Mit Wasser übergossen, verlieren die gelben Schuppen ihre Farbe und gehen in weifse bromwasserstoffsaure Salze des Aethenyl-

diamidotoluols und Bromäthenyldiamidotoluols über. Die Basen können durch Alkalien in freiem Zustande ausgeschieden und durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt werden. Als schwerer löslich krystallisirt zuerst das Bromäthenyldiamidotoluol $C_9H_9N_2Br$, Schmelzpunkt 216° C., welches als neues Isomere dieser Zusammensetzung erkannt wurde.

Die II. Fraction enthielt schon kein Bibromadditionsproduct, (wie aus dem Mangel der gelben Färbung zu schliessen ist) sondern bestand aus bromwasserstoffsauren Salzen des Aethenyldiamidotoluols neben geringen Mengen desselben Salzes des Bromäthenyldiamidotoluols.

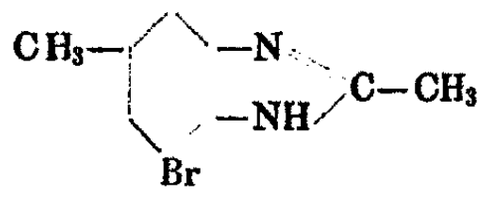
Die in Freiheit gesetzte Base der Fraction III musste zuerst durch Ueberführen in salzsaures Salz und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie schmolz dann um 200° C. Durch weiteres langwieriges Krystallisiren aus Aceton resp. Alkohol wurden schliefslich zwei Fractionen ausgeschieden und analysirt:

I. 0.2489 g einer bei 203—204° C. schmelzenden lufttrocknen Substanz gaben 30.8 ccm Stickstoff bei 13.8° C. und 735 mm Barom.

II. 0.1721 g bei 175° erweichender, bei 185° C. schmelzender Substanz gaben 21.9 ccm Stickstoff bei 14° C. und 733 mm Barom.

	Berechnet für $CH_3 \cdot C_6H_3$  $C \cdot CH_3$; für $CH_3 \cdot C_6H_2$  $C \cdot CH_3$:		Gefunden:	
			I.	II.
Stickstoff	19.17	12.44	14.11	14.46 pCt.

Dieselben scheinen aus Aethenyldiamidotoluol neben grösseren Mengen des Bromäthenyldiamidotoluols zu bestehen. Es muss indessen vorläufig unentschieden bleiben, ob auch besonders die zweite Fraction das von A. Hartmann[1]) beschriebene bei 197—198° C. schmelzende Bromäthenyldiamidotoluol von der Structur:



nicht enthalten hat.

Bromäthenyldiamidotoluol, Schmelzpunkt 216° C.

Der Körper entsteht, wie oben erwähnt, beim Bromiren des Aethenyldiamidotoluols in Eisessig oder Schwefelkohlenstofflösung. Die aus der Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes durch Ammoniak

[1]) A. Hartmann, diese Berichte XXIII, 1049.

oder Alkalilaugen in Freiheit gesetzte freie Base schmilzt gewöhnlich bei ca. 207—214° C. Sie wird gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist, wobei der Schmelzpunkt auf 216° C. erhöht wird. — Sehr zweckmässig erwies es sich, das Bromäthenyldiamidotoluol durch Ueberführen in das salzsaure Salz zu reinigen. —

I. 0.3513 g Substanz gaben 0.6172 g Kohlensäure und 0.1430 g Wasser.
II. 0.2010 g Substanz gaben 23.1 ccm Stickstoff bei 23° C. und 720 mm Barom.

	Berechnet für $C_9H_9N_2Br$		Gefunden I.	II.	
C_9	108	48.00	47.91	—	pCt.
H_3	9	4.00	5.52	—	»
N_2	28	12.44	—	12.26	»
Br	80	35.55	—	—	»
	225	99.99			

Das Bromäthenyldiamidotoluol krystallisirt in schneeweissen Nadeln, Schmelzpunkt 216° C. — Es ist in Weingeist und Aceton schon in der Kälte sehr leicht löslich, etwas schwerer löslich in Aethylacetat. Von Benzol und Chloroform wird es sehr wenig aufgenommen, in siedendem Wasser und Schwefelkohlenstoff beinahe ganz unlöslich.

Gegen Kalihydrat erwies sich dieser Körper sowohl in wässriger wie auch in weingeistiger Lösung, auch bei mehrstündigem Kochen indifferent. Metallisches Natrium in Amylalkohol, Zinn und Salzsäure in der Kochhitze blieben ebenfalls ohne Einwirkung.

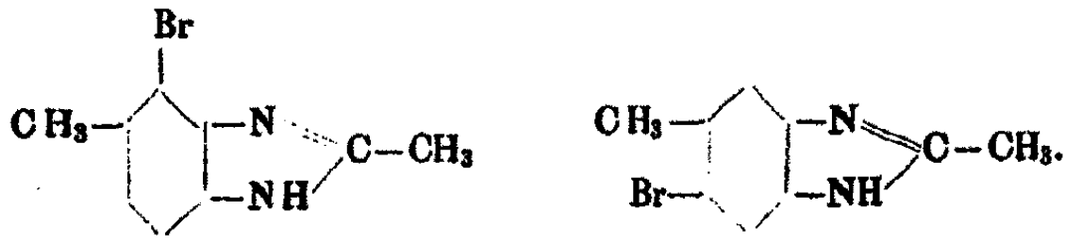
Ueber die Stellung des Bromatoms im Molekül des Bromäthenyldiamidotoluols orientiren bis zum gewissen Grade dessen Verhalten gegen Silbernitrat und gegen kochende concentrirte Salpetersäure.

In weingeistigen Lösungen des neuen Körpers entsteht beim Kochen mit Silbernitrat kein Niederschlag von Bromsilber. Dadurch wird die von vorn herein wenig wahrscheinliche Annahme, das Bromatom könnte ein Wasserstoffatom der Methylgruppe des Benzolkernes oder des Anhydroringes ersetzen, ausgeschlossen, — weil, wie K. E. Schulze[1]) nachgewiesen hat, aus Benzylchlorid und analog constituirten Körpern beim Kochen mit alkolischer Silbernitratlösung das Halogen als Halogensilber sehr leicht ausgeschieden wird. —

Wie weiter unten beschrieben wird, konnte beim Nitriren des Bromäthenyldiamidotoluols mit höchst concentrirter Salpetersäure in der Siedehitze nur ein Mononitroderivat erhalten werden, — dieses führt zur Annahme, das Bromatom müsse ein Wasserstoffatom des Benzol-

[1]) K. E. Schulze, diese Berichte XVII, 1675.

kernes ersetzen — entsprechend einer der folgenden beiden theoretisch möglichen Formeln:



Um das neue Bromäthenyldiamidotoluol genau zu charakterisiren, wurden folgende Salze der Base dargestellt:

Chlorwasserstoffsaures Bromäthenyldiamidotoluol,

$C_9H_9N_2Br \cdot HCl + 2\,H_2O$.

Aus weingeistiger mit Salzsäure versetzten Lösung der Base scheidet sich das Salz in langen und derben Nadeln, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes fiel zu hoch aus, weil bei 105° C., schon bedeutende Mengen des Salzes sublimiren; — indessen weist die Clor-Bestimmung in wasserhaltiger Substanz auf einen Gehalt von 2 Molekül Wasser.

I. 0.5918 g Substanz lufttrocken verloren bei 105° C. 0.0799 g Wasser.
II. 0.2660 g Substanz lufttrocken gaben 0.1243 g Chlorsilber entsprechend 0.03075 g Chlor.

	Berechnet für $C_9H_9N_2Br \cdot HCl + 2\,H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Wasser	12.10	13.50	— pCt.
Chlor	11.93	—	11.56 »

Bromwasserstoffsaures Bromäthenyldiamidotoluol, $C_9H_9N_2Br \cdot HBr + 2\,H_2O$, dargestellt wie das chlorwasserstoffsaure Salz, ist schwerer löslich als jenes.

I. 0.4254 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 110° C 0.0445 g Wasser.
II. 0.4368 g Substanz (lufttrocken) gaben 0.2398 g Bromsiber entsprechend 0.10204 g Brom.

	Berechnet für $C_9H_9N_2Br \cdot HBr + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Wasser	10.52	10.46	— pCt.
Brom	23.39	—	23.38 »

Salpetersaures Bromäthenyldiamidotoluol, $C_9H_9N_2Br \cdot HNO_3$. Dargestellt wie die vorhergehenden Salze. Zersetzt sich bei 228° C. Enthält kein Krystallwasser.

0.1470 g Substanz (lufttrocken) gaben 19.6 ccm. Stickstoff bei 15° C. und 731 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_9H_9N_2Br \cdot HNO_3$	Gefunden
Stickstoff	14.58	15.06 pCt.

Nitrobromäthenyldiamidotoluol Schmp. 219° C. — 12 g Bromäthenyldiamidotoluol wurden allmählich in 50 g rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.53) eingetragen und sodann 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Product wurde in das 15fache Gewicht kalten Wassers eingetragen, wobei sofort die Ausscheidung weisser Nadeln des salpetersauren Nitrobromäthenyldiamidotoluols (Schmelzpunkt 207°) erfolgt. Durch Kochen mit Alkalilaugen wird daraus das Nitrobromäthenyldiamidotoluol in Form intensiv gelb gefärbter Nadeln in Freiheit gesetzt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 219° C zeigten. Dasselbe Product entsteht auch, wenn man die Salpetersäure in der Kälte einwirken lässt.

I. 0.2195 g Substanz (lufttrocken) gaben 0.3231 g Kohlensäure und 0.0633 g Wasser.

II. 0.1756 g derselben Substanz gaben 24 ccm. Stickstoff bei 15.2° C und 733 mm Barometerstand.

Ber. für $CH_3.C_6H<\begin{matrix}Br\\N\\NH\\NO_2\end{matrix}>C.CH_3$

			Gefunden I.	Gefunden II.	
C_9	108	40.00	40.14	—	pCt.
H_8	8	2.96	3.20	—	«
N^3	42	15.55	—	15.46	«
Br	80	29.63	—	—	«
O_2	32	11.86	—	—	«

Nitrobromäthenyldiamidotoluol löst sich in siedendem Essigäther, Weingeist, Chloroform und Aceton, etwas schwerer in siedendem Benzol und Schwefeläther. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Die Salze des Nitrobromäthenyldiamidotoluols zeichnen sich der freien Base gegenüber durch ihre grössere Löslichkeit im Wasser und die rein weisse Färbung aus.

Chlorwasserstoffsaures Salz krystallisirt in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Schwefelsaures Salz. Von allen drei untersuchten Salzen am leichtesten in Wasser löslich. Die in der Wärme gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte, in der allmählich büschelförmige Gebilde plattgedrückter Nadeln entstehen.

Salpetersaures Salz $C_9H_8N_3BrO_2.HNO_3$. Wie erwähnt, scheidet sich diese Verbindung beim Eintragen des Nitrirungsproductes des Bromäthenyldiamidotoluols in Wasser aus. Zur Analyse wurde sie vorbereitet durch Lösen der freien Nttrobase in Salpetersäure.

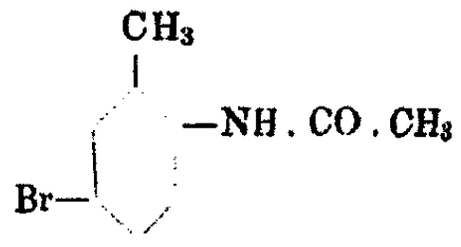
0.1756 g lufttrockener Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 15.2° C und 733 mm Barometerstand.

Ber. für $C_9H_8N_3BrO_3 . HNO_3$	Gefunden
Stickstoff 16.82	16.89 pCt.

Bromirung des *o*-Acettoluids.

Die Angaben über die Bromirung des Acettoluids finden sich in den Arbeiten von E. Wróblewski [1]). Seine erste Methode beruht in der Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendirtes *o*-Acettoluid, die zweite in der Einwirkung der Bromdämpfe auf eine Auflösung des *o*-Acettoluids in 50 pCt. Essigsäure. Im Laufe meiner Arbeiten habe ich beide Methoden angewendet und gefunden, dass die zweite den Vorzug verdient, besonders, wenn die 50 pCt. Essigsäure durch Eisessig ersetzt wird.

Ich verfuhr folgendermaassen: 200 g *o*-Acettoluid (Schmp. 107° C.) wurden in 1300 g Eisessig gelöst und durch diese Lösung ein mit Bromdämpfen beladener Luftstrom so lange geleitet, bis der Kolbeninhalt zu einer festen Krystallmasse weisser Nadeln erstarrte. Das durch Coliren und Auspressen von der Mutterlauge befreite feste Product liefert nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol chemisch reines *m*-Brom-*o*-Acettoluid (Schmp. 156—157° C.).



Die Ausbeute beträgt ca. 150 g.

Die eisessigsauren Mutterlaugen enthalten noch bedeutende Mengen des *m*-Brom-*o*-Toluidins in Form des bromwasserstoffsauren Salzes, welches seine Entstehung der verseifenden Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das *m*-Brom-*o*-Acettoluid, verdankt. Dieses Salz krystallisirt nach dem Abdestilliren des Eisessigs in perlmutterglänzenden Blättchen, welche einmal in trockenem Zustande erhalten, nur sehr schwer von siedendem Eisessig, etwas leichter von Amylalkohol aufgenommen werden. Im Capillarrohr schwärzt sich das Salz bei 260° und zersetzt sich bei 280° C.

I. 0.3428 g lufttrockner Substanz gaben 0.3972 g Kohlensäure und 0.1074 g Wasser.

II. 0.2069 g Substanz gaben (mit Kalk geglüht) 0.2944 g Bromsilber entsprechend 0.12527 g Brom.

---

[1]) E. Wróblewski, Ann. Chem. Pharm. 168, 162 und 192, 206.

Ber. für $CH_3—C_6H_3\begin{matrix}Br\\HBr\\NH_2\end{matrix}$			Gefunden I.	II.	
C_7	84	31.46	31.00	—	pCt.
H_9	9	3.37	3.48	—	«
N	14	5.24	—	—	«
Br_2	160	59.92	—	60.54	«
	267	99.99			

Durch Alkalilaugen wird aus diesem Salz schon in der Kälte die Base in Freiheit gesetzt, und zweckmässig durch Destillation im Wasserdampfstrome gereinigt. Auf diese Weise erhalten schmilzt sie bei 58° C, erwies sich sonst in allen ihren Eigenschaften mit der von E. Wróblewski dargestellten Base identisch.

I. 0.1908 g Substanz (lufttrocken) gaben 0.3187 g Kohlensäure und 0.0756 g Wasser.

Ber. für $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}Br\\NH_2\end{matrix}$			Gefunden
C_7	84	45.16	45.55 pCt.
H_8	8	4.30	4.40 »
N	14	7.53	— »
Br	80	43.01	— »
	186	100.00	

m-Nitro-*m*-brom-*o*-acettoluid,

$$\begin{matrix}CH_3(1)\\CH_3.CO.NH(2)\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}(3)NO_2\\(5)Br.\end{matrix}$$

Zum ersten Mal wurde der Körper ebenfalls von E. Wróblewski gewonnen[1]), doch hat ihn dieser Forscher weder analysirt noch überhaupt in reinem Zustande erhalten und beschrieben; — dieses veranlasst mich, Näheres über dessen Darstellung und Eigenschaften mitzutheilen.

Fein gepulvertes *m*-Brom-*o*-Acettoluid wird in das vierfache Gewicht Salpetersäure, spec. Gewicht 1.48, mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur der Säure nicht über 25° C. steigt. Das Reactionsproduct wird nach etwa einer Stunde in kaltes Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag am Colirtuch gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt.

0.2531 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben mit Kalk geglüht 0.1754 g Bromsilber, entsprechend 0.074638 g Brom.

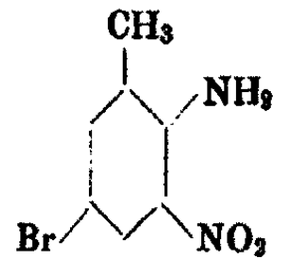
Ber. für $CH_3.CO.\begin{matrix}CH_3\\NH\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}$		Gefunden
Brom	29.30	29.48 pCt.

[1]) Wróblewski, Ann. Chem. Pharm. 192, 207.

m-Nitro-*m*-brom-*o*-acettoluid krystallisirt aus 50procentiger Essigsäure in gelblich weissen Nadeln, die bei 205° C. schmelzen; aus Eisessig in derben, sehr gut ausgebildeten, rhombischen Platten. Diese Lösungsmittel eignen sich am besten zum Reinigen des Körpers, weil andere, besonders Alkohol, eine theilweise Verseifung der Acetamidogruppe bewirken.

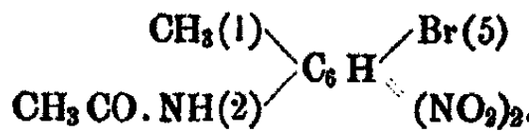
Es löst sich in siedendem Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol; von diesem letzteren wird es nur in sehr geringer Menge aufgenommen, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in haarfeinen Nadeln. Dieselbe Krystallform nimmt es auch beim Erkalten wässeriger Lösungen an, in denen es sich überhaupt nur in Spuren vorfindet.

Beim Erhitzen mit Alkalilaugen nimmt die wässerige Lösung eine rothe Färbung an, die sie dem Verseifungsproducte, dem *m*-Nitro-*m*-brom-*o*-toluidin verdankt. Der letztere Körper kann im Wasserdampfstrome destillirt werden, er sammelt sich dann in der Vorlage in Form orangegelber Blätter oder Nadeln an, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 145° C. schmelzen. Er ist identisch mit dem von Wróblewski beschriebenen *m*-Nitro-*m*-Brom-*o*-toluidin,



für welches dieser Forscher den Schmelzpunkt bei 139° C. und Nevile und Winther[1]) bei 143° C. angeben.

Dinitro-*m*-brom-*o*-acettoluid,



Trägt man einen Theil des gepulverten *m*-Brom-*o*-Acettoluids in ein Gemisch aus einem Theil Natronsalpeter und zwanzig Theilen concentrirter Schwefelsäure ein, und lässt das Product einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich nach dem Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser ein Nitrokörper aus, welcher nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist oder besser aus 50procentiger Essigsäure, einen constanten Schmelzpunkt von 244° C. zeigte. Der Körper wurde bei der Analyse als ein Dinitro-*m*-Brom-*o*-Acettoluid erkannt.

---

[1]) R. H. C. Nevile und A. Winther, diese Berichte XIII, 969.

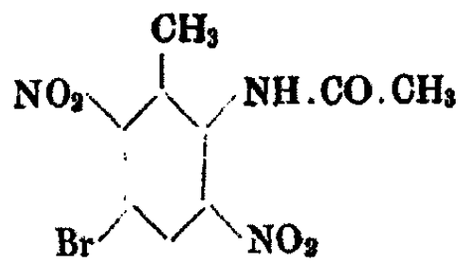
I. 0.2817 g Substanz exsiccatortrocken gaben 0.3508 g Kohlensäure und 0.0690 g Wasser.
II. 0.2518 g gaben 30.4 ccm Stickstoff bei 19° C und 735 mm Barom.
III. 0.1499 g gaben 18.4 ccm Stickstoff bei 19.5° C und 735 mm Barom.
IV. 0.2448 g gaben nach dem Glühen mit Kalk 0.1387 g Bromsilber, entsprechen 0.0590212 g Brom.



Ber. für			Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	
C_9	108	33.96	33.96	—	—	—	pCt.
H_8	8	2.52	2.72	—	—	—	»
N_3	42	13.20	—	13.46	13.66	—	»
Br	80	25.16	—	—	—	24.11	»
O_5	80	25.16	—	—	—	—	»
	318	100.00					

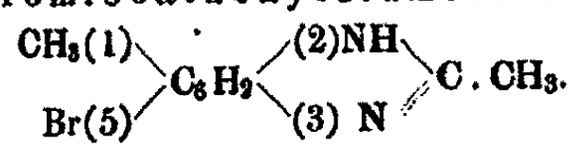
Das Dinitro-*m*-brom-*o*acettoluid krystallisirt in weissen, schwach gelblich gefärbten, concentrisch gruppirten haarfeinen Nadeln. Dieselben schmelzen unter Aufschäumen und Bräunung bei 244° C. Es ist löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigäther, äusserst schwer in Benzol, Toluol und Chloroform. Beinahe absolut unlöslich in Wasser.

Von den drei für diese Verbindung theoretisch möglichen Formeln scheint mir diejenige eines *p*-Dinitrokörpers

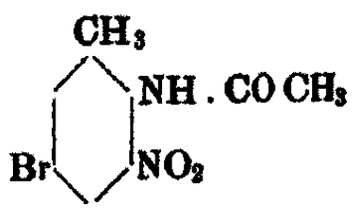


die wahrscheinlichste; ich werde nicht versäumen, weitere Experimente anzustellen, um diese Vermuthung zu stützen.

m-Bromisoäthenyldiamidotoluol.

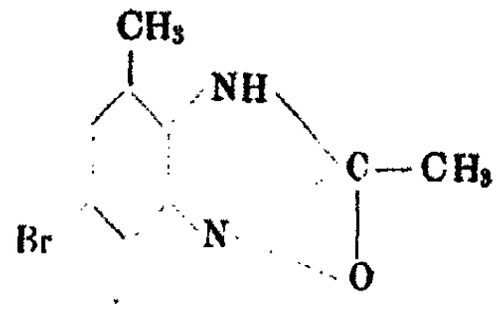


Bei der Reduction des *m*-Brom-*m*-nitro-*o*-acettoluids



mit Zinn und Salzsäure entsteht neben dem in der Ueberschrift genannten

Körper noch ein anderer, den Oxanhydroverbindungen angehörender, nämlich das *m*-Brom-oxisoäthenyldiamidotoluol von der Constitution



Die Beschreibung des Körpers soll später im Zusammenhang mit anderen Oxanhydroverbindungen gegeben werden, hier möchte ich nur bemerken, dass ich darin einen neuen Beweis der Ansicht erblicke, der Klasse der Anhydroverbindungen entspricht diejenige der Oxanhydroverbindungen, und dass diese letzteren als Zwischenglieder beim Uebergang von ortho-nitrirten Acidylaminen zu Anhydroverbindungen aufzufassen sind, ähnlich den Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, den Mittelgliedern beim Uebergang von Nitro- zu Amidokörpern.

Die beiden bei der Reduction des *m*-Brom-*m*-nitro-*o*-acettoluids entstehenden Körper, können Dank der Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes des *m*-Bromoxisoäthenyldiamidotoluols leicht getrennt werden. Dieses salzsaure Salz scheidet sich sofort beim Erkalten des noch zinnhaltigen Reductionsproductes in reinem Zustande in langen weissen seideglänzenden Nadeln aus — in der Mutterlauge bleibt dann das Zinndoppelsalz des *m*-Bromisoäthenyldiamidotoluols zurück. Dieses letztere wird mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelzinn eingedampft und das auskrystallisirende chlorwasserstoffsaure Salz auf freie Base verarbeitet. Bei dieser Operation ist besondere Vorsicht geboten. Unter gewissen Bedingungen, die bis jetzt nicht näher erforscht werden konnten, scheidet sich die Anhydrobase als schweres Oel aus, welches manchmal jahrelang in öligem Zustande verbleibt.

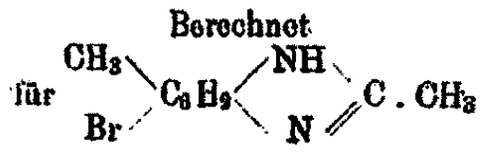
Verfügt man über etwas grössere Menge des Chlorhydrates, so fand ich zweckmässig aus concentrirter wässriger Lösung die Base in der Kälte mit Ammoniak in Freiheit zu setzen. Sie scheidet sich dann als weisse Masse aus, deren Schmelzpunkt von 120—130° nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist auf 244—246° steigt. Besitzt man dagegen nur geringe Quantitäten des Chlorhydrates, so ziehe ich vor, dasselbe in vollkommen trocknem Zustande in absolutem Alkohol zu suspendiren und mit berechneter Menge festen Aetzkalis oder -Natrons in der Kochhitze zu versetzen. Die alkoholische Lösung der Base wird durch Filtriren von anorganischen Salzen geschieden und zur Krystallisation gestellt.

m-Bromisoäthenyldiamidotoluol vom constanten Schmelzpunkt 244—246° C. ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0.2604 g Substanz gaben 0.4612 g Kohlensäure und 0.0912 g Wasser.

II. 0.1219 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei 22° C. und 737 mm Barom.

III. 0.1468 g Substanz gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 16° C. und 743 mm Barom.



für	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C_9	109	48.00	48.30	—	—	pCt.
H_9	9	4.00	3.93	—	—	»
N_2	28	12.44	—	11.48	11.52	»
Br	80	35.55	—	—	—	»
	225	99.99				

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 244—246° C. Sie krystallisirt gewöhnlich in sehr gut ausgebildeten farblosen Täfelchen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen, bei raschem Erkalten der gesättigten alkoholischen Lösungen krystallisirt sie manchmal in Nadeln. Einmal in krystallinischem Zustande erhaltenes *m*-Brom-isoäthenyldiamidotoluol ist nur sehr schwer in organischen Solventien löslich. Benzol und Toluol nehmen es beinahe gar nicht auf, sehr schwer löst es sich in Aceton, Chloroform und Aethylalkohol, etwas leichter in Amylalkohol. Ebenso sehr schwer löslich in Wasser.

Den anderen Anhydroverbindungen analog, besitzt auch dieser Körper einen ausgeprägten basischen Charakter. Mit Säuren bildet er Salze, von denen einige (z. B. das salzsaure Salz) mit der freien Base die Eigenschaft theilen, aus Lösungsmitteln nur schwer auszukrystallisiren, doch einmal in krystallinischem Zustande gewonnen, büssen dieselben bei folgenden Krystallisationen an ihrer Löslichkeit (in Wasser) immer mehr ein, obwohl der Reinheitsgrad des Präparates anscheinend unverändert bleibt.

Chlorwasserstoffsaures *m*-Bromisoäthenyldiamidotoluol, $C_9H_9N_2Br.HCl + H_2O$. Es krystallisirt aus Weingeist in hellgelben Schuppen, aus Wasser in weissen Nadeln. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches indessen im Laufe mehrerer Tage schon im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

I. 0.3584 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° C. 0.0236 g Wasser.

II. 0.2055 g derselben Substanz verloren bei 110° C. 0.0122 g Wasser.

III. 0.1932 g derselben bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0.2944 g Kohlensäure und 0.0655 g Wasser.

IV. 0.3797 g exsiccatortrockener (also krystallwasserfreier) Substanz gaben 0.2057 g Chlorsilber, entsprechend 0.050887 g Chlor.

	Berechnet für $C_9H_9N_2Br.HCl+1aq$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
1 aq	18	6.44	6.58	5.93	—	—	pCt.
C_9	108	41.30	—	—	41.55	—	»
H_{10}	10	3.83	—	—	3.76	—	»
N_2	28	10.71	—	—	—	—	»
Br	80	30.60	—	—	—	—	»
Cl	35.5	13.53	—	—	—	13.40	»

Zur I., II. und III. Analyse wurde ein Salz genommen, welches aus krystallisirtem *m*-Bromisoäthenyldiamidotoluol dargestellt war, bei der Analyse IV kam zur Verwendung ein Präparat, welches aus einer mehrere Wochen in öligem Zustande verharrenden Base gewonnen war. Die Uebereinstimmung der Eigenschaften und Zusammensetzung beider Salze bestätigt in willkommener Weise die chemische Identität des öligen und krystallinischen *m*-Bromisoäthenyldiamidotoluols.

Salpetersaures *m*-Bromisoäthenyldiamidotoluol, $C_9H_9N_2Br.HNO_3$, wurde dargestellt durch Auflösen der öligen Base in verdünnter Salpetersäure und Krystallisation aus Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist. Es krystallisirt in feinen weissen Nadeln. Schmilzt mit Zersetzung bei 217—219° C.

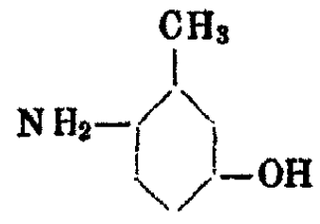
0.1546 g exsiccatortrockener Substanz gaben 19.6 ccm Stickstoff bei 12° C. und 725 mm Barom.

	Ber. für $C_9H_9N_2Br.HNO_3$	Gefunden
Stickstoff	14.58	14.39 pCt.

Nitrirung des *m*-Acettoluids.

Der Verlauf der Nitrirung des *m*-Acettoluids mit freier Salpetersäure ist weniger glatt als derjenige seiner Isomeren. So erhielt ich z. B. bei einem der Versuche aus 40 g *m*-Acettoluid kaum 25 g des Rohproductes, trotzdem genau nach der Vorschrift von Beilstein und Kuhlberg[1]) verfahren und die Maximaltemperatur von + 5° C. während der Nitrirung nicht überschritten wurde.

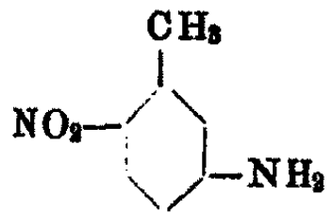
Aus diesen 25 g des Rohproductes wurden nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist (94 pCt.) kaum 6 g des reinen *o*-Nitro-*m*-acettoluids Schmelzpunkt 102° C. erhalten; der Rest bestand aus nicht näher untersuchten öligen Producten, neben dem von Staedel[2]) beschriebenen *o*-Nitro-*m*-kresol Schmelzpunkt 56° C.,



[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 348.
[2]) Staedel, Ann. Chem. Pharm. 217, 51.

welches auf Grund seiner grösseren Löslichkeit in Benzol vom *o*-Nitro-*m*-acettoluid getrennt wurde.

o-Nitro-*m*-acettoluid sollte das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Isoäthenyldiamidotoluols bilden. Zur Zeit, wo diese Versuche angestellt wurden, galt noch für jenes Präparat die von Beilstein und Kuhlberg aufgestellte Formel, nämlich diejenige eines orthonitrirten Acidylamins. Ich überzeugte mich indessen bald von der Unrichtigkeit dieser Ansicht. Das Reductionsproduct des *o*-Nitro-*m*-acettoluids konnte mit quantitativer Ausbeute einerseits in Toluchinon [1]) (Schmelzpunkt 67° C.), andrerseits in Diacet-*p*-diamidotoluol [2]), für welches ich den Schmelzpunkt 216° C. beobachtet habe, (während Nietzki 220° C. angiebt) übergeführt werden. Beide Umsetzungen beweisen, dass die Nitrogruppe beim Nitriren des *m*-Acettoluids die *p*-Stellung besetzt, dem o-Nitro-*p*-toluidin von Beilstein und Kühlberg, Schmelzpunkt 137—138° C. kommt demnach die Formel



zu.

Es sei noch schliesslich bemerkt, dass ich zu diesem Resultate schon vor längerer Zeit und ganz unabhängig von den Arbeiten von Fileti und Crosa [3]), W. Staedel und Kolb [4]), gelangt bin.

Lemberg.
Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

---

[1]) R. Nietzki, diese Berichte X, 833—834.
[2]) R. Nietzki, diese Berichte X, 1157 und diese Berichte XII, 2237.
[3]) Fileti und Crosa, Gazz. chim. ital. XVIII, 306.
[4]) W. Staedel und Adalbert Kolb, Ann. Chem. Pharm. 259, 216.

127. A. W. v. Hofmann: Ueber polymeres Methylsenföl.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborator. No. DCCCLXXXIV.]

(Eingegangen am 16. März.)

Polymere Senföle, die den Isocyanursäure-Estern entsprechenden Schwefelverbindungen, waren bis jetzt nicht bekannt geworden. *Ich habe gefunden, dass sich das Methylsenföl durch Erhitzen mit* Kaliumacetat polymerisiren lässt. Gleichzeitig wurden auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf den Isocyanursäure-Methylester die zwischen letzterem und dem polymeren Methylsenföl liegenden theilweise geschwefelten Verbindungen erhalten, so dass nunmehr folgende Reihe bekannt ist:

Isocyanursäure-Methylester . .	$(CON)_3\ (CH_3)_3$
Einfach geschwefelter	$\left.\begin{matrix}(CON)_2\\CSN\end{matrix}\right\}(CH_3)_3$
Zweifach geschwefelter . . .	$\left.\begin{matrix}CON\\(CSN)_2\end{matrix}\right\}(CH_3)_3$
Dreifach geschwefelter Polymeres Methylsenföl . . .	$(CSN)_3\ (CH_3)_3$

Nach den Osterferien hoffe ich der Gesellschaft eingehendere Mittheilungen über diese Verbindungen zu machen.

---

128. S. M. Losanitsch: Analyse des Meteoriten von Jelica.

(Auszug aus der Mittheilung in der serb. geolog. Gesellschaft.)

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

Im Laufe der letzten 14 Jahre fielen in unser kleines Land drei Meteorite: den 1. October 1877 der Meteorit von Soko-Banja; den 19. November 1889 der Meteorit von Jelica, und endlich, den 16. September 1891 der Meorit von Guča. Den Meteoriten von Soko-Banja habe ich seiner Zeit analysirt[1]); vorläufig theile ich die Analyse des Meteoriten von Jelica mit.

Hr. Professor Zujović, Vorsteher des geologischen Cabinets der Hochschule, sammelte an Ort und Stelle gegen 30 Stücke des Jelica-Meteoriten und stellte mir diese Sammlung der Meteorite zur

---

[1]) Diese Berichte X, 96.

Verfügung. Einige kleinere zerschlagene Stücke dieser Sammlung lieferten mir das nöthige Material für die vorliegende Arbeit.

In Bezug auf das Aeussere kann der Jelica-Meteorit dem Meteoriten von Soko-Banja gleichgestellt werden; er besteht nämlich auch aus einer weichen grauen Masse, welche durch und durch mit gewissen braunen Einschlüssen ausgefüllt ist. Die Grösse dieser Einschlüsse ist sehr verschieden; grösstentheils sind sie klein und rundlich, es giebt unter ihnen einige, die mehrere Centimeter im Durchmesser haben. In chemischer Beziehung unterscheiden sich diese Einschlüsse sehr wenig von der Hauptmasse: beide sind aus denselben Silicaten zusammengesetzt und enthalten als Beimengung Troilit, Nickel-Eisen und Chromit.

Die graue Masse ebenso wie die braunen Einschlüsse dieses Meteoriten bestehen, gleich dem grössten Theile der Steinmeteorite, aus zwei Sorten von Silicaten: aus den von Salzsäure zersetzbaren Orthosilicaten und den in Salzsäure unlöslichen Metasilicaten.

Die genannten Meteoriten habe ich in folgender Weise geprüft.

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts nahm ich circa 1.5 g schwere Stücke ohne die äussere Kruste; alsdann habe ich sie mittelst eines haardünnen Platindrahtes ins Wasser gelegt und in demselben gewogen. Das specifische Gewicht der grauen Masse beträgt 3.439, der braunen Einschlüsse 3.466 (bei 18.6° C.).

Die Metalle habe ich durch einen Magneten aus der fein gestossenen Masse herausgezogen. Die auf diese Art gesonderten Metalle enthielten ein wenig allgemeine Masse und Eisensulfid; diese Beimengungen wurden nach dem unlöslichen Rückstand und dem Schwefelgehalt abgezogen. Die Metalle habe ich nicht mittelst Mercuriammoniumchlorid extrahirt, wie dies von Friedheim[1]) empfohlen wurde, da in dieser Lösung bei länger dauerndem Erhitzen auch die Silicatmasse aufgelöst wird.

Die zersetzbaren Silicate werden von den unzersetzbaren mittels Salzsäure in gewöhnlicher Concentration isolirt.

Der gefundene Schwefel diente als Maass zur Berechnung des Troilits.

Der Chromit wurde mittels Fluorwasserstoff und Schwefelsäure isolirt.

Zuletzt erwähne ich, dass durch heisses Wasser aus diesem Meteoriten eine unbedeutende Menge von Alkalien (Natrium und Kalium) und organischen Verbindungen gelöst wird.

Meiner Ansicht nach sind diese Bestandtheile nichts anderes als Trockenrückstand jenes Wassers, das der Meteorit während des Eindringens in den feuchten Boden eingesaugt hat.

---

[1]) Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften in Berlin 1888, XII.

In den folgenden Tabellen sind die Analysen dieses Meteoriten mitgetheilt; die erste Tabelle enthält die Analyse der von den grösseren Einschlüssen freier allgemeinen Masse, während die zweite die Analyse der braunen Einschlüsse darstellt. In beiden Fällen wurde das Material ohne die äussere schwarze Kruste analysirt.

I. Die allgemeine Masse.

Metalle . . .	Fe	1.61	
	Ni	0.83	
	Co	0.05	
	Cu	Spur	
			2.49.
Troilit. . . .	FeS		7.09
Chromit. . .	Cr_2O_3 . FeO . . .		0.15
Lösliches im Wasser; Alkalien, organisches . . .			0.12.
In Salzsäure lösliche Silicate . . .	SiO_2 . . .	19.26	
	MgO . . .	18.77	
	FeO . . .	15.76	
	Mn_2O_3 . .	0.21	
			54.00 (Versuch: 54.18, 54.04 pCt.).
In Salzsäure unlösl. Silicate . . .	SiO_2 . . .	20.46	
	MgO . . .	6.57	
	FeO . . .	5.53	
	CaO . . .	1.23	
	Al_2O_3 . .	1.88	
	Cr_2O_3 . .	0.58	
			36.25 (Versuch: 36.10, 36.23 pCt.).
			100.00.

Procentische Zusammensetzung der Metalle und der Silicate.

Metalle:

		Fe_3Ni verlangt
Fe	64.44	65.5
Ni	33.47	34.5
Co	2.09	
Cu	Spur	
	100.00.	

In Salzsäure lösliche Silicate:

SiO_2	35.68	O =	19.1	
MgO	34.75	» =	13.9	
FeO	29.18	» =	6.4	20.4.
Mn_2O_3 . . .	0.39	» =	0.1	
	100.00.			

In Salzsäure unlösliche Silicate:

SiO_2	56.43	O = 30.1	
MgO	18.12	» = 7.2	14.5.
FeO	15.30	» = 3.4	
CaO	3.40	» = 1.0	
Al_2O_3 . . .	5.16	» = 2.4	
Cr_2O_3 . . .	1.59	» = 0.5	
	100.00.		

Das Charakteristische in der Zusammensetzung der Metalllegirung dieses Meteoriten ist, dass sie an Nickel und Cobalt sehr reich ist; ausserdem ist es auffallend, dass das Verhältniss des Eisens zu Nickel annähernd der Formel Fe_2Ni entspricht.

Aus der Analyse ersieht man ferner Folgendes: die zersetzbaren Silicate dieses Meteoriten sind die Orthosilicate, $R^{IV}SiO_4$, während die unzersetzbaren Metasilicate, $R^{II}SiO_3$, sind; bei den ersten ist nämlich die Menge des Sauerstoffs der Kieselsäure zu der Menge des Sauerstoffs der Basen wie 1 : 1, während sie sich bei den zweiten wie 2 : 1 verhält. Die Frage über die Beschaffenheit der chemischen Individuen dieser Silicate ist durch die mikroskopischen Untersuchungen zu beantworten.

II. Braune Einschlüsse.

Metalle . . .	Fe, Ni, Co, Cu .	1.53
Troilit . . .	FeS	7.42
Chromit . .	Cr_2O_3 . FeO . . .	0.21
Lösliches in Wasser;		
Alkalien, organisches . . .		0.30.
In Salzsäure lösliche Silicate . . .	SiO_2 . . .	20.40
	MgO . . .	19.32
	FeO . . .	14.55
	Mn_2O_3 . .	0.25
		54.52 (Versuch: 53.03, 53.35 pCt.).
In Salzsäure unlösl. Silicate . . .	SiO_2 . . .	21.74
	MgO . . .	6.33
	FeO . . .	5.56
	CaO . . .	1.23
	Al_2O_3 . .	1.96
	Cr_2O_3 . .	0.57
		37.39 (Versuch: 37.51, 37.19 pCt.).
		101.37.

Diese braunen Einschlüsse sind, wie sich aus der Analyse ergiebt, von derselben Zusammensetzung wie die allgemeine (graue)

Masse, mit dem Unterschiede, dass diese ein wenig mehr Metasilicate enthält. In einem compacten Stückchen dieser Einschlüsse beträgt das durch Salzsäure Unzersetzbare 43.76 pCt.

III. Der Troilit.

Die Analysen des Eisensulfids der verschiedenen Meteorite variiren zwischen FeS (Troilit) und Fe_7S_8 (Pirkotil), was jedenfalls einer Beimengung von Bisulfuret (FeS_2) zuzuschreiben ist. Das Eisensulfid des Jelica-Meteoriten ist, wie die Analyse zeigt, ein Troilit. Das nöthige Material für diese Analyse habe ich aus einer Stelle herausgenommen (circa 0.5 g), indem ich mich mit Hülfe eines Magneten überzeugte, dass es von magnetischen Bestandtheilen überhaupt frei ist. Die Substanz enthielt dennoch etwas von der Silicatmasse, da sie 0.002 g in Königswasser Unlösliches liess. Nach diesem Rückstand wurde die beigemengte Silicatmasse ausgerechnet und in die Rechnung der Analyse hineingezogen.

Die Analyse hat folgende Werthe gegeben:

	Versuch	FeS verlangt
Fe	63.41	63.64 pCt.
S	36.29	36.36 »
	99.70	100.00 pCt.

Dieser Troilit enthält weder Nickel noch Cobalt.

Chem. Laboratorium an der königl. serb. Hochschule zu Belgrad.

---

129. Martin Freund und Wladimir Rosenstein: Zur Kenntniss des Cinchonins.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 4. März.)

Im Jahre 1880 hat A. Claus[1]) in Gemeinschaft mit einigen seiner Schüler das Verhalten des Cinchonins gegen Halogenalkyle einer Untersuchung unterzogen. Es stellte sich dabei heraus, dass das Cinchonin, wie bereits Stahlschmidt[2]) beobachtet hatte, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur sich mit nur einem Molekül der Halogenalkyle vereinigt. Wurden diese Additionsproducte

[1]) Diese Berichte XIII, 2286, 2290, 2294.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 90, 219.

mit Alkali behandelt, so gingen sie unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in neue Basen, die Alkylcinchonine über, von denen das

Methylcinchonin, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$,

Aethylcinchonin, $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$,

und Benzylcinchonin, $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$

näher beschrieben wurden.

Diese Körper zeigten Halogenalkylen gegenüber den Charakter tertiärer Basen und vereinigten sich mit einem Molekül derselben zu gut krystallisirenden Additionsproducten. Das Verhalten dieser letzteren gegen Alkalien scheint von Claus nicht näher studirt worden zu sein. Nur von dem Jodäthyl-äthylcinchonin[1]) wird erwähnt, dass es beim Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung von Jodwasserstoff in eine neue Base verwandelt werde, welche in Aether leicht, in Wasser nicht löslich sei, die ferner dem Aethylcinchonin sehr ähnele und voraussichtlich Diäthylcinchonin sei.

Da seit dem Erscheinen dieser Arbeit mehr als 10 Jahre vergangen sind, ohne dass bisher eine weitere Publication erfolgt ist, haben wir geglaubt die Untersuchung aufnehmen zu dürfen, als deren Endziel uns die Beantwortung der Frage erschien, ob durch erschöpfende Alkylirung sich aus dem Molekül des Cinchonins eines der darin vorhandenen Stickstoffatome eliminiren lasse.

Es hat sich dabei bisher ergeben, dass das von Claus und Müller[2]) beschriebene Jodmethyl-Methylcinchonin durch Alkalien ziemlich glatt in das Dimethylcinchonin, $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O$, verwandelt wird, welches sich wiederum schon in der Kälte zu dem Dimethylcinchoninmethyljodid, $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O.CH_3J$ vereinigt.

Dimethylcinchonin, $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O$.

Das Dimethylcinchonin wird aus dem Product der Einwirkung von starker Kalilauge auf eine wässerige Lösung von Jodmethylmethylcinchonin durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren als gelbliches, in Wasser unlösliches Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Zusammensetzung der Base ist daher aus den Ergebnissen der Analysen der gut krystallisirenden Salze gefolgert worden.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O.HCl$. Dasselbe krystallisirt in weissen Blättchen vom Schmp. 124—125°. Das zur Analyse benutzte Präparat wurde aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2288.

[2]) Diese Berichte XIII, 2293.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O.HCl$	Gefunden. I.	II.	III.	IV.	V.	
C	70.29	70.01	69.86	—	—	—	pCt.
H	7.53	8.13	8.22	—	—	—	»
N	7.81	—	—	7.5	7.7	—	»
Cl	9.90	—	—	—	—	9.72	»

Bromhydrat, $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O.HBr$. Dasselbe ist etwas schwerer löslich als das Chlorhydrat. Es krystallisirt in weissen Blättchen, welche bei 111° schmelzen.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O.HBr$	Gefunden I.	II.	III.	
C	62.53	62.67	—	—	pCt.
H	6.70	6.96	—	—	»
Br	19.85	—	—	20.24	»
N	6.95	—	6.85	—	»

Das Jodhydrat schmilzt bei 74°; dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und wird aus verdünntem Alkohol in schönen Krystallen erhalten.

Dimethylcinchoninmethyljodid, $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O\,CH_3J$.

Die Verbindung ist schön krystallisirt und schmilzt bei 175—177°.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}(CH_3)_2N_2O.CH_3J$	Gefunden I.	II.	
C	56.90	56.86	—	pCt.
H	6.25	6.62	—	»
J	27.37	—	27.05	»

Wir richten an die Herren Fachgenossen die Bitte, die Fortsetzung dieser Versuche, welche in gleicher Richtung auch mit den anderen, bekannteren Chinaalkaloïden in Angriff genommen worden sind, uns überlassen zu wollen.

190. E. A. Schneider und F. W. Clarke: Ueber die Einwirkung des Salmiaks bei Dissociationstemperatur auf Silicate.

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

Im Laufe unserer Untersuchungen über die Constitution der natürlichen Silicate[1]) hat die Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs auf dieselben besondere Berücksichtigung gefunden. Die hierbei stattfindende Reaction ist leider eine sehr langsame und die erforderlichen Manipulationen sind zeitraubend. Zur richtigen Ausführung eines derartigen Versuches ist ein viele Stunden lang andauerndes Erhitzen im trockenen Gasstrome nöthig; ferner muss das Reactionsproduct öfters aus dem Rohre genommen werden zum Zwecke der Wägung; endlich hat man das Reactionsproduct mittelst eines Platindrahtes umzurühren, um eine neue Oberfläche der Einwirkung des Chlorwasserstoffes auszusetzen. Hierbei wird die Absorption von atmosphärischer Feuchtigkeit ermöglicht und dergestalt eine, wenn auch unbedeutende Fehlerquelle geschaffen. In der Hoffnung diese Methode zu vereinfachen und zu gleicher Zeit die eben erwähnte Fehlerquelle zu eliminiren wurden die weiter unten zu erwähnenden Versuche angestellt. Wir wollen hier gleich bemerken, dass die erhaltenen Resultate nicht ganz zufriedenstellend sind, wenigstens vom Standtpunkte der Theorie aus; immerhin glauben wir, dass sie neuartig sind. Eine vorläufige Notiz ist mithin am Platze.

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass Salmiak, zur lebhaften Verdampfungstemperatur erhitzt, in Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak dissociirt. Darauf fussend, nahmen wir an, dass im Falle ein Silicat im verdampfenden Salmiak erhitzt würde, dieselbe Reaction eintreten müsste, wie sie zwischen Silicaten und trockner Chlorwasserstoffsäure stattfindet. Freilich ist es denkbar, dass in einigen Fällen das Ammoniak in die Reaction eingreifen könnte; bis jetzt haben wir jedoch hierfür keine Anzeichen bemerkt.

Die Ausführung der Versuche war in allen Fällen folgende: Ein Gemisch, bestehend aus 1 g des feingepulverten Silicates und 10 g trocknen Salmiaks wurde in einem Platintiegel bis zur lebhaften Verdampfungstemperatur des Salmiaks, doch noch unterhalb der Entwässerungstemperatur des Silicates so lange erhitzt, bis sich aller Salmiak verflüchtigt hatte. Der im Tiegel verbliebene Rückstand wurde nun mit Wasser ausgelaugt und das in Lösung gegangene analysirt. Bei der Ausführung einiger Versuche wurde der Rückstand im Platintiegel mit einem zweiten und zuweilen mit einem dritten

[1]) Bulletin No. 78. U. S. Geological Survey und Amer. Journ. Science, Sept. 1891 und April 1892.

Antheil von je 10 g Salmiak behandelt, bevor zur Auslaugung mit Wasser geschritten wurde. Dieses geschah, um einen Einblick zu erhalten, ob durch einmalige Behandlung mit verdampfendem Salmiak die Reactionsgrenze erreicht worden war.

Unsere Folgerungen mögen am besten ihren Platz neben den Resultaten finden, die wir im Folgenden mit den nöthigen Einzelheiten mittheilen.

Olivin, Mg_2SiO_4. Vom Fort Wingate, New-Mexico. Bei der Behandlung mit Salmiak wurden nur 0.44 pCt. Magnesia in Chlorid übergeführt. Dieses Resultat stimmt sehr gut mit demjenigen überein, welches wir beim Ueberleiten von trockner Chlorwasserstoffsäure über dieses Mineral erhielten. Durch wässrige Säure wird bekanntlich Olivin leicht zersetzt.

Serpentin, $Mg_3H_4Si_2O_9$. Der sogenannte Diallagserpentin vom Flusse Poldnewaja, District Syssert, Ural, lag zur Untersuchung vor. Nach einmaliger Behandlung mit verdampfendem Salmiak wurden 4.93 pCt. Magnesia in Chlorid übergeführt; der Rückstand enthielt noch ein wenig Oxychlorid, welches weniger als 1 pCt. Magnesia entsprach. Ein zweiter Versuch wurde in der Art ausgeführt, dass der Serpentin nach dem Erhitzen mit 10 g Salmiak nochmals mit derselben Menge Salmiak erhitzt wurde. Beim Auslaugen mit Wasser gingen 14.30 pCt. Magnesia als Clorid in Lösung. Nach dreimaligem Erhitzen mit Salmiak wurden nur 10.63 pCt. Magnesia in lösliche Form übergeführt.

Dieser Serpentin wird vollkommen durch wässrige Salzsäure zersetzt; trockner Chlorwasserstoff greift ihn nur mässig an. Die Unregelmässigkeit der Resultate ist sehr auffallend, kann aber noch nicht erklärt werden.

Klinochlor, $Mg_7Al_3H_{11}Si_4O_{25}$. Von Slatoust, Ural. Nach zweimaligem Erhitzen mit Salmiak wurden 2.12 pCt. Magnesia in lösliche Form übergeführt, nach dreimaligem Erhitzen 3.80 pCt. Trockner Chlorwasserstoff führte zweimal so viel Magnesia in Chlorid über. Im Ganzen genommen wird der russische Klinochlor viel weniger von der trocknen Säure angegriffen als dasselbe Mineral von Pennsylvania.

Leuchtenbergit von Slatoust. Identisch seiner Zusammensetzung nach mit dem Klinochlor. Nach dreifachem Erhitzen wurden 3.98 pCt. Magnesia in Chlorid übergeführt. Der Rückstand enthielt ein wenig Oxychlorid. Trockner Chlorwasserstoff führte 5.62 pCt. Magnesia in Chlorid über.

Xanthophyllit, Varietät Waluewit. Von der Nikolai-Maximiliansgrube, District Slatoust, $Al_{34}Ca_9Mg_{20}H_{20}Si_{11}O_{112}$. Wird so gut wie gar nicht von trocknem Chlorwassersoff oder von dissociirendem Salmiak angegriffen; vollkommen zersetzbar durch wässrige Säure.

Nach dreifachem Erhitzen mit Salmiak wurden blos 0.48 pCt. Calciumoxyd und 0.61 pCt. Magnesiumoxyd in lösliche Form übergeführt.

Alle diese Silicate enthielten Magnesia als Hauptbestandtheil. Zwei derselben, Olivin und Waluewit, wurden fast gar nicht vom verdampfenden Salmiak angegriffen, während die Einwirkung dieses Reagens auf die andern erheblich war. Die Silicate dieser letzteren Gruppe enthalten höchst wahrscheinlich das Radical —Mg—OH. Die Silicate der ersten Gruppe dagegen enthalten es mit Bestimmtheit nicht. Die Reaction ist mithin wahrscheinlich anwendbar als ein annäherndes Erkennungsmittel für die —Mg—OH-Atomgruppe; ihre allgemeine Anwendbarkeit muss jedoch noch nachgewiesen werden.

In den nun folgenden Versuchen enthielten die angewandten Silicate kein Magnesium.

Natrolith, $Al_2Si_3O_{12}Na_2H_4$. Von Magnet Cove, Arkansas. Nach dreifachem Erhitzen mit Salmiak konnten 9.50 pCt. Natriumoxyd (Gesammtgehalt an Natriumoxyd = 15.40 pCt.) als Chlornatrium ausgelaugt werden.

Prehnit, $Al_2Si_3O_{12}Ca_2H_2$. Aus dem Fassathal, Tyrol. Dreifaches Erhitzen mit Salmiak führte blos 1.72 pCt. Calciumoxyd in Chlorid über. Das Silicat enthält 24.49 pCt. Calciumoxyd.

Wollastonit, $CaSiO_3$, von Diana, New-York, und Pectolith, $Ca_2NaHSi_3O_9$, von Bergen, Hill, New-Jersey.

Die Einwirkung des verdampfenden Salmiaks auf diese Silicate war so energisch, dass die Mittheilung ihrer Analysen am Platze ist, um eine vergleichende Betrachtung zu erleichtern.

	Wollastonit	Pectolith
SiO_2	50.05	53.11 pCt.
CaO	47.10	33.88 »
Na_2O	nicht bestimmt	8.62 »
$Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.	1.13	0.40 »
MgO	0.09	— »
MnO	—	0.81 »
H_2O	0.45	3.05 »
	98.82	99.86 pCt.

Der Wollastonit wurde zweimal und der Pectolith dreimal mit dem üblichen Quantum Salmiak erhitzt. Beim Auslaugen mit Wasser gingen in Lösung als Chloride

	Wollastonit	Pectolith
CaO	36.98	20.50 pCt.
Na_2O	—	6.95 »
MnO	—	0.54 »

Hier geht also die Einwirkung der trocknen Chlorwasserstoffsäure ganz unabhängig von der Anwesenheit oder Nichtanwesenheit von

Hydroxylgruppen im Silicate vor sich. Durch weitere Versuche hoffen wir eine Erklärung für diese Resultate zu finden, welche nach dem Stande unserer gegenwärtigen Erfahrungen ebenso gut eine vollkommene Desintegration des Silicatmoleküles bedeuten können als auch nicht. Gegenwärtig sind wir noch nicht im Stande, eine genügende Erklärung zu liefern.

Unser Hauptzweck bei diesen Versuchen war eine Reaction zu finden, mittels welcher die basischen Hydroxylgruppen eines Silicates erkannt und bestimmt werden könnten. Dieses ist uns bis jetzt nicht gelungen; doch sind hierbei einige neue Thatsachen gefunden worden, die immerhin erwähnungswerth sind.

Im Zusammenhange mit dieser Untersuchung haben wir auch die Einwirkung von dissociirendem Salmiak auf einige Phosphate geprüft. Wir fanden, dass Lazulit und Türkis so gut wie gar nicht angegriffen werden und dass nur sehr wenig Kupfer in letzterem Minerale in lösliche Form gebracht wurde. Die Einwirkung auf Dufrenit war energisch; es wurde eine bedeutende Menge Eisenchlorid gebildet. Die Reaction wurde nicht weiter quantitativ verfolgt.

Washington, D. C., den 17. Februar 1892.
Laboratorium des U. S. Geological Survey.

---

131. Ossian Aschan: Zur Geschichte der Hydrobenzoësäuren.

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

Durch eine unter dieser Rubrik vor Kurzem[1]) publicirte Mittheilung von Hrn. W. Markownikow sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Was zuerst den Widerspruch betrifft, der zwischen den Beobachtungen von dem genannten Autor und von mir über die Schmelz- und Siedepunkte der Hexahydrobenzoësäure bestehen soll, will ich hervorheben, dass ich den früher angegebenen Schmelzpunkt (28° C) der destillirten und nachher erstarrten Säure bestimmt habe, während Markownikow's Angabe (28.5—29.5° C) sich auf ein aus Wasser umkrystallisirtes Präparat bezieht. Da ich übrigens den Schmelzpunkt durch Eintauchen des Normalthermometers in eine grössere Menge schmelzender Säure, wodurch die zuverlässigsten Resultate er-

[1]) Diese Berichte XXV, 370.

halten werden [1]), bestimmte und die Temperatur hierbei ganz constant blieb, muss ich meine Angabe aufrecht halten. Die etwas grössere Differenz in dem beobachteten Siedepunkt erklärt sich wieder dadurch, dass ich denselben uncorrigirt und bei einem Luftdruck von nur 725 mm bestimmt habe, während Markownikow ihn allem Anschein nach corrigirt angiebt. Nach späteren Beobachtungen liegt der corrigirte Siedepunkt der von mir dargestellten Säure bei 232—233° (Quecksilber ganz im Dampf); nach Markownikow siedet sie bei 232—234°.

In seiner Mittheilung bespricht er weiter die Frage der Priorität der Entdeckung der genannten Säure. Thatsächlich hatte mir Markownikow Einiges über diesen Gegenstand mitgetheilt, nur waren die Angaben, die er mir sowohl bei einem persönlichen Zusammentreffen während der Versammlung der russischen Naturforscher in Petersburg vor etwa 2 Jahren, als auch später brieflich zustellte, ziemlich unbestimmt und dürftig, so dass ich kein weiteres Gewicht auf dieselben legen konnte. Aus demselben Grunde habe ich auch keine Erwähnung darüber in meiner Mittheilung gethan. Da seine letzte Publication keinen Zweifel über die Identität seiner Säure mit der Hexahydrobenzoësäure übrig lässt, bin ich gern bereit, seine Priorität anzuerkennen, um so mehr, da ich die genannte Verbindung nur deshalb darstellte, um sie mit der von mir aus der russischen Naphta isolirten Säure von derselben Zusammensetzung zu vergleichen. Nur möchte ich hinzufügen, was aus der Mittheilung von Markownikow nicht ohne Weiteres verständlich ist, dass ich die Synthese der Hexhydrobenzoësäure nach einer Methode [2]) ausgeführt habe, welche mit der von ihm [3]) nichts gemein hat, und ferner, dass meine Versuche über diesen Gegenstand fast ebenso zeitig angefangen worden sind, wie seine.

Einen unrichtigen Ausdruck Markownikow's erlaube ich mir noch zu berichtigen. Er sagt nämlich in der betreffenden Mittheilung, ich hätte die aus dem Erdöl erhaltene Säure, $C_7H_{12}O_2$, für identisch mit Hexahydrobenzoësäure erklärt. Meine diesbezügliche Aeusserung lautet thatsächlich wie folgt [4]): »Die Hexanaphtencarbonsäure, welcher, falls sie nach der neuesten Anschauungsweise mit Hexamethylencarbonsäure identisch ist, die Constitution einer hexahydrirten Benzoësäure zukäme, ist« u. s. w.

Schliesslich möchte ich betreffs der Schlussbemerkung Markownikow's, ich möge ihn entschuldigen, wenn er die Untersuchung

---

[1]) Vergl. Landolt, Zeitschr für phys. Chem. 4, 349.
[2]) Diese Berichte XXIV, 1864.
[3]) Diese Berichte XXV, 370.
[4]) Diese Berichte XXIII, 871.

über die einbasischen hydroaromatischen Säuren fortsetzen werde, anführen, dass ich mir dieses Studium keineswegs vorbehalten habe, um so weniger, da das Recht des Arbeitens auf diesem Felde nicht mir, sondern dem Laboratorium des Hrn. Prof. v. Baeyer ausschliesslich gehört. Was die Hexahydrobenzoësäure und die theilweise hydrirten Abkömmlinge derselben Stammsubstanz betrifft, um deren Darstellung ich einiges Verdienst erworben, so steht die Untersuchung derselben natürlich sowohl Hrn. Markownikow wie auch jedem andern Chemiker, der das Gebiet selbständig betritt, offen.

Helsingfors, den 29. Februar 1892.

---

132. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Weiteres über die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf β-Naphtochinon.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(II. Mittheilung über β-Naphtochinon.)

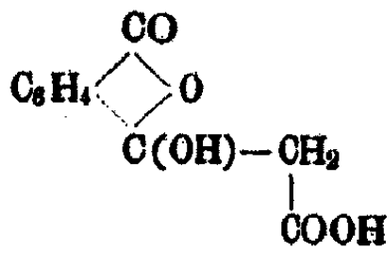
(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben kürzlich mitgetheilt, dass die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction unter gewissen Bedingungen zu einem orangerothen, in Alkalien kornblumenblau löslichen Beizenfarbstoff, dem Isonaphtazarin — unter etwas veränderten Bedingungen dagegen zu einer »schön krystallisirenden, farblosen Säure, F. P. etwa 203°«, führt, deren eingehendere Untersuchung wir damals in Aussicht stellten.

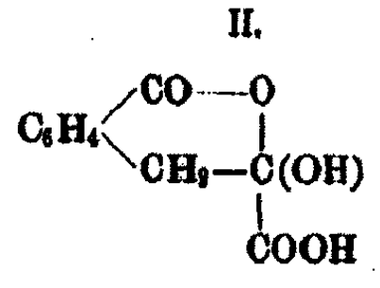
Dass diese Substanz zur Klasse der Oxysäuren gehört, ging schon mit Wahrscheinlichkeit aus ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid hervor, welches — bis zur Farblosigkeit verdünnt — eine intensiv citronengelbe Färbung hervorruft. Thatsächlich liess sich durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid ein Monacetylderivat erzeugen, das — entsprechend der Formel der ursprünglichen Säure $C_{10}H_8O_5$ — die Zusammensetzung $C_{10}H_7O_5(C_2H_3O)$ zeigte. Dass die Säure ausser der Hydroxylgruppe den Atomcomplex der Lactone enthält, ergab ein Titrationsversuch, bei welchem in der Wärme doppelt soviel Alkali verbraucht wurde wie in der Kälte. In Uebereinstimmung damit liessen sich zwei Silbersalze herstellen, den Formeln $C_{10}H_7AgO_5$ resp. $C_{10}H_8Ag_2O_6$ entsprechend zusammengesetzt.

Für eine hydroxylhaltige Lactonsäure $C_{10}H_8O_5$, welche durch Oxydation von β-Naphtochinon entsteht, können nun folgende vier Symbole in Betracht kommen:

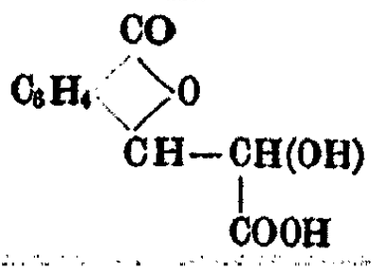
I.



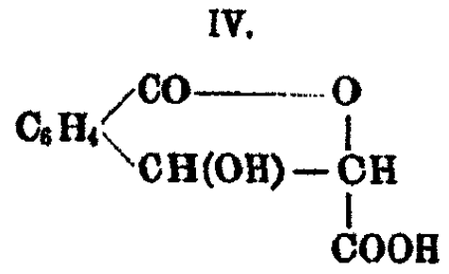
II.



III.



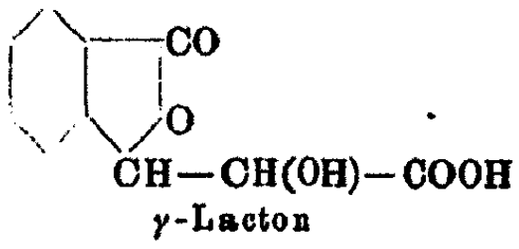
IV.



Mit I und II steht im Widerspruch das indifferente Verhalten der heissen, alkalischen Säurelösung gegen Hydroxylamin, denn diese Lösung müsste — wie sich aus der Titration ergiebt — ein Salz der Benzoylessigcarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CO-CH_2-COOH\end{matrix}$ (I), resp. der Benzylameisencarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH_2-CO-COOH\end{matrix}$ (II), enthalten und daher zur Oximbildung befähigt sein. Es bleiben also nur die Formeln III und IV, welche Lactone der Orthophenylglycerincarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH(OH)-CH(OH)-COOH,\end{matrix}$ repräsentiren — die erste ein γ-Lacton, die zweite ein δ-Lacton dieser Säure. Die Berechtigung dieser beiden Symbole ergiebt sich auch aus dem Resultat der Reduction: diese führt zu einer Säure $C_{10}H_{10}O_4$, in welcher wir die uns aus früheren Versuchen[1]) wohl bekannte Orthohydrozimmtcarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH_2-CH_2-COOH,\end{matrix}$ wiederfanden.

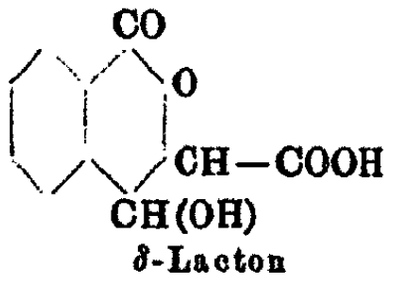
Welcher von den zwei Formeln III und IV

III



γ-Lacton

IV



δ-Lacton

der Vorzug gebührt, lässt sich auf folgendem Weg mit Sicherheit feststellen:

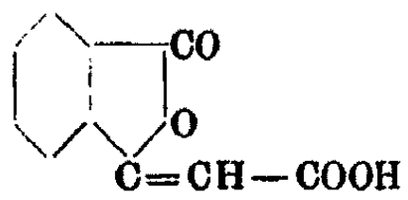
Erhitzt man das Lacton mit concentrirter Salzsäure auf 160°, so verwandelt es sich unter Verlust der Elemente des Wassers in eine

[1]) Diese Berichte XXI, 1120; XXII, 968 u. 1916; XXIII, 203 u. 1562.

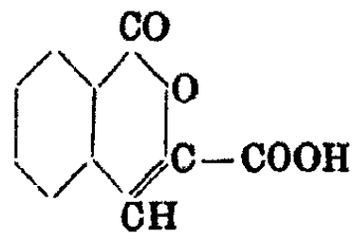
höher schmelzende Säure $C_{10}H_6O_4$. Die Titration derselben zeigte, dass sie noch die Lactongruppirung der Muttersubstanz, das Verhalten gegen Acetylchlorid aber, dass sie nicht mehr die Hydroxylgruppe der letzteren enthält. Da sie in Sodalösung Kaliumpermanganat augenblicklich entfärbt und von Natriumamalgam nicht minder energisch wie Zimmtsäure reducirt wird, so darf man die Gegenwart einer Aethylenbindung annehmen; dem widerspricht die Thatsache, dass ihre Chloroformlösung durch die geringsten Brommengen geröthet wird, keineswegs, denn man kennt verschiedene Substanzen mit doppelt gebundenem Kohlenstoffatompaar, welche gleichwohl Brom nicht additionell aufzunehmen vermögen.

Die Säure $C_{10}H_6O_4$ ist demgemäss eine ungesättigte, hydroxylfreie Lactonsäure, welche — da sie aus dem *o*-Carbonphenylglycerinsäurelacton durch Elimination von Wasser hervorgeht — folgende Symbole III′ resp. IV′ zu erhalten hat, je nachdem man nämlich dies Lacton im Sinne von III oder IV formulirt:

III′

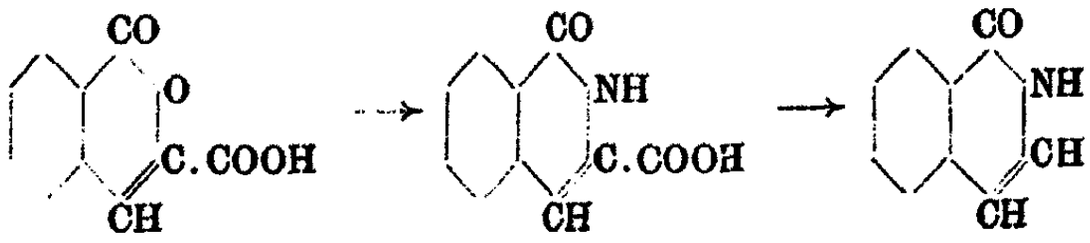


IV′



Das erste ist nun dasjenige, welches nach Gabriel's Untersuchungen[1]) der Phtalylessigsäure zukommt; da aber letztere von unserer Säure $C_{10}H_6O_4$ bestimmt verschieden ist, so bleibt für diese nur die Formel IV′ und mithin für ihre Muttersubstanz, die Lactonsäure $C_{10}H_8O_5$, nur die Formel IV.

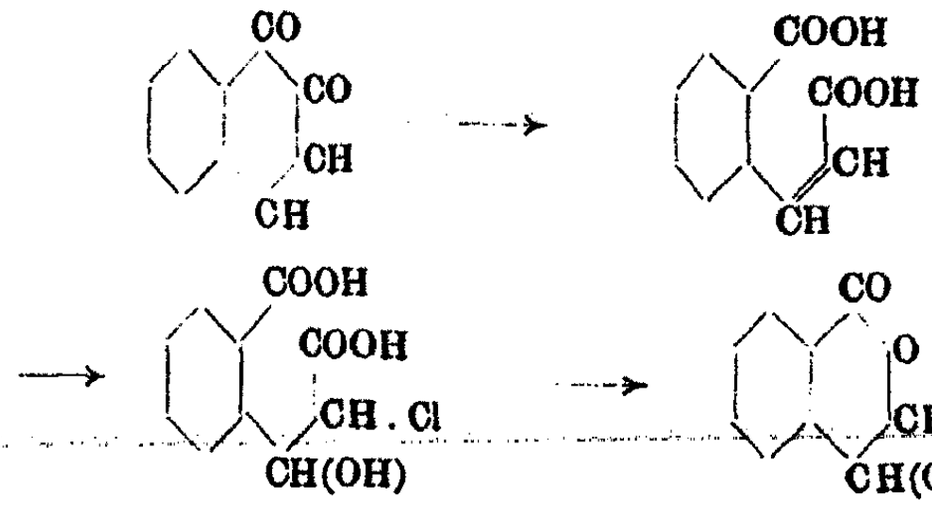
Die Säure $C_{10}H_6O_4$ wird mit überraschender Leichtigkeit durch Ammoniak in eine neue stickstoffhaltige Säure von der Formel $C_{10}H_7NO_3$ (F. P. 320°) umgewandelt. Letztere zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und einen schwach basischen Körper C^9H_7NO (F. P. 208—209°). Wir deuten die Beziehungen aller dieser Substanzen so, wie es folgende Formeln zeigen:



Ob hier wirklich Derivate des »Isocumarins« resp. des Isochinolins vorliegen, müssen weitere Versuche entscheiden, welche ihrem Abschluss nahe sind.

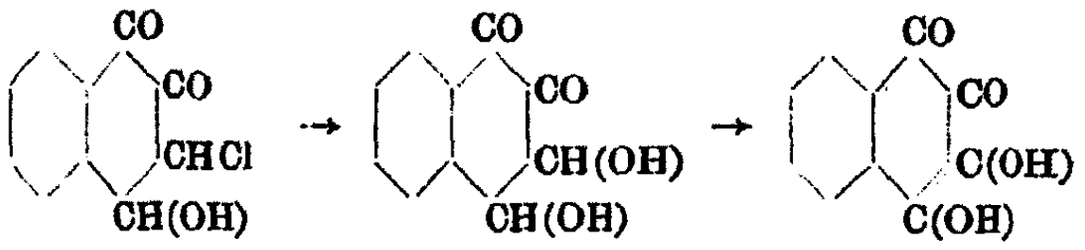
[1]) Diese Berichte XVII, 2526.

Ob die Oxydation von β-Naphtochinon zum *o*-Carbonphenylglycerinsäurelacton unter intermediärer Bildung von *o*-Zimmtcarbonsäure verläuft:



können wir nicht mit Bestimmtheit sagen, weil uns der Nachweis eines derartigen Zwischenproducts bisher nicht gelingen wollte.[1]) Vermuthlich wird die eingehendere Untersuchung der das Lacton — und zwar in grösserer Quantität — begleitenden Säuren Aufschluss über diese Frage geben. Die Entwirrung dieser, wie es scheint, zahlreichen Producte, unter welchen wir bisher nur Phtalsäure in reinem Zustand isolirt haben, ist nicht ganz leicht und wird uns wohl noch einige Zeit beschäftigen.

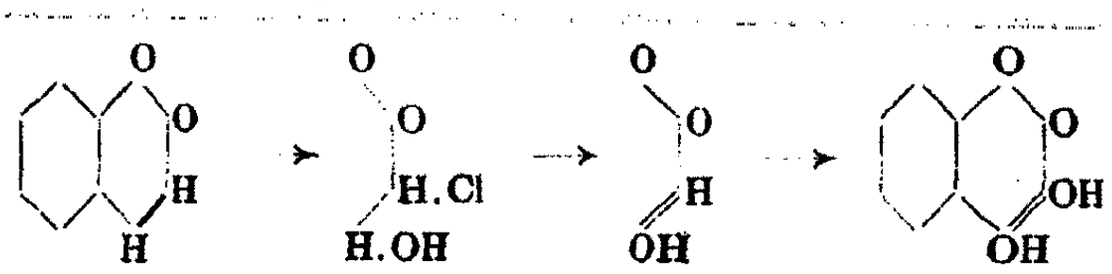
In unserer früheren Mittheilung wurde nachgewiesen, dass unter bestimmten Bedingungen aus β-Naphtochinon und unterchloriger Säure Dioxynaphtochinon (Isonaphtazarin) erhalten wird. Der dort geäusserten Vermuthung: letzteres entstehe möglicherweise aus einem glycolartigen Zwischenproduct



sind die Resultate der inzwischen fortgesetzten Versuche nicht günstig gewesen; wenigstens gelang es uns nicht, eines derartigen Naphtochinonglycols habhaft zu werden. Wohl aber vermochten wir, einen zweiten, schon in unserer ersten Mittheilung kurz erwähnten Farbstoff in reinem Zustande zu isoliren, welcher — obwohl nur in winziger

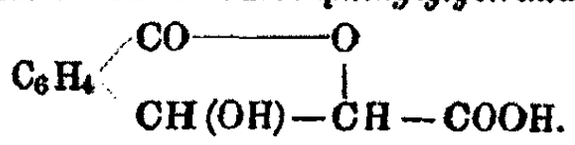
[1]) Dass bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Zimmtcarbonsäure das Chloratom in die α-Stellung tritt und demgemäss beim nachfolgenden Lactonschluss ein sechsgliedriger Ring entsteht, ist deshalb wahrscheinlich, weil sich die unterchlorige Säure auch an Zimmtsäure in dieser Weise anlagert.

Menge entstehend — vollständig vom Isonaphtazarin getrennt werden kann. Er krystallisirt in orangegelben, glänzenden, bei etwa 256° schmelzenden Nädelchen, bildet mit Alkalien und Alkalicarbonaten tief bordeauxrothe Salze und röthet — wie Isonaphtazarin — Lacmus.[1]) Das Bleisalz bildet einen rothen, das Kupfersalz einen braunrothen Niederschlag. Er ist so empfindlich gegen Alkalien, dass seine wässrige, goldgelbe Lösung durch das hiesige, kalkreiche Brunnenwasser stark geröthet wird. Ist er ein Monooxynaphtochinon — wofür seine Eigenschaften und eine mit sehr geringer Substanzmenge ausgeführte Orientirungsanalyse mit Bestimmtheit sprechen — so dürfte der Weg vom β-Naphtochinon zum Isonaphtazarin an folgenden Zwischenstationen vorbeiführen:



Wir sind mit Herstellung grösserer Mengen dieses schönen Farbstoffes beschäftigt und hoffen, durch nähere Untersuchung desselben die Frage nach dem Oxydationsverlauf des Naphtochinons entscheiden zu können.

δ-Lacton der o-Carbonphenylglycerinsäure,



Man erwärmt 125 g Braunstein und 1250 g Salzsäure und leitet das entweichende Chlor in eine vor Licht geschützte und gekühlte Lösung von 375 g Soda im 1250 g Wasser. In diese Flüssigkeit trägt man 12.5 g fein zerriebenes β-Naphtochinon ein; dasselbe geht nach etwa 5 Minuten dauerndem Schütteln unter lebhafter Kohlensäure- und Chlorentwickelung mit hellgelber Farbe in Lösung. Man setzt nun concentrirte Salzsäure hinzu und dampft auf die Hälfte des Volumens ein.

Der erkalteten Lösung können die aus dem Naphtochinon erzeugten Säuren durch Ausäthern entzogen werden; wieviel deren der Aether aufnimmt, ist noch nicht endgültig festgestellt; es scheint: vier. Unter diesen ist — abgesehen von Phtalsäure — am leichtesten rein isolirbar das Lacton der *o*-Carbonphenylglycerinsäure, weil es der wässrigen Lösung am schwersten durch Aether entzogen wird. Es

[1]) In unserer ersten Mittheilung (pag. 136 Zeile 3 von oben) muss vor »Isonaphtazarin« stehen »alkoholisches« und hinter »geröthet« stehen »sondern violett gefärbt«. Wässrige Isonaphtazarinlösung röthet natürlich Lakmus stark.

können davon etwa 8 — 10 pCt. des angewandten Chinons ohne Schwierigkeit in reinem Zustande isolirt werden; die anderen Säuren entstehen in erheblich grösserer Menge.

Das Lacton hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers in weissen Nadeln, welche langsam aus Wasser krystallisirend die Form langgestreckter, dünner, wasserheller Tafeln von rautenförmigem Querschnitt annehmen; bei freiwilliger Verdunstung wurden mehr oder minder dicke Platten erhalten, über welche Herr Dr. Muthmann uns Folgendes mitzutheilen die Güte hatte:

»Anscheinend rhombische Tafeln von schiefer Auslöschung, welche von einseitig vertheilten Randflächen begrenzt werden, so dass die Krystalle einen asymmetrischen Habitus zeigen. Da jedoch der Winkel der Hauptfläche zu einer der Randflächen fast genau 90° gefunden wurde, so dürften die Krystalle dem monosymmetrischen System angehören. Die Hauptfläche ist dann die Symmetrieebene und diese zugleich die Ebene der optischen Axen. Die Auslöschungsrichtung bildet mit der Längsrichtung der Krystalle einen Winkel von ungefähr 37°. Durch die Hauptfläche sind natürlich weder optische Axen noch Hyperbeln sichtbar. Grössere Krystalle zeigen — ähnlich wie Kochsalz — einen treppenartigen Aufbau.«

Die Lactonsäure schmilzt bei 204.5° und verwandelt sich einige Zeit auf 225—230° erhitzt in eine andre Säure, welche trotz des gleichen Schmelzpunkts nicht identisch zu sein scheint mit der beim Erhitzen des Lactons mit Salzsäure entstehenden Substanz (s. unten). Ueber diese Frage müssen indess weitere Versuche entscheiden.

Eisenchlorid ruft auch in der stark verdünnten Lösung der Lactonsäure eine intensiv citronengelbe Färbung hervor. Ammoniakalische Silberlösung wird auf dem Wasserbad sehr langsam unter Spiegelbildung reducirt.

0.2240 g gaben 0.4717 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_8O_5$	Gefunden
C	57.69	57.40 pCt.
H	3.85	4.00 »

Titration: 0.1158 g Säure brauchten — in der Kälte unter Anwendung von Phenolphtaleïn neutralisirt — 6 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Kalilösung. Berechnet für ein Aequivalent: 5.5 ccm.

Diese Lösung wurde eine viertel Stunde mit überschüssigem Kali auf dem Wasserbad erwärmt und dann heiss mit Salzsäure zurücktitrirt. Dabei wurden nochmals verbraucht 5.5 cm. Berechnet für ein zweites Aequivalent Kali: 5.5 ccm.

Das Salz der Dicarbonsäure (Phenylglycerincarbonsäure) ist nicht beständig; ein Tropfen überschüssiger Säure verwandelt es theilweise in das Salz der Lactonsäure zurück, so dass sich bald von selbst wieder alkalische Reaction einstellt.

Die wässrige Lösung der Säure $C_{10}H_8O_5$ neigt zur Uebersättigung.

Silbersalz der Lactonsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO\text{———}O\\ \quad\quad\quad\quad|\\ CH(OH)-CH-COAg,\end{cases}$

fällt aus der in der Kälte hergestellten Lösung von lactonsaurem Ammoniak auf Zusatz von Silbersalpeter als weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag aus, welcher in glänzenden Nadeln krystallisirt.

0.0842 g hinterliessen 0.029 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_7AgO_5$		Gefunden
Ag	34.28	34.44 pCt.

Silbersalz der Phenylglycerincarbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}COOAg\\ CH(OH)-CH(OH)-COOAg,\end{cases}$$

scheidet sich in voluminösen, weissen Flocken aus, wenn die in der Hitze mit Natron neutralisirte Lösung der Lactonsäure mit Silbernitrat versetzt wird. Auch dieses Salz ist in Wasser beträchtlich löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Metallabscheidung. Ebenso verhält sich das Monosilbersalz.

0.1917 g hinterliessen 0.0944 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_8Ag_2O_6$		Gefunden
Ag	49.1	49.24 pCt.

Das Calciumsalz der Lactonsäure krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln und ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem leicht löslich.

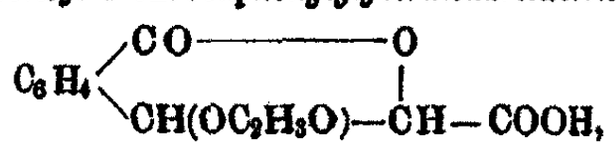
Das Zinksalz scheidet sich erst nach einigem Stehen in prächtigen, seideglänzenden Nadeln ab, welche selbst in kochendem Wasser schwer löslich sind; ebenso verhält sich das Cadmiumsalz.

Das Bleisalz bildet einen voluminösen, weissen Niederschlag, welcher sich in sehr viel kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten nach längerem Stehen in äusserst lebhaft glänzenden, stark lichtbrechenden Krystallkörnern ausfällt, welche sich unter dem Mikroskop als durchsichtige, theilweise langgestreckte Tafeln erweisen.

Das Kupfersalz scheidet sich in sehr charakteristischer Weise aus concentrirter Lösung ziemlich bald, aus verdünnter erst nach mehrstündigem Stehen in Form eines himmelblauen, schweren, krystallinischen Niederschlags aus, welcher — ein Mal abgeschieden — sich selbst in viel kochendem Wasser nicht wieder auflöst.

Nachdem die Lactonsäure in stark-alkalischer Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad mit Hydroxylamin erwärmt worden war, wurde sie durch Ansäuern unverändert (Schmp. 204.5° und stickstofffrei) zurückerhalten.

Acetyl-o-carbonphenylglycerinsäurelacton,

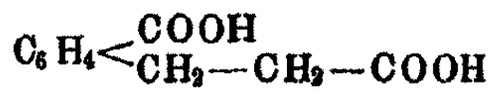


entsteht beim Kochen des Lactons mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° und hinterbleibt nach dem Verdunsten der Acetylirungsflüssigkeit in prächtig glänzenden, weissen Nadeln, welche in Aether und Chloroform schwierig, in Alkohol, Aceton und kochendem Wasser leicht löslich sind und zweckmässig aus letzterem umkrystallisirt werden. Da ihre Procentzahlen von denjenigen der Lactonsäure nur unwesentlich differiren, so bestimmten wir den Metallgehalt des Silbersalzes. Letzteres scheidet sich ganz ähnlich wie das oben beschriebene Monosilbersalz auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des (in der Kälte bereiteten) lactonsauren Ammoniaks beim Reiben mit dem Glasstab sehr bald als schweres, weisses Krystallpulver ab. Aus Wasser, worin es erheblich löslich ist, krystallisirt es in glänzenden Nadeln.

0.742 g lieferten 0.0227 g Silber.

Ber. für $C_{12}H_9AgO_6$		Gefunden
Ag	30.25	30.59 pCt.

Orthocarbonhydrozimmtsäure,



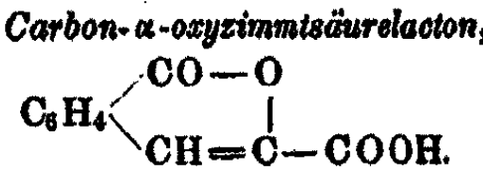
entsteht, wenn die Lactonsäure (0.5 g) mit einem Gemisch constant siedender Jodwasserstoffsäure (10 g) und amorphem Phosphor (1 g) zwei Stunden auf 160° erhitzt wird. Man filtrirt den Rohrinhalt und entzieht die Säure dem Rückstand durch kochendes Wasser. Beim Erkalten krystallisirt sie in seideglänzenden Nadeln, welche nach zwei- oder dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den constanten Schmelzpunkt 163—164° zeigen. Das Silbersalz fällt als voluminöser, flockiger Niederschlag aus und löst sich in viel kochendem Wasser, um nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad in prächtigen, seideglänzenden Nädelchen auszukrystallisiren. Das Baryumsalz ist leicht in Wasser löslich. Alle Eigenschaften stimmen mit denjenigen [1]) der Orthocarbonhydrozimmtsäure überein.

0.1642 g lieferten — bei 100° getrocknet — 0.3722 g Kohlensäure und 0.0717 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$		Gefunden
C	61.85	61.78 pCt.
H	5.15	4.85 »

[1]) Diese Berichte XXI, 1120.

o-Carbon-α-oxyzimmtsäurelacton,



Wird zweckmässig bereitet durch mehrstündiges Erhitzen der Säure $C_{10}H_8O_5$ mit concentrirter Salzsäure auf 160—165°; das Product der Wasserabspaltung findet sich dann in reinem Zustand im Digestionsrohr in Form prachtvoll glänzender, massiver Prismen auskrystallisirt.

Die Säure krystallisirt in farblosen, bisweilen sehr langen Nadeln von hohem specifischen Gewicht, welche bei 237° schmelzen; in kochendem Wasser ist sie ziemlich leicht, äusserst schwer in kaltem löslich; in warmem Alkohol, Eisessig und namentlich in Aceton löst sie sich leicht, in Benzol, Aether, Ligroïn und Chloroform sehr schwer. Aus erkaltendem Alkohol krystallisirt sie in dünnen verfilzten Nadeln.

Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Spiegelbildung reducirt.

Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine weisslich gelbe Emulsion, welche sich beim Schütteln oder Erwärmen zu gelben Flocken zusammenballt.

Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_6O_4$.

0.2061 g lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.4743 g Kohlensäure und 0.0645 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_6O_4$	Gefunden
C	63.16	62.76 pCt.
H	3.16	3.47 »

Titration: 0.1238 g Säure verbrauchten, in wässerig-alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn in der Kälte titrirt, 6.6 ccm $^1/_{10}$ normal Kali. Berechnet: 6.5 ccm.

Diese Lösung wurde eine viertel Stunde mit überschüssigem Kali auf dem Wasserbad erwärmt und dann heiss mit Salzsäure zurücktitrirt. Dabei waren abermals verbraucht 7.2 ccm $^1/_{10}$ normal Kali. Berechnet für ein zweites Aequivalent: 6.5 ccm.

Die Säure ist also ebenfalls eine Lactonsäure. Die dicarbonsauren Salze zeigen die nämliche Unbeständigkeit wie bei der Säure $C_{10}H_8O_5$ (s. oben.).

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der kalt bereiteten Lösung des Natriumsalzes als voluminöser, flockiger, etwas in Wasser löslicher Niederschlag aus, welcher, an die Luft gebracht, schon während des Filtrirens rothbraun wird.

Die verdünnte Lösung des Mononatriumsalzes giebt mit Baryum-, Quecksilber-, Zink-, Kupfer- und Cadmiumsalzen keine Fällungen; mit Bleinitrat einen voluminösen, weissen Niederschlag, welcher sich in sehr viel kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten flockig wieder ausfällt.

Acetylchlorid wirkt auf die Lactonsäure $C_{10}H_6O_4$ nicht ein: nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° wurde letztere unverändert zurückgewonnen. (F. P. 237°, Eisenreaction, Krystallhabitus etc. . .).

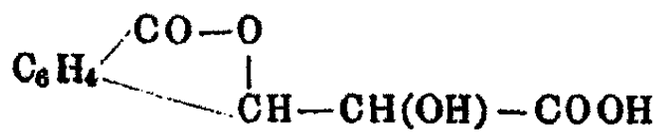
In Sodalösung wird sie vom Natriumamalgam äusserst energisch reducirt; das Reductionsproduct ist eine in Wasser lösliche Säure, welche durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung (wie Daphnetin) grün gefärbt wird. Mehr konnte bisher wegen Substanzmangel nicht festgestellt werden.

Kaliumpermangat oxydirt die Säure bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium momentan.

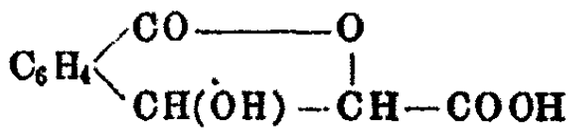
Ueberschüssige Alkalien verändern sie auch beim Erwärmen nicht; dadurch unterscheidet sie sich (wie auch im Uebrigen) sehr wesentlich von der Phtalylessigsäure.

Nachschrift. Die obigen Versuche waren bereits abgeschlossen, als wir das letzte Heft dieser Berichte erhielten, in welchem Zincke über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon berichtet. Derselbe hat das in unserer ersten Mittheilung (diese Berichte XXV, 133) beschriebene Dioxynaphtochinon (Isonaphtazarin) und ferner auch die vorstehend charakterisirte und schon früher (pag. 136) von uns erwähnte Säure $C_{10}H_8O_5$ erhalten. Die Säure $C_{10}H_6O_4$ hat er möglicherweise (s. oben) auch in Händen gehabt, aber nicht untersucht (er erwähnt, dass der Körper $C_{10}H_8O_5$ als Sublimat eine Substanz von F. P. 233° giebt, welche auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entstehe, deren Natur aber noch nicht festgestellt werden konnte).

Die thatsächlichen Resultate Zincke's stimmen mit den unsrigen überein; nicht so die Interpretation derselben. Nach Zincke's Erörterungen »bleibt nur« für die Säure $C_{10}H_8O_5$ die Formel



zu berücksichtigen; an die Möglichkeit der von uns bevorzugten Formel



scheint er gar nicht gedacht zu haben — geschweige, dass er sie durch Versuche ausgeschlossen hätte. Voraussichtlich würde er sie mit in Erwägung gezogen haben, wenn ihm Formel und Eigenschaften der Säure $C_{10}H_6O_4$ bekannt gewesen wären.

Die Versuchsbedingungen Zincke's weichen nicht unerheblich von den unsrigen ab. Nach seiner Methode entsteht die Lactonsäure als Hauptproduct, andre Säuren als Nebenproduct, nach unserer ist es umgekehrt.

Zur Darstellung der Lactonsäure ist Zincke's Verfahren daher unbedingt vorzuziehen. Dagegen gestattet unsere Methode besser ein gründliches Studium der anderen Säuren; wir möchten bitten, uns die Untersuchung derselben noch einige Zeit ungestört fortsetzen zu lassen; ebenso auch das weitere Studium der Säure $C_{10}H_6O_4$ und des neben Isonaphtazarin entstehenden, zweiten Farbstoffs.

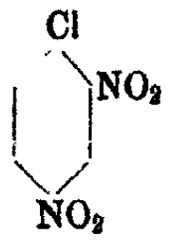
---

133. F. Kehrmann und J. Messinger: Ueber das sogenannte Dinitroso-azobenzol von C. Willgerodt.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. März.)

Gelegentlich einer Wiederholung der Versuche Willgerodt's und seiner Schüler[1]) über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Körper vom Typus des Dinitrochlorbenzols der Formel,



zu welcher wir durch die Erwägung veranlasst worden sind, dass es prinzipiell unzulässig ist, stereochemische Betrachtungen[2]) an die Bildung und Existenz von Substanzen zu knüpfen, deren Structur im Sinne der Atom-Verkettungs-Lehre durchaus nicht mit Sicherheit festgestellt ist, haben wir entsprechend unserer Erwartung gefunden, dass Willgerodt seine sogenannten Dinitroso-azo-Verbindungen unrichtig auffasst, und dass dieselben in Wirklichkeit Nitro-Derivate sind, und zwar Nitro-Derivate des von Gattermann und Wichmann[3]) vor einigen Jahren entdeckten symmetrischen Phenylazimidobenzols.

---

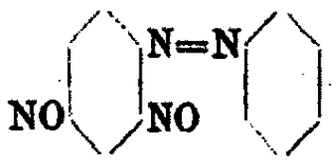
[1]) Siehe besonders »Verhandlungen der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Bremen II. Theil, Seite 57 und folgende.

[2]) Verhandlungen, Seite 75 und folgende.

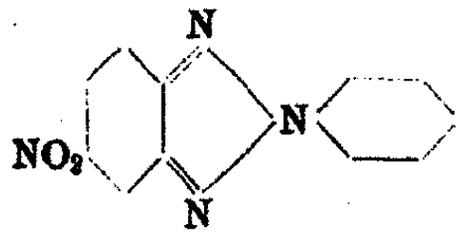
[3]) Diese Berichte XXI, 1633.

So ist z. B. das Dinitroso-azobenzol, welchem Willgerodt als vermeintlich wahrem Nitroso-Körper die Formel I

I.



II.



zuerkennt, thatsächlich ein Nitro-phenylazimidobenzol oder, nach der von uns weiter unten vorgeschlagenen Nomenclatur, ein Nitro-Derivat des meso-Phenyl-phentriazols und entspricht der Formel II.

Diese nunmehr bewiesene Auffassung, welche übrigens Willgerodt gelegentlich bereits in Erwägung gezogen hat[1]) aber anscheinend nicht für wahrscheinlich richtig hält, erklärt unserer Ansicht nach ganz ungezwungen sämmtliche von Willgerodt und seinen Schülern an den vermeintlichen Dinitroso-azo-Körpern beobachteten merkwürdigen Eigenschaften. Wir überlassen es indessen Herrn Willgerodt, die neue Auffassung auf die von ihm dargestellten zahlreichen interessanten Körper im einzelnen anzuwenden und beschränken uns darauf, den Nachweis für einen speziellen Fall zu führen.

20 g Dinitrobrombenzol wurden mit 2 Molekeln Phenylhydrazin und 1 Molekel Natriumacetat in einem circa 500 ccm fassenden Kolben mit 200 ccm Alkohol übergossen und so lange unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis die Masse in Folge von Krystall-Ausscheidung breiartig wurde. Die Krystalle wurden nach dem Erkalten abgesaugt, zweimal mit kleinen Mengen Alkohol, in welchem die Substanz schwer löslich ist, ausgekocht und schliesslich aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Die erhaltenen, bräunlich fluorescirenden, fast farblosen Nadeln stellen das sogenannte Dinitrosoazobenzol dar[2]).

Zwischen den beiden oben aufgestellten Formeln musste ein Reductionsversuch entscheiden können. Von einem Azo-Körper konnte man erwarten, dass er sich in zwei verschiedene Amido-Körper, im vorliegenden Falle in Anilin und Triamidobenzol spalten werde, während Formel II eine glatte Reduction der angenommenen Nitro-Gruppe zur Amido-Gruppe voraussehen lässt.

Der Versuch hat im Sinne der zweiten Formel entschieden.

Fein gepulvertes Dinitroso-azo-benzol wurde mit etwas mehr als der zur Reduction einer Nitro-Gruppe nöthigen Quantität Zinnchlorür, überschüssiger Salzsäure und nicht zu wenig Alkohol, eine Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der Nitro-Körper geht langsam

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 40, 267.

[2]) Willgerodt und Hermann, Journ. für prakt. Chem. 40, 252

in Lösung und an dessen Stelle erscheint ein fast weisses schweres krystallinisches Pulver eines Zinnchlorid-Doppelsalzes.

Nach dem Erkalten und Verdünnen mit 10procentiger Salzsäure, wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in siedendem Alkohol gelöst, und diese Lösung unter Umrühren und Kühlen zu überschüssiger kalter, ziemlich verdünnter Natronlauge gegossen. Sofort scheidet sich die Base in Gestalt glänzender, hellgelber Krystallblätter fast vollständig aus, welche nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus siedendem Alkohol zwei Mal umkrystallisirt wurden.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab folgende Resultate.

I. 0.2875 g gaben 0.7230 g Kohlensäure.
II. 0.2492 g gaben 0.6255 g Kohlensäure. } Nach Messinger.
III. 0.1900 g gaben 0.4780 g Kohlensäure.
IV. 0.1179 g gaben 28 ccm Stickstoff bei 16° und 752 Barom.

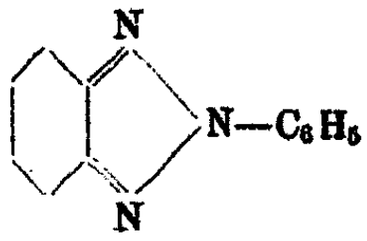
	Ber. für $C_{13}H_{10}N_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	68.57	68.59	68.45	68.61	—	pCt.
N	26.66	—	—	—	26.87	»

Das Amidophenylphentriazol löst sich leicht mit hellgelber Farbe und starker Fluorescenz in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

Sehr bemerkenswerth ist die mit der Natur des Lösungsmittels wechselnde Fluorescenz-Farbe der Lösungen. In Wasser ist die Base fast unlöslich, jedoch fluorescirt die wässerige Lösung rein-grün, die alkoholische blaugrün, die ätherische ultramarinblau, die Lösungen in Benzol und Chloroform violett, während die Schwefelkohlenstoff-Lösung für das Auge nicht wahrnehmbar fluorescirt.

Aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung krystallisirt die Base in glänzenden gelben, concentrisch gruppirten, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 183°. Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure, so entfärbt sie sich und bei hinreichender Concentration krystallisirt das Chlorhydrat in farblosen Nadeln, welche in Alkohol leicht, in Wasser, namentlich salzsäurehaltigem, unlöslich sind und durch beide Flüssigkeiten bei Abwesenheit freier Säure in geringem Grade dissociirt werden. Ein Sulfat fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base, als weisser, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag, welcher in Alkohol sehr schwer löslich ist.

Die Ueberführung in das von Gattermann und Wichmann aus Diazoamido-benzol erhaltene Phenylphentriazol der Formel



gelingt ziemlich gut nach folgendem Verfahren.

Die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird mit der berechneten Menge einer Lösung von Natriumnitrit in derselben Säure unter Kühlen versetzt und diese Lösung in das doppelte Volum gekühlten Alkohols gegossen. Nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluss bis zum Aufhören der Gasentwicklung schwach erwärmt, sodann mit viel Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt. Die in ziemlicher Menge, aber sehr langsam übergehenden, farblosen Nädelchen, schmolzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol scharf bei 109°, und erwiesen sich in allen Eigenschaften identisch mit einem Präparat, welches uns Hr. Prof. Gattermann auf unsere Bitte zum Zwecke directer Vergleichung zu überlassen die Freundlichkeit gehabt hat. Durch den letzten Versuch ist genügend bewiesen, dass das durch Reduction des Willgerodt'schen sogen. Dinitrosoazobenzols mit Zinnchlorür gebildete Amido-Product ein Derivat des symmetrischen Phenylazimidobenzols von Gattermann und Wichmann ist, wodurch die mit dem ganzen chemischen Verhalten der sogen. Dinitrosoazokörper nicht im Einklange stehende Nitroso-Formel beseitigt ist.

---

134. F. Kehrmann und J. Messinger: Zur Nomenclatur der aus zwei Kohlenstoffatomen und drei Stickstoffatomen bestehenden Ringsysteme.

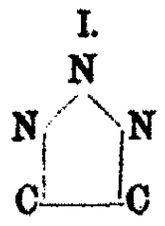
[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

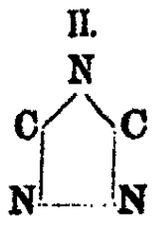
(Eingegangen am 14. März.)

Die vorstehend mitgetheilte kleine Untersuchung hat uns veranlasst, die etwas verwirrte Nomenclatur der aus 2 Kohlenstoff- und 3 Sticktoffatomen gebildeten Ringe einer Revision zu unterziehen. Obwohl nur zwei Hauptfälle zu unterscheiden sind, existiren bereits eine ganze Reihe von Namen hierher gehöriger Körperklassen, wie Azimide, Pseudoazimide, Pyrrodiazole, Osotriazone, Triazole und andere.

Die Bezeichnungsweise gestaltet sich ganz einfach, wenn man nach Widmann's Vorschlag[1]) alle hierhergehörigen Substanzen unter dem Namen der »Triazol-Verbindungen« zusammenfasst.

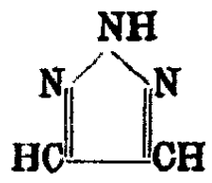
Man hat dann zunächst zu unterscheiden zwischen Ortho-triazolen I. und Meta-triazolen II.:

I. 

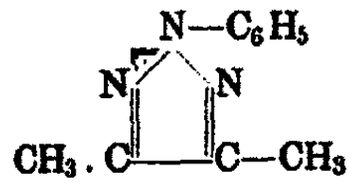
II. 

I. Orthotriazol-Verbindungen sind die Azimido- und Pseudo-Azimidokörper von Ladenburg[2]), Griess[3]) und Zincke[4]), ferner die Osotriazone oder Osotriazole von von Pechmann[5])[6]).

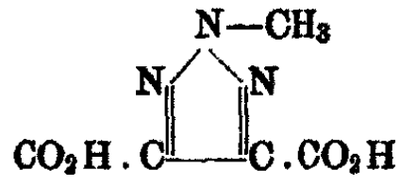
Die Pseudoazimido-Verbindungen, identisch mit den Osotriazolen, leiten sich von dem Körper



dem »Orthotriazol par excellence« durch Ersetzung von Wasserstoffatomen ab. Je nachdem die Substitution am Stickstoff oder Kohlenstoff stattfindet, kann man zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffderivaten unterscheiden. Die Stickstoffsubstitute mögen Mesoderivate heissen. Man hat dann

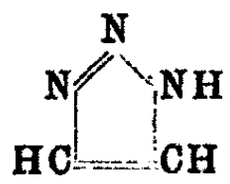


N-Phenyl-C-dimethyl-*o*-triazol



Meso-phenyl-*o*-triazol-dicarbonsäure

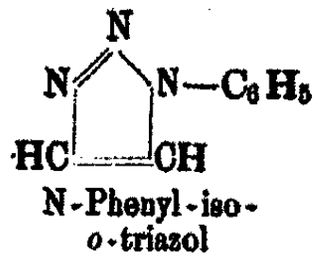
Die eigentlichen Azimidoverbindungen leiten sich dagegen von der Isoform des Orthotriazols, dem Isorthotriazol



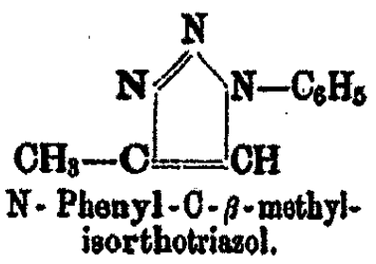
---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 38, 186.
[2]) Diese Berichte IX, 222.
[3]) Diese Berichte XV, 1878.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 240, 110; 255, 339.
[5]) Diese Berichte XXI, 2751.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 262, 256.

durch Ersetzung von Wasserstoffatomen ab. Z. B.:

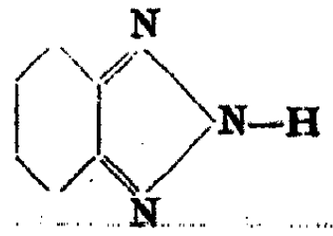


N-Phenyl-iso-*o*-triazol



N-Phenyl-C-β-methyl-isorthotriazol.

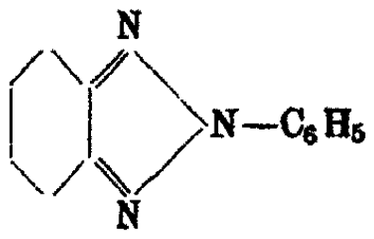
Der Ring



heisst Phentriazol (das Präfix-Ortho- ist hier überflüssig, weil es keine Phen-meta-triazole giebt).

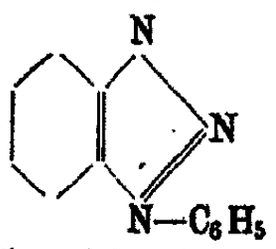
Die Bezeichnung der Derivate gestaltet sich wie bei den einfachen O-Triazolen, z. B.:

I.



Meso-phenyl-phentriazol

II.

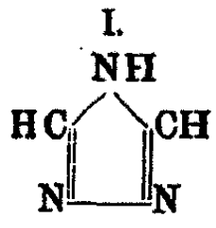


N-Phenyl-iso-phentriazol.

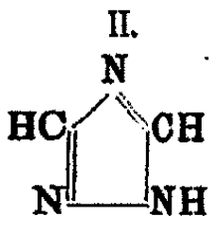
II. Metatriazol-Verbindungen sind die Triazole von Bladin[1]) identisch bezw. tautomer mit den Pyrrodiazolen von Andreocci[2]).

Ganz entsprechend wie die Orthotriazole lassen sich die Metatriazole in Metatriazole I. und Iso-meta-triazole II. eintheilen:

I.



II.



und im übrigen nach dem gleichen Princip benennen.

Die Dihydrotriazole mögen »Triazoline«, die Tetra-hydrotriazole »Triazolidine« heissen, entsprechend den Pyrazolinen und Pyrazolidinen.

Aachen, 1. März 1892.

Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1544.

[2]) Diese Berichte XXV, 225.

135. H. G. Söderbaum: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibrombrenztraubensäure.

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

In einer im Laboratorium des Hrn. Professor A. Hantzsch in Zürich ausgeführten, vor etwa Jahresfrist veröffentlichten Arbeit über die Dioximidobernsteinsäure[1]) ist gezeigt worden, dass die genannte Säure in zwei, aller Wahrscheinlichkeit nach raumisomeren Modificationen auftritt, welche gemäss der von Hantzsch neuerdings vorgeschlagenen Nomenclatur stereoisomerer Stickstoffverbindungen[2]) als Syn- resp. Anti-dioximidobernsteinsäure zu bezeichnen sind. Später habe ich nun diese Untersuchung auch auf die um die Elemente eines Moleküls Kohlensäure ärmere, durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Dibrombrenztraubensäure unschwer darzustellende

Dioximidopropionsäure, $\begin{matrix} CH:NOH \\ \dot{C}:NOH \\ \dot{C}OOH, \end{matrix}$

ausgedehnt und dabei gefunden, dass in der That auch von diesem Körper wenigstens zwei gut charakterisirte Isomere existiren und isolirt werden können, von denen die labilere, niedrig schmelzende Form als directes Einwirkungsproduct entsteht, während aus dieser die stabilere, hochschmelzende Modification durch die Einwirkung umlagernder Reagentien, durch Erwärmen oder sogar durch spontane Umwandlung gebildet wird.

Hrn. Prof. Hantzsch, der mir diese, sein eigenes Arbeitsgebiet berührende Untersuchung mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit überliess, bin ich dafür zu grossem Danke verpflichtet.

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibrombrenztraubensäure liegt in der Literatur schon von anderer Seite eine, wenn auch nur beiläufige Notiz vor, und zwar von O. Nastvogel in seiner im Jahre 1888 veröffentlichten Abhandlung »Ueber die Verbindungen der Dibrombrenztraubensäure mit den Hydrazinen«.[3]) Nach dem genannten Forscher liefert Hydroxylamin mit der betreffenden Säure »ein syrupöses bromhaltiges Product, welches wahrscheinlich das einfache Oxim ist«. Ich kann diese Angabe Nastvogel's insofern nicht bestätigen, als bei Innehaltung der gleich zu besprechenden Versuchsbedingungen stets nur feste oder doch schnell erstarrende, halogenfreie Producte entstanden; allein damit will ich selbstverständlich keineswegs bestreiten, dass unter gewissen Um-

[1]) Diese Berichte XXIV, 1215.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3479.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 248, 86.

ständen, zu deren näherer Ermittelung ich jedoch vor der Hand keinen Anlass hatte, auch der von Nastvogel erwähnte bromhaltige Körper erhältlich sei.

I. Primäre Dioximidopropionsäure.

Je 60 g Dibrombrenztraubensäure, 48 g salzsaures Hydroxylamin und 80—90 g wasserfreies Natriumcarbonat wurden in den eben genügenden Mengen Wassers gelöst und die Lösungen bei niedriger Temperatur vorsichtig gemischt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen der gesammten Lösung bei etwa 10—15° fing ein in Würfeln oder grossen, vierseitigen Tafeln krystallisirendes Natriumsalz der primären Dioximidopropionsäure an sich abzuscheiden. Sobald sich die Menge desselben nicht weiter merklich vermehrte, wurden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Durch vier- bis fünfmaliges Extrahiren der schwefelsauren Lösung mit Aether und vorsichtiges Verdampfen des Aetherauszuges zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum-Exsiccator liess sich die primäre Dioximidopropionsäure in freiem Zustande gewinnen. Vorausgesetzt, dass ganz reine Dibrombrenztraubensäure als Ausgangsmaterial verwendet wurde, war die so dargestellte Oximidosäure bereits ohne Weiteres so gut wie vollkommen rein und für die meisten Zwecke anwendbar. Zur Analyse wurde sie indessen noch durch abermaliges Auflösen in Aether, Verdunsten des Lösungsmittels und Abpressen der ausgeschiedenen Krystallmasse auf porösem Thon gereinigt.

Sie krystallisirt mit 1 Molekül Wasser in rein weissen rosettenförmig gruppirten Nädelchen, welche bei etwa 80° sintern, dann unter Abgabe von Wasser wieder fest werden und bei 141—143° unter Aufblähen schmelzen, um bald darauf zu verkohlen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzol fast unlöslich. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und erzeugt mit Ferrichlorid eine intensiv blutrothe Färbung, mit Ferrosulfat unter Zusatz von sehr wenig Natronlauge eine unbeständige, dunkelviolette Färbung und mit Kupferacetat einen amorphen, olivengrünen Niederschlag.

Das Krystallwasser entweicht im Exsiccator über Schwefelsäure.

Ber. für $C_3H_4N_2O_4 + H_2O$		Gefunden I.	II.	
H_2O	12.00	11.43	11.65	pCt.

Die Analyse der entwässerten Substanz bestätigte die erwartete Formel:

Ber. für $C_3H_4N_2O_4$		Gefunden I.	II.	
C	27.27	27.25	—	pCt.
H	3.03	3.20	—	»
N	21.21	—	21.26	»

Eine Moleculargewichtsbestimmung, nach der kryoskopischen Methode mit Wasser als Lösungsmittel ausgeführt, hat Folgendes ergeben:

Substanz	Wasser	Depression	Moleculargewicht Gefunden	Berechnet
0.7221 g	15.27 g	0.797°	112.7	132

Die primäre Dioximidopropionsäure ist eine starke einbasische Säure, welche mit den meisten Metallradicalen wohl charakterisirte, oft schön krystallisirende Salze von der allgemeinen Formel $CH(NOH).C(NOH).COOR'$ liefert. Theils um die Säure näher zu charakterisiren, theils um ihre einheitliche Natur zu prüfen, sind die folgenden Salze dargestellt und analysirt worden.

Das Natriumsalz, $C_3H_3N_2O_4Na + 3H_2O$, entsteht, wie schon oben erwähnt, bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibrombrenztraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur. Es stellt grosse, farblose, würfelähnliche Krystalle oder dicke, vierseitige Tafeln dar, die beim Erhitzen auf 100° ihr Krystallwasser abgeben.

Ber. für $C_3H_3N_2O_4Na + 3H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	17.31	17.29	—	—	—	pCt.
H	4.33	4.48	—	—	—	»
N	13.46	—	13.28	—	—	»
Na	11.05	—	—	11.27	—	»
$3H_2O$	26.56	—	—	—	26.83	»

Das Ammoniumsalz, $C_3H_3N_2O_4H_4N$, bildet eine weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse von strahliger Structur. Die Analyse der bei 70° getrockneten Substanz ergab:

Ber. für $C_3H_7N_3O_4$		Gefunden
N	28.19	28.26 pCt.

Das Silbersalz, $C_3H_3N_2O_4Ag$, wird durch Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Lösung der freien Säure oder deren Ammonsalz gefällt. Das ziemlich lichtbeständige Salz bildet gelblich weisse, zu Büscheln oder kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nädelchen.

Ber. für $C_3H_3N_2O_4Ag$		Gefunden
Ag	45.12	44.68 pCt.

Das Calciumsalz, $(C_3H_3N_2O_4)_2Ca + 2H_2O$, durch Neutralisiren der freien Säure mit Calciumcarbonat dargestellt, bildet feine, weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 100° vollständig.

Ber. für $C_6H_6N_4O_8Ca + 2H_2O$		Gefunden
Ca	11.83	11.39 pCt.
$2H_2O$	10.65	10.94 »

Das Baryumsalz, $(C_3H_3N_2O_4)_2Ba + 5H_2O$, wurde aus der Säure und Baryumcarbonat gewonnen. Dicke, in Wasser lösliche Tafeln, die bei 80° unter Gelbfärbung ihr Krystallwasser verlieren.

Ber. für $C_6H_6N_4O_5Ba + 5H_2O$		Gefunden
Ba	27.98	27.93 pCt.
$5H_2O$	18.41	18.06 »

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Diacetylverbindung. Die entwässerte, fein gepulverte Säure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter häufigem Umschütteln behandelt. Sobald Alles in die Lösung gegangen war, wurde die Flüssigkeit im Vacuum über Kali verdampft. Nach kurzer Zeit schieden sich farblose, sechsseitige Tafeln aus, welche bei 135° unter Gasentwicklung schmolzen. Die neue Verbindung ist der Analyse zufolge als ein Diacetat der Dioximidopropionsäure:

$$\begin{matrix} CH:NO.COCH_3 \\ | \\ C:NO.COCH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

aufzufassen.

	Berechnet für $C_7H_8N_2O_6$	Gefunden I.	II.	
C	38.89	38.98	—	pCt.
H	3.70	4.02	—	»
N	12.96	—	13.29	»

Es mag hier hervorgehoben werden, dass eben dasselbe Diacetat gleichfalls entsteht, wenn die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur, z. B. bei 50—60° oder sogar bei 90—100° stattfindet.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, in Benzol unlöslich. In einer kleinen Menge Wasser löst sie sich zunächst klar auf, wird aber schon nach einigen Augenblicken in Verbindung mit 1 Mol. Wasser wieder ausgeschieden. Das so erhaltene Hydrat krystallisirt in kleinen, vierseitigen, dicken Tafeln, die bei 80° erweichen und bei 90—92° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Es verliert das Wassermolekül schon beim Stehen über Schwefelsäure.

Ber. für $C_7H_8N_2O_6 + H_2O$		Gefunden
H_2O	7.69	7.67 pCt.

Beim Behandeln mit mehr Wasser geht indessen auch dieses Hydrat in Lösung und es tritt allmählich Verseifung ein. Allein bemerkenswerther Weise erhält man so nicht die ursprüngliche primäre Dioximidopropionsäure in unverändertem Zustande zurück, sondern die isomere, unten näher zu besprechende secundäre Säure, welche durch ihren Schmelzpunkt (172°), sowie durch ihre abweichenden Löslichkeitsverhältnisse identificirt wurde.

Beim Behandeln der Diacetylverbindung mit Sodalösung oder Natronlauge wurde durch nachheriges Ansäuern und Ausäthern der Lösung, ausser Essigsäure, ebenfalls nur die secundäre Dioximidopropionsäure als Spaltungsproduct gewonnen.

Wird die Diacetylverbindung in einem Schwefelsäurebade auf 130—140°, d. h. bis zur beginnenden Verflüssigung erhitzt, so tritt eine stürmische Zersetzung ein, indem Kohlendioxyd (mit Barytwasser nachgewiesen) und Essigsäure abgespalten werden. Nach beendigter Gasentwicklung wurde als Rückstand ein beinahe farbloses, nach Essigsäure stark riechendes Oel erhalten, welches im Exsiccator über Kali getrocknet und starker Winterkälte ausgesetzt, ohne Schwierigkeit zu einer aus zolllangen, farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrte. Die durch Aufstreichen auf poröse Thonscherben völlig getrocknete Substanz schmolz bei 46° ohne Gasentwicklung. Die Analyse führte zu Werthen, welche mit der empirischen Formel $C_4H_4N_2O_3$ stimmen:

	Ber. für $C_4H_4N_2O_3$	Gefunden
N	25.00	25.14 pCt.[1])

Auf die Constitution dieses Körpers soll unten näher eingegangen werden, da, wie später gezeigt wird, ein völlig identisches Product bei der directen Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die secundäre Dioximidopropionsäure entsteht.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf die primäre Dioximidopropionsäure lieferte kein günstiges Resultat, da die Säure gegen dieses Reagens eine sehr unliebsame Empfindlichkeit zeigte. Bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetylchlorid stehen gelassen, wurde sie in den meisten Fällen grösstentheils verharzt unter Bildung von gelbbraunen schmierigen Producten. Bei 0° verlief die Reaction zwar etwas günstiger, insofern als eine allerdings nicht sehr erhebliche Quantität eines krystallisirenden, in analysenreinem Zustande zu isolirenden Diacetates gewonnen wurde. Immerhin entstanden aber auch so beträchtliche Mengen eines zähen, unerquicklichen Oeles.

Die genannte Acetylverbindung wurde durch Aufstreichen auf Thon und wiederholtes Befeuchten mit Aether von der Mutterlauge befreit. Eine Reinigung durch fractionirtes Krystallisiren liess sich wegen der geringen Ausbeute nicht bewerkstelligen. Ihr Schmelzpunkt wurde gewöhnlich etwas niedriger (bei 128—129°) gefunden als der des mittels Essigsäureanhydrids dargestellten Diacetates, was wohl auf Spuren anhaftender, die Analyse jedenfalls nicht beeinflussender Verunreinigungen zurückzuführen ist. In Bezug auf Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse sowie in ihrem Verhalten gegen Reagentien zeigt sie indessen eine genaue Uebereinstimmung mit der oben be-

[1]) Betr. der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung siehe sub II.

schriebenen, bei 135° schmelzenden Diacetylverbindung, und namentlich zerfällt sie beim Verseifen ganz wie diese in Essigsäure und das secundäre Oxim, weshalb die beiden Körper zweifelsohne als identisch zu bezeichnen sind.

Eine Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_8N_2O_6$	Gefunden
N 12.96	13.13 pCt.

Einwirkung von Salzsäure. Wird die primäre Dioximidopropionsäure in Wasser gelöst und Chlorwasserstoffgas in die Lösung eingeleitet, so färbt sich diese allmählich gelb unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlendioxyd und Cyan. Das Oxim zerfällt somit wenigstens theilweise im Sinne der Gleichung:

$$CH(NOH).C(NOH).COOH = C_2N_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Ueber die umlagernde Wirkung, welche wässrige Salzsäure auf die primäre Dioximidopropionsäure ausübt, siehe unten.

Einwirkung von Alkalien. Wenn die Säure mit starker Kalilauge am Rückflusskühler gekocht wurde, trat nach etwa einer halben Stunde starke Ammoniakentwicklung ein. Nachdem dieselbe nachgelassen hatte — wozu vier- bis fünfstündiges Kochen erforderlich war — wurde die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, filtrirt und mit Alkohol versetzt. Es fiel dabei das charakteristische, anfangs ölige, bald aber zu weissen Blättchen erstarrende Kaliumsalz der Isonitrosomalonsäure aus.

Ber. für $C_3HNOK_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
K 35.84	36.43 pCt.

Die Bildung der Isonitrosomalonsäure lässt sich leicht erklären durch die Annahme, dass die Reaction in der ersten Stufe derart verläuft, dass die Dioximidopropionsäure entweder in das isomere Halbamid der Isonitrosomalonsäure:

$$HON:C<\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$$

umgelagert wird, oder aber in Wasser und Cyanisonitrosoessigsäure

$$HON:C<\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$$

II. Secundäre Dioximidopropionsäure.

Die Umsetzung zwischen Hydroxylamin und Dibrombrenztraubensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur nie eine vollständige. Wird die von dem zunächst ausgeschiedenen Natriumsalze abgegossene Mutterlauge im Wasserbade auf 50—60° erwärmt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, so lässt

sich nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung eine neue Quantität der Dioximidopropionsäure gewinnen. Das so erhaltene Product ist indessen mit dem oben beschriebenen primären Oxim nicht identisch, sondern stellt eine neue und zwar die stabilere Modification dar, die vorläufig als die secundäre Dioximidopropionsäure bezeichnet werden mag.

Diese unterscheidet sich von der primären Säure vor Allem durch ihren höheren Schmelzpunkt (172°), sowie durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser und Aether. Ausser in der eben erwähnten Weise lässt sie sich auch durch Behandeln der primären Säure mit Chlorwasserstoff oder sogar durch spontane Umlagerung derselben erhalten.

Die Umwandlung mittels Chlorwasserstoff wird am vortheihaftesten derart bewerkstelligt, dass man die primäre Säure in möglichst wenig kaustischem Ammoniak löst und die Lösung unter Eiskühlung mit starker Salzsäure übersättigt. Es scheidet sich dabei der secundäre Körper als ein weisses, schweres Krystallpulver aus, welches durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure leicht gereinigt werden kann.

Beim mehrwöchentlichen Stehen der primären Säure im Exsiccator büsst dieselbe allmählich ihre Leichtlöslichkeit in Wasser ein, was auf ihrer partiellen Umwandlung in die secundäre Säure beruht. Dabei wurde allerdings der Schmelzpunkt des Präparates kaum merklich erhöht, allein beim Digeriren der Substanz mit kaltem Wasser konnte die noch unveränderte primäre Säure entzogen werden, und das Isomere blieb in der Form eines weissen, schwerlöslichen Pulvers zurück, welches nunmehr den höheren Schmelzpunkt besass. Aus 2.2 g des primären Körpers wurde auf diese Weise nach etwa dreiwöchentlichem Aufbewahren nicht weniger als 1.5 g an reinem secundärem Oxim gewonnen.

Die nach der einen oder anderen Methode dargestellte secundäre Dioximidopropionsäure bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in wasserfreiem Zustande bei etwa 172° unter Aufblähen verkohlt. In Alkohol ist sie ziemlich, in Wasser und Aether schwer löslich, in Benzol und Chloroform unlöslich. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, durch welche sie aus ihrer ammoniakalischen Lösung in der Gestalt von langen, feinen, biegsamen Nadeln ausgeschieden wird — ein Verhalten, das, beiläufig bemerkt, ein vorzügliches Mittel zur Reindarstellung und Erkennung der Säure darbietet. Die erwähnten Nadeln schmelzen bei etwa 156° und enthalten Krystallwasser, welches jedoch schon beim Abpressen an der Luft so schnell entweicht, dass auf eine exacte Wasserbestimmung verzichtet werden musste.

Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab die folgenden Werthe:

	Ber. für $C_3H_4N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	27.27	27.27	—	—	pCt.
H	3.03	3.46	—	—	»
N	21.21	—	21.18	20.96	»

Moleculargewichtsbestimmung:

Substanz	Wasser	Depression	Moleculargewicht Gefunden	Berechnet
0.230 g	15.65 g	0.253°	110.4	132

Die secundäre Dioximidopropionsäure ist, ganz wie das Isomere, eine starke einbasische Säure. In ihrem Verhalten gegen Ferrichlorid, Ferrosulfat und Kupferacetat, sowie gegen mehrere andere Metallsalze ist sie von der isomeren Säure kaum zu unterscheiden. Bestimmt verschieden in Bezug auf Krystallform oder Wassergehalt sind indessen die im Folgenden kurz beschriebenen Salze.

Das Natriumsalz, $C_3H_3N_2O_4Na + 2H_2O$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die in warmem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind. Das Krystallwasser ging noch bei 70° nicht fort. Bei 100° trat Dunkelfärbung und erheblicher Gewichtsverlust ein.

Ber. f. $C_3H_3N_2O_4Na + 2H_2O$		Gefunden I.	II.	
C	18.95	18.99	—	pCt.
H	3.68	3.74	—	»
Na	12.10	—	12.09	»

Das Ammoniumsalz, $C_3H_3N_2O_4H_4N$, bildet kurze, sechsseitige Prismen oder dicke, vierseitige, schiefwinklige Tafeln. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das isomere Salz.

	Ber. für $C_3H_7N_3O_4$	Gefunden
N	28.19	28.47 pCt.

Das Silbersalz, $C_3H_3N_2O_4Ag + 2H_2O$, bildet, frisch gefällt, einen voluminösen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich alsbald in flache, seidenglänzende Nadeln umsetzt. Das Krystallwasser konnte durch Erhitzen auf 70° fast vollständig ausgetrieben werden. Bei höherer Temperatur nahm das Gewicht wegen eintretender Zersetzung noch weiter ab.

Ber. für $C_3H_3N_2O_4Ag + 2H_2O$		Gefunden I.	II.	
Ag	39.20	39.18	38.88	pCt.
$2H_2O$	13.10	12.62	—	»

Das Calciumsalz, $(C_3H_3N_2O_4)_2Ca + 4H_2O$, aus der freien Säure und Calciumcarbonat dargestellt, bildet kleine, farblose, in

Wasser verhältnissmässig schwerlösliche Krystalle von rhomboëdrischem Habitus.

Ber. für $C_6H_8N_4O_8Ca + 4H_2O$		Gefunden
Ca	10.70	10.80 pCt.
$4H_2O$	19.25	19.48 »

Das Baryumsalz, $(C_3H_3N_2O_4)_2Ba + 2H_2O$, ist ebenfalls ziemlich schwerlöslich und stellt ein aus kurzen, sechsseitigen Prismen bestehendes Krystallpulver dar.

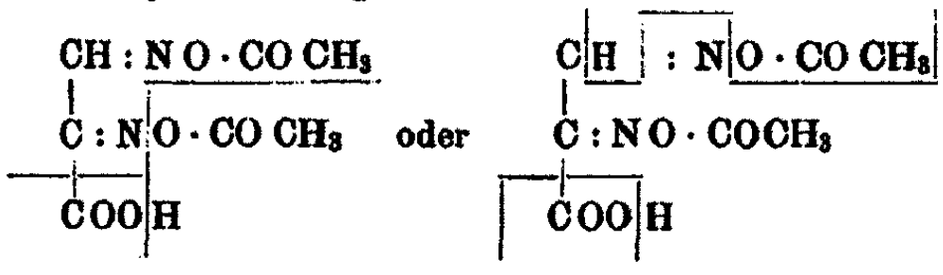
Ber. für $C_6H_8N_4O_8Ba + 2H_2O$		Gefunden I.	I.	III.	
C	16.56	16.30	—	—	pCt.
H	2.30	2.36	—	—	»
Ba	31.46	—	31.30	31.51	»

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Das Verhalten der secundären Dioximidosäure gegen dieses Reagens wurde bei verschiedenen Temperaturgraden und zwar bei 15°, 50—60° und 90—100° untersucht. In allen diesen Fällen resultirten untereinander völlig identische Producte. Nachdem alles Oxim in Lösung gegangen war, wurde im Vacuum über Kali bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und so nach einiger Zeit eine in langen, breiten, etwas gezackten Nadeln krystallisirende Substanz erhalten, die bei 46° schmolz und mit dem früher besprochenen Spaltungsproduct des bei 135° schmelzenden Diacetates in jeder Hinsicht identisch war. Der so gewonnene Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Er verflüchtigt sich merklich schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird von alkalischen Flüssigkeiten unter Entwicklung von Cyangeruch besonders leicht zersetzt.

Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_4H_4N_2O_2$:

Ber. für $C_4H_4N_2O_2$		Gefunden I.	II.	
C	42.86	42.40	—	pCt.
H	3.57	4.32	—	»
N	25.00	—	24.75	»

Da der Körper, wie schon angegeben, auch aus der Diacetylverbindung des primären Oxims entsteht und zwar unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Essigsäure:



so kann ihm wohl kaum eine andere Constitutionsformel ertheilt werden als die folgende:

$$CN.CH:NO.COCH_3,$$

umsomehr, als zur Annahme einer Atomverschiebung bis jetzt keine Veranlassung vorliegt. Er wäre demnach als ein Acetat des Oximidoacetonitrils zu bezeichnen.

Die Entstehung dieser Verbindung beim Acetyliren der secundären Dioximidopropionsäure lässt sich ungezwungen durch die Annahme erklären, dass zunächst auch hier eine Diacetylverbindung gebildet werde, die jedoch aus gewissen, wahrscheinlich auf eine verschiedene stereochemische Configuration zurückzuführenden Gründen schon bei gewöhnlicher Temperatur denselben Zerfall erleidet, zu dessen Erzielung bei dem Isomeren ein viel höherer Wärmegrad erforderlich ist.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf die secundäre Säure geht sehr langsam von Statten. Nach mehrtägigem Digeriren wurde schliesslich ein Product erhalten, welches theils aus einer Acetylverbindung, theils aber aus unangegriffener Säure bestand. Das durch Aufstreichen auf Thon getrocknete Gemisch wurde mittels Aether getrennt, worin die Acetylverbindung leicht löslich, die Oximidosäure hingegen schwer löslich ist. Der Aetherauszug hinterliess beim Verdunsten farblose Nadeln oder Prismen, die bei etwa 90° schmolzen, beim Aufbewahren im Exsiccator indessen Wasser verloren und nachher den Schmelzpunkt 133° zeigten.

Ber. für $C_7H_8N_2O_6 + H_2O$		Gefunden
H_2O	7.69	7.48 pCt.

Die Analyse des entwässerten Körpers ergab:

Ber. für $C_7H_8N_2O_6$		Gefunden
N	12.96	13.28 pCt.

Beim Verseifen wurde neben Essigsäure secundäre Dioximidopropionsäure erhalten. Die Verbindung ist nach alledem mit dem aus der primären Säure und Essigsäureanhydrid dargestellten Diacetate identisch.

Gegen concentrirte Kalilauge verhält sich die secundäre Säure genau in derselben Weise wie die primäre, d. h. sie spaltet langsam 1 Mol. Ammoniak ab und wird nach mehrstündigem Kochen in das Kaliumsalz der Isonitrosomalonsäure übergeführt.

Ber. für $C_3HNO_5K_2 + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
N	6.42	6.61 pCt.

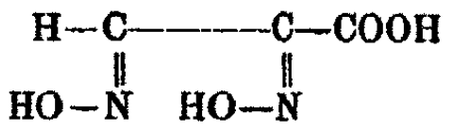
Berücksichtigt man die Bildungsweisen und Eigenschaften der beiden soeben beschriebenen Dioximidopropionsäuren, vor allen Dingen aber die leichte Umwandelbarkeit der einen Säure in die andere, so wird man ihre Isomerie kaum auf Anderes als auf stereochemische Verhältnisse zurückführen können, eine Annahme, die allerdings durch fortgesetzte Untersuchungen näher zu begründen ist. Falls sich indessen diese Vermuthung als zutreffend erweisen wird, so bleibt noch die Frage nach der Configuration der betreffenden Körper zu erledigen.

Allein in dieser Hinsicht gestatten die bisher ermittelten Thatsachen, zumal unter Berücksichtigung der an anderen Oximen gemachten Beobachtungen, schon jetzt, gewisse Schlüsse, wenn auch nicht mit absoluter Sicherheit, so doch mit einiger Wahrscheinlichkeit zu ziehen.

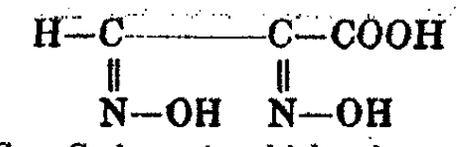
Für die Dioximidopropionsäure sind nach der bekannten Hantzsch-Werner'schen Hypothese nicht weniger als vier verschiedene Configurationen denkbar, welche durch die folgenden räumlich gedachten Formeln veranschaulicht werden können:

I. 

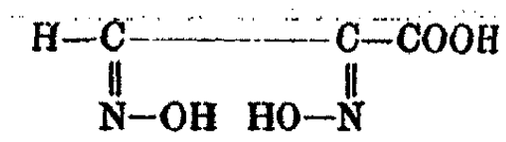
Carboxy-Antiglyoxim

II. 

Anti-Carboxy-Amphiglyoxim

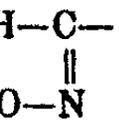
III. 

Syn-Carboxy-Amphiglyoxim

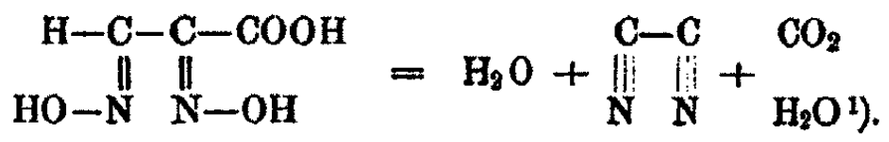
IV. 

Carboxy-Synglyoxim.

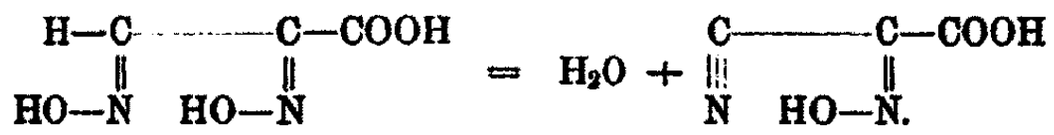
Da, wie aus der früheren, oben citirten Untersuchung hervorgeht, die Antidioximidobernsteinsäure beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte glatt in Wasser, Kohlendioxyd und Dicyan zerfällt, und da überdies die Gruppe



sehr leicht durch Essiganhydrid Nitril liefert, so dürfte man wohl erwarten, dass auch die Antidioximidopropionsäure (I) unter ähnlichen Bedingungen einer analogen Zersetzung wenigstens bei erhöhter Temperatur unterliegen würde im Sinne der Gleichung:



Dagegen würde aus denselben Gründen das Amphidioxim mit Nachbarstellung zwischen Wasserstoff und Hydroxyl (II) zunächst nur unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in die schon bekannte Cyanoximidoessigsäure übergehen:

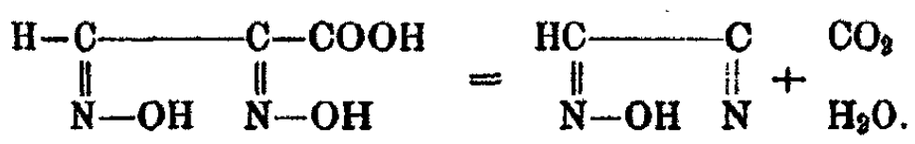


---

[1]) Wie oben erwähnt, erleidet die Dioximidopropionsäure thatsächlich eine derartige Zersetzung beim Einwirken von Chlorwasserstoffgas in wässriger Lösung, woraus man schliessen könnte, dass hier eine Umlagerung in die Anticonfiguration vorausgehe.

Eine weitere Abspaltung auch von Kohlendioxyd wäre dagegen nicht sehr wahrscheinlich, und zwar deshalb nicht, weil die genannte Cyanoximidosäure sogar gegen kochendes Essigsäureanhydrid ziemlich resistent ist.

Im Gegentheil würde das zweite mögliche Amphidioxim mit Nachbarstellung zwischen Carboxyl und Hydroxyl (III), bezw. dessen in erster Hand gebildetes Acetat verhältnissmässig leicht Kohlendioxyd und Wasser bezw. Essigsäure abspalten:



Man würde so zum Oximidoacetonitril oder dessen Acetylderivat gelangen. Im letzteren Sinne reagirt nun in der That, wie oben gezeigt, die secundäre Dioximidopropionsäure.

Was schliesslich die Synconfiguration (IV) betrifft, so würde dieselbe in Analogie mit der Syndioximidobernsteinsäure zwar an sich ziemlich labil sein, aber dabei mit Essigsäureanhydrid ein relativ beständiges Diacetat liefern, ohne weder Kohlendioxyd noch Wasser spontan abzuspalten. Dies trifft eben für die primäre Dioximidopropionsäure zu, deren Acetylderivat sich ohne Schwierigkeit isoliren lässt und erst bei 130—140° unter Abgabe von Essigsäure und Kohlendioxyd zerfällt.

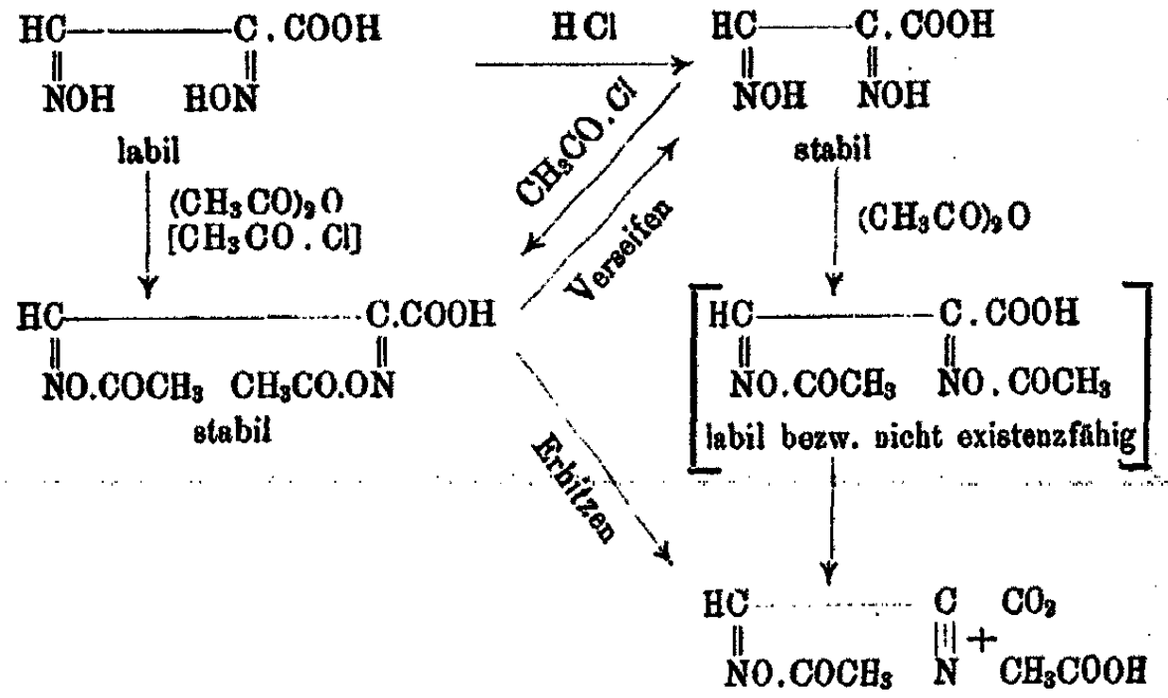
Da jedenfalls das Acetat der primären (Syn-) Dioximidosäure stabiler, d. h. zum Zerfall weniger geneigt ist als das der secundären (Amphi-) Säure, so ist es leicht erklärlich, dass jenes unter Umständen, z. B. unter dem Einflusse des umlagernd wirkenden Acetylchlorids, auch aus der an sich stabileren Amphisäure entstehen kann. Die Acetate verhalten sich somit hinsichtlich ihrer Stabilität gewissermaassen gerade umgekehrt wie die freien Oxime selbst, was ja auch sonst mehrmals beobachtet worden ist.

Dass die eben erwähnte Diacetylverbindung der primären Oximidosäure beim Verseifen immer in die secundäre Säure übergeht, kann bei der grossen Labilität des erstgenannten Oxims wohl kaum Wunder nehmen.

Den bisher beobachteten Thatsachen zufolge ist somit die primäre Dioximidopropionsäure als Carboxy-Synglyoxim, die secundäre hingegen als Syn-Carboxy-Amphiglyoxim zu bezeichnen. Ihre Configuration wäre demnach mit derjenigen der beiden homologen, von Nussberger dargestellten Methylglyoximcarbonsäuren[1]) völlig analog.

[1]) Vgl. A. Hantzsch: Zur Nomenclatur stereoisomerer Stickstoffverbindungen etc. Diese Berichte XXIV, 3485.

Folgende Tabelle soll die Uebergänge und die Zersetzungen der beiden isomeren Dioximidopropionsäuren veranschaulichen.



Upsala, im März 1892.

---

186. O. Wallach: Ueber Camphen und Camphersäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer seiner sehr umfangreichen Abhandlungen über die Terpene äusserte sich Brühl im Jahre 1888: Die Eigenschaften des Camphens deuteten darauf hin »dass dem bemerkenswerther Weise festen Camphen eine von allen übrigen flüssigen Terpenen gänzlich abweichende Constitution zukommt, dass es ein gesättigter Körper ist, ohne jede Aethylenbindung u. s. w.« [1]) und weiter sagt er [2]): »Alle Thatsachen, die chemischen, wie die physikalischen bestätigen also mit vollkommener Uebereinstimmung den Schluss, dass das Camphen ein gesättigter Körper — ohne Aethylenbindungen — ist, während sich gegen diese Auffassungsweise und für die Anwesenheit von Aethylengruppen nicht ein einziges Argument anführen lässt.«

Auf die Unrichtigkeit dieser Behauptungen von Brühl habe ich bald darauf aufmerksam gemacht [3]) und nachgewiesen »aus der

[1]) Diese Berichte XXI, 158.
[2]) Diese Berichte XXI, 162.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 245, 208 und 252, 140.

Molecularrefraction ebenso wenig wie aus dem chemischen Befunde lasse sich der Schluss ableiten, dass das Camphen eine völlig gesättigte Verbindung sei.« In seiner interessanten Untersuchung über die Oxydation des Camphens[1]) hat G. Wagner dann noch wichtige, meine Auffassung völlig bestätigende Thatsachen beigebracht. Wenn nun jetzt nach grade vier Jahren Brühl[2]) sich gleichfalls von deren Richtigkeit und seinem früheren Irrthum überzeugt hat, so gereicht mir das zu grosser Befriedigung. Auch kann mich der Umstand, dass, meiner Auffassung nach, Brühl mehrfach und namentlich auch auf Seite 160 seiner letzten Abhandlung in diesen Berichten keine ganz zutreffende Darstellung des Sachverhalts giebt, nicht zu einer Entgegnung veranlassen, denn die in Betracht kommenden Abhandlungen sind ja Jedermann, der sich dafür interessiren sollte, zugänglich. Wohl aber sehe ich mich genöthigt, hier einige sachliche Berichtigungen eintreten zu lassen.

Die früher zur Darstellung des Camphens benutzten Methoden mussten als sehr unbequem und zeitraubend gelten. Durch s. Z. mitgetheilte Versuche habe ich festgestellt, dass man die Gewinnung jenes Kohlenwasserstoffs sowohl aus dem Pinen[3]), als auch aus dem Borneol zu einer sehr einfach und schnell auszuführenden Operation gestalten kann und bezüglich der Darstellung aus Bornylchlorid angegeben[4]): »Man kann beliebige Quantitäten Bornylchlorid in wenigen Minuten in Camphen verwandeln, wenn man das Chlorid mit Anilin zerlegt.«

Brühl war nun, als er die von mir vorgeschlagene Methode benutzte, sehr überrascht zu finden »dass die Entziehung von Salzsäure durchaus nicht so rasch von Statten geht, als es der Wallach'schen Angabe zu Folge den Anschein hat. Erst nach vierstündigem(!) Kochen war die Umwandlung grössten Theils erfolgt u. s. w.«

Nun habe ich jene Reaction so oft selbst ausgeführt und von Prakticanten ausführen lassen, dass ich durch den Misserfolg Brühl's auch sehr überrascht worden bin. Ich habe daher Hrn. Stud. Lührig veranlasst, aus Bornylchlorid mit Hülfe von Anilin Camphen zu bereiten und festzustellen, wie lange Zeit man kochen müsse, bis die Reaction eintrete. Der Versuch diese Zeitdauer zu bestimmen ist allerdings vollkommen verunglückt. Als 20 g — selbstverständlich möglichst reines und ganz trocknes[5]) Bornylchlorid mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin erwärmt wurde, trat, als der Kochpunkt des Anilins noch kaum erreicht war (genau wie ich das früher

[1]) Diese Berichte XXIII, 2310.
[2]) Diese Berichte XXV, 166.
[3]) Ann. chem. Pharm. 239, 6.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 230, 233.
[5]) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 230, 232.

beschrieben habe) so plötzlich und energisch eine Umsetzung ein, dass von der Bestimmung einer Zeitdauer für dieselbe keine Rede sein konnte. Die ganze Masse wurde durch die Menge des ausgeschiedenen Anilinchlorhydrats auch gleich so dick, dass nur unter Gefahr für das Kochgefäss das Erhitzen noch drei Minuten weiterzuführen war. Ein noch längeres Erwärmen erschien aber völlig zwecklos, da eine weitergehende Umsetzung unter den obwaltenden Bedingungen überhaupt nicht mehr zu erwarten stand. Nach der Neutralisation mit Salzsäure wurde das Product nun mit Wasserdampf destillirt. Das ungemein schnell übergehende Camphen ist selbstverständlich nicht gleich chemisch rein und ganz chlorfrei [1]). Mit den Wasserdämpfen wird u. A. natürlich auch etwas Salzsäure mitgerissen. Vor starker Verunreinigung des Präparats mit etwa nicht zersetzten Chloriden kann man sich aber dadurch ziemlich gut schützen, *dass man nicht zu lange mit Wasserdampf destillirt* und die Dampfdestillation ein- bis zweimal wiederholt. Bei dem in Rede stehenden Versuch ist die Dampfdestillation absichtlich nur einmal wiederholt, dann ist das Camphen mit Kali getrocknet und destillirt. Das Destillat wurde in drei Fractionen aufgefangen:

1) bis 161°, 2) 161—168°, 3) über 168°.

Die erste Fraction, in der, wie ich früher schon angegeben habe, das Camphen zu suchen ist, enthielt quantitativ kaum bestimmbare Spuren von Chlor, die zweite 0.72 pCt. Chlor, der dritte, an Menge geringe Antheil allerdings 4.13 pCt. Chlor. Ob dieser Chlorgehalt aber von unverändertem Bornylchlorid herrührt und nicht viel mehr von Verunreinigungen, die dem zur Verwendung gekommenen Bornylchlorid anhafteten, ist sehr zweifelhaft und bleibt noch festzustellen. Die wesentlichste Verunreinigung des aus dem rohen Bornylchlorid erhaltenen Camphen dürfte Borneol sein, welches bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid nicht in Reaction getreten ist oder bei Anwendung von nicht ganz trockenem Anilin für die Zersetzung des Chlorids sich möglicherweise auch zurückgebildet hat. Ueber diesen Punkt habe ich Untersuchungen nicht angestellt. Dass sich ein erheblicher Theil des, wie auch Brühl hervorhebt, so sehr leicht zersetzlichen Bornylchlorids bei der stürmisch verlaufenden Einwirkung des Anilins der Reaction sollte entzogen haben, ist an sich schon recht unwahrscheinlich.

Dass die Ausbeute an reinem Camphen nach dem von mir empfohlenen Verfahren eine quantitative sei, habe ich übrigens

---

[1]) Wie schwer es ist, selbst aus Terpenchlorhydraten, welche leicht Salzsäure abspalten, ganz chlorfreie Producte zu erhalten, darauf habe ich übrigens schon bei früheren Gelegenheiten hingewiesen, Ann. Chem. Pharm 245, 196, 272.

nirgends angegeben, sondern nur, dass man nach meiner Methode schnell grosse Mengen von Camphen bereiten kann. Obwohl bei unserem jetzigen Versuch nur 20 g Bornylchlorid verarbeitet worden sind, ist doch eine erhebliche Quantität bis 161° siedendes und bei 49° schmelzendes Camphen erhalten worden. Früher habe ich viel grössere Mengen mit entsprechendem Erfolg verarbeitet, nur ist die Anwendung sehr grosser Quantitäten auf einmal nicht sehr zu empfehlen, da die Umsetzung des Chlorids mit dem Anilin zu stürmisch verläuft.

Es ist nun auch die Frage experimentell zu beantworten gesucht, warum Brühl zu so abweichenden Resultaten gekommen ist. Es wurde ein Bornylchlorid zur Umsetzung gebracht, das nicht mit der erforderlichen Sorgfalt dargestellt war und in Folge dessen eine [durch anhaftenden Petroleumäther oder vielleicht auch Phosphorverbindungen bedingte] etwas schmierige Beschaffenheit zeigte. Dies Präparat musste allerdings mit Anilin über vier Stunden erhitzt werden, bis die gewünschte Umsetzung einigermaassen eingetreten war. Hr. Brühl hätte demnach, ehe er die Zuverlässigkeit von mir mit besonderem Nachdruck [1]) gemachter Angaben beanstandete, vielleicht doch besser gethan, zuzusehen, ob er unter richtigen Bedingungen gearbeitet hat.

Brühl hat den Schmelzpunkt des Camphens aus Borneol nun etwas höher gefunden als ich. Er giebt 53—54° an, ich fand 49°. Es soll nicht im geringsten bestritten werden, dass das Präparat von Brühl sich vielleicht durch einen ganz besonderen Grad von Reinheit auszeichnete. Einen Anhalt dafür finde ich in den vorliegenden Angaben allerdings nicht, denn es wurde ein »chlorhaltiges« Product mit Natriummetall gekocht, welches dabei »sehr lebhaft einwirkte« und bei der Analyse des so erhaltenen, bei 53—54° schmelzenden Präparats wurde 11.70 statt 11.76 pCt. Wasserstoffgehalt in demselben ermittelt, während man etwas zu wenig Wasserstoff selbst in sehr reinen Kohlenwasserstoffen sonst nicht zu finden pflegt. Aber wie dem auch sei, ich möchte, um Irrthümern vorzubeugen, besonders darauf aufmerksam machen, dass man im Allgemeinen immer finden wird, dass wenn man Camphen nach der erörterten Methode darstellt, die unreinen Präparate höher schmelzen als die reinen [2]). Von den erst erwähnten drei Rohfractionen schmolz die erste und reinste bei 49°, die zweite bei 55—56° (!), die dritte bei 71—72°. Es

---

[1]) Brühl legt mit vollem Recht Werth darauf, dass die betreffende Stelle meiner Angaben durch Cursivschrift hervorgehoben ist.

[2]) Es versteht sich von selbst, dass hier nur von solchen Präparaten die Rede ist, die durch genügendes Abpressen oder Umkrystallisiren von anhaftenden flüssigen Verunreinigungen völlig befreit sind.

muss also jedenfalls daran festgehalten werden, dass ein Camphen, weil es oberhalb 49° schmilzt, doch nicht besonders rein zu sein braucht.

Schliesslich möchte ich hervorheben, dass alle Versuche, welche ich über das Camphen bisher veröffentlicht habe, nur vorläufige waren. Auf das chemische Verhalten der Verbindung werde ich zurückkommen, wenn Versuche über andere, mit dem Camphen verwandte Kohlenwasserstoffe abgeschlossen sind.

Ueber Camphersäure.

In einigen Abhandlungen, welche der eben erwähnten vorhergehen [1]), kommt Brühl zu dem Schluss, dass »die Structur des Camphers und namentlich die in demselben bisher nur vermuthete, aber niemals experimentell nachgewiesene para-Bindung« auf Grund seiner neuesten Besprechungen »als festgestellt gelten muss« und zwar wesentlich deshalb, weil er den Beweis dafür, dass die Ballo-Meyer'sche Camphersäure-Formel die richtige sei, geführt zu haben glaubt. Mir ist es leider nicht gelungen in den Mittheilungen Brühl's einen Punkt zu finden, welcher als neu und gleichzeitig für die Beurtheilung der Constitution des Camphers und der Camphersäure wesentlich bezeichnet werden könnte. Bezüglich des Camphers werde ich Gelegenheit haben mich später zu äussern. Ueber die Camphersäure habe ich letzthin einige Versuche angestellt, welche zu besprechen vielleicht grade im Anschluss an die Arbeit Brühl's geeignet ist.

Brühl bekämpft sehr ausführlich eine Reihe von Formeln für die Camphersäure, welche diese Säure als eine ungesättigte erscheinen lassen. Die Zulässigkeit letzterer Auffassung ist allerdings längst widerlegt. Wenn man z. B. auch nur die so wichtigen Arbeiten von Baeyer's über das Verhalten ungesättigter Säuren gegen Kaliumpermanganat und die Versuche von Bamberger [2]) über Camphersäure in Erwägung zieht, wird man an der gesättigten Natur der Säure nicht zweifeln. Es erscheint also als selbstverständlich, dass Camphersäureester Brom so wenig addiren kann, wie es die freie Säure thut und dass der für die Molecularrefraction gefundene Werth des Esters ganz dem entspricht, was man von einer gesättigten Verbindung von der empirischen Zusammensetzung erwarten sollte.

Dass aber Camphersäure ein Tetramethylen-Derivat sei [3]), ergiebt sich aus Brühl's Versuchen ganz gewiss nicht. Alles was

---

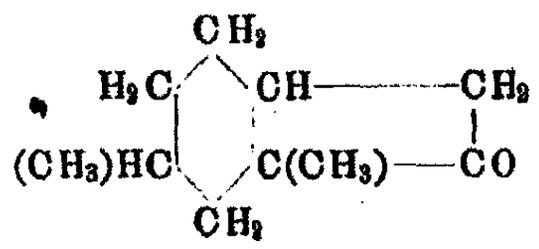
[1]) Diese Berichte XXIV, 3373 und 3701.

[2]) Diese Berichte XXIII, 218.

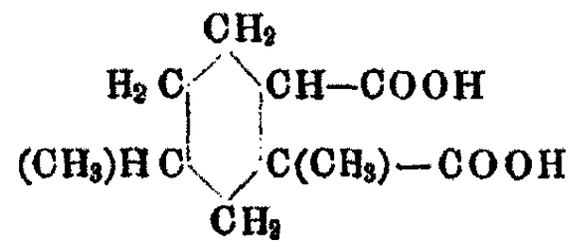
[3]) Ob man, um diesen Gedanken graphisch auszudrücken, im Tetramethylenring die Kohlenstoffatome in die Ecken eines regelmässigen oder eines unregelmässigen Vierecks setzt, ist natürlich gleichgültig. Brühl scheint merkwürdiger Weise anderer Ansicht zu sein. (Vergl. diese Berichte XXIV, 3405, 3415, 3726, 3730 u. s. f.)

Brühl über Campher und Camphersäure neu mitgetheilt hat, lässt sich ebenso gut mit unzähligen anderen Formeln für jene Verbindungen in Einklang bringen, wenn nur keine Aethylenbindung in ihnen enthalten ist.

Man denke nur an die von Armstrong[1]) vorgeschlagenen Formeln;



Campher.



Camphersäure.

Mit diesen Formeln liessen sich die Brühl'schen Befunde trefflich vereinigen. Die Camphersäure erscheint als eine gesättigte Säure, und als eine zur Anhydridbildung befähigte substituirte Bernsteinsäure[2]). Aus dieser Formel lassen sich ferner eine Reihe von Thatsachen sehr leicht erklären, die mit der Meyer-Balloschen Formel nicht ohne Weiteres in Uebereinstimmung zu setzen sind, von denen Brühl aber nicht spricht. Und doch durfte man erwarten, dass Derjenige, welcher behauptet, die Meyer-Ballo'sche Camphersäure-Formel »als die richtige nachgewiesen« zu haben[3]), auch klarstellen würde, in welcher Weise alle bekannten Thatsachen sich mit Hülfe dieser Formel erklären lassen. Das ist nun keineswegs geschehen.

Wenn, wie die Herleitung aus der Bredt'schen Campherformel es unbedingt verlangt, die Camphersäure ein Tetramethylenderivat ist, so sollte sie sich auch unter geeigneten Bedingungen in einen Kohlenwasserstoff überführen lassen, der ein Homologes vom Tetramethylen ist.

Sehr wichtige Versuche über die aus Camphersäure durch Reduction entstehenden Producte liegen nun bereits von Wreden vor[4]). Wreden giebt an, beim Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16} erhalten zu haben, welche er auf Grund der mit ihnen angestellten Reactionen als Tetrahydro- und Hexahydro-Metaxylol anspricht.

---

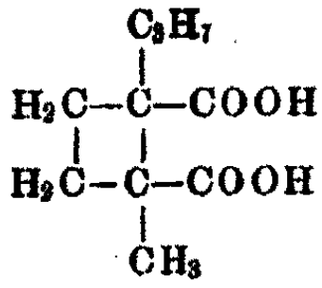
[1]) Diese Berichte XVI, 2260.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3413. Vergl. auch Oddo, Gazz. chim. XXI, 552.

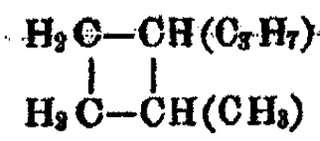
[3]) Diese Berichte XXIV, 3416.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 187, 156 und 168; diese Berichte V, 608; VI, 1379.

Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe aus einer Säure:



erscheint auf den ersten Blick schwer möglich. Eine so constituirte Verbindung sollte bei der Reduction nur einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} [nicht aber C_8H_{14}] liefern können [1]) und der würde dann kein Hydroxylol, sondern Methyl-Propyl-Tetramethylen:



sein müssen.

Aber — so wenig wahrscheinlich das auch war — Wreden's Angaben konnten ja auf einem Irrthum beruhen. Seine Versuche sind daher wiederholt worden.

Je 2 g Camphersäure wurden mit 1 g rothem Phosphor und 10 g Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 sechs bis acht Stunden auf 180—200° erhitzt. Der bei der Reaction gebildete Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf abdestillirt, mit Alkali gewaschen, zur Entfernung der anhaftenden Jodverbindungen einige Zeit mit metallischem Natrium digerirt und dann fractionirt.

Die Ausbeute ist nicht ganz schlecht. Zwar wurden nur gegen 40 pCt. von der theoretisch möglichen Menge an rohem Kohlenwasserstoff erhalten [2]), wenn man aber bedenkt, dass der Kohlenwasserstoff sehr flüchtig ist und dass beim Aufblasen der unter ungeheurem Druck sich öffnenden Einschlussröhren mit den stürmisch entweichenden Gasen unzweifelhaft auch Kohlenwasserstoff mitgerissen wird und verloren geht, so muss man zugeben, dass hier kein gleichgültiges Nebenproduct, sondern ein Hauptproduct der Reduction der Camphersäure vorliegt.

Bei der Rectification siedete die Hauptmenge des erhaltenen Productes bei 115—125°. Bei sorgfältiger Destillation mit Dephlegmator wurde aus diesem Antheil eine erhebliche Menge eines constant zwischen 115—118° siedenden Präparats gewonnen, das nun zur Untersuchung kam.

---

[1]) Bei weitergehender Reduction könnte natürlich schliesslich auch ein Octan, C_8H_{18}, entstehen.

[2]) Wreden hat 50 pCt. der verbrauchten Camphersäure erhalten (diese Berichte VI, 1380), hat die Röhren aber 24 Stunden auf 230° erhitzt.

Das specifische Gewicht betrug bei $22^0 = 0.764$, der Brechungsexponent, $n_D = 1.41900$, bei derselben Temperatur.

Die Analyse ergab:

I. 0.1349 g gaben 0.4202 Kohlensäure und 0.1764 Wasser.
II. 0.1393 g gaben 0.4344 Kohlensäure und 0.1800 Wasser.

	Berechnet für C_8H_{14}	Berechnet für C_8H_{16}	Gefunden	
C	87.24	85.68	84.95	85.05 pCt.
H	12.76	14.32	14.56	14.39 »

Die Zahlen stimmmen ziemlich gut auf eine Verbindung C_8H_{16} und ganz mit Wreden's Beobachtungen. Wreden fand für den Kohlenwasserstoff aus Camphersäure[1]) den Siedepunkt 115—120°, specifisches Gewicht = 0.784 bei 0° und folgende Zusammensetzung:

C	85.06	85.26 pCt.
H	14.19	14.39 »

Ob dem Kohlenwasserstoff eine gewisse Quantität eines wasserstoffärmeren Productes beigemengt iet, lässt sich dem physikalischen Befund durchaus nicht entnehmen.

Es berechnet sich für

	Molec.-Refr.
C_8H_{16}	36.624
C_8H_{14}	36.429

Der für n_D gefundenen Zahl entspricht, wenn man in die Formel $M = \frac{(n^2 - 1)\,p}{(n^2 + 2)\,d}$ für p das Moleculargewicht von C_8H_{16} einsetzt $M = 37.02$, setzt man aber das Moleculargewicht von C_8H_{14} ein, wird $M = 36.36$.

Auf chemischem Wege liess sich aber leicht nachweisen, dass der vorliegende Kohlenwasserstoff ganz gesättigt war und auch keine ungesättigte Verbindung als Verunreinigung enthielt. Auch bei dauernder Berührung mit einer Kaliumpermanganatlösung blieb letztere nämlich unverändert, ebenso wenig wurde eine verdünnte Bromlösung beim Schütteln mit dem Kohlenwasserstoff entfärbt.

Die Verbindung, C_8H_{16}, konnte ja nun ebenso gut ein Propylmethyltetramethylen sein, wie ein Hexahydroxylol. Gegen die erste Auffassung spricht nur, dass Wreden bei der Reduction von Metaxylol einen Kohlenwasserstoff erhalten hat, der mit dem aus Camphersäure dargestellten in jeder Hinsicht übereinstimmte[2]), und dass bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure darauf Trinitrometaxylol entstanden sein soll. Diesen letzteren Versuch zu wiederholen, habe ich für um so angezeigter gehalten, als mir das Trinitrometaxylol

[1]) Diese Berichte VI, 1380.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 187, 170.

von meiner Untersuchung des aus Cineolsäure erhältlichen Bihydrometaxylols[1]) her sehr wohl in seinen Eigenschaften bekannt war.

Salpeterschwefelsäure wirkt nur sehr schwer auf den Kohlenwasserstoff, C_8H_{16}, ein. Man muss ihn andauernd an aufsteigendem Kühler mit dem Gemisch erhitzen, bis die Kohlenwasserstoffschicht ganz verschwindet. Die Ausbeute der in Wasser unlöslichen Nitroproducte ist sehr schlecht. Die Salpetersäure wirkt augenscheinlich auf den gesättigten Kohlenwasserstoff leichter oxydirend als nitrirend. Immerhin erhält man beim Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser ein nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel. Die Krystalle zeichneten sich durch grosse Schwerlöslichkeit in Alkohol aus. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Essigäther schieden sich wohl ausgebildete Prismen ab, die bei 180° schmolzen und dem auf anderem Wege erhaltenen Trinitro-*m*-xylol so ähnlich sahen, dass an der Identität gar nicht zu zweifeln ist. Die Angaben von Wreden haben sich also, wie ich vorausgesetzt hatte, als ganz vollkommen richtig erwiesen.

Fehlgeschlagen sind mir bisher — wie ich besonders hervorheben möchte — Versuche, den aus Camphersäure erhaltenen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Brom in die charakteristischen Brom-Substitutionsproducte des Metaxylols überzuführen. Dass diese Ueberführung sich nicht glatt bewerkstelligen lässt, ist allerdings auffallend, beweist aber doch auch nichts gegen die Ansicht von Wreden, dass wirklich Hexahydroxylol vorliegt. Ausserdem hat Wreden mit voller Bestimmtheit nachgewiesen, dass bei schwächerer Reduction der Camphersäure Tetrahydroxylol entsteht und denselben Kohlenwasserstoff erhielt er beim Erhitzen von Camphersäure mit Salzsäure.

Man muss nun wohl zugeben, dass die Bildung hydrirter Xylole aus der Camphersäure nicht gerade zu erwarten steht, wenn diese ein Tetramethylenderivat ist und dass es doch in erster Linie auch nöthig ist, zu erklären, wie diese verhältnissmässig glatte Bildung erfolgt, wenn man an jener Auffassung von der Constitution der Säure festhalten will. Unmöglich ist der Vorgang ja nicht. Auch habe ich Gelegenheit gehabt, bei einer Besprechung des Uebergangs der Cineolsäure in Bihydrometaxylol[2]) darauf hinzuweisen, »wie wenig zulässig es ist, auch bei scheinbar einfach verlaufenden Reactionen aus der Constitution des Endproducts ohne Weiteres Schlüsse auf die Stellung der Gruppen im Ausgangskörper zu ziehen.« Ebensowenig darf aber Derjenige, welcher behauptet, eine Formel als richtig bewiesen zu haben, auf Zustimmung rechnen, wenn er über derartige Schwierigkeiten einfach mit Stillschweigen fortgeht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 333.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1573.

Schliesslich möchte ich bei dieser Gelegenheit noch einen anderen Punkt kurz berühren.

In Brühl's und auch in meinen Abhandlungen werden zahlreiche Beobachtungen über das optische Verhalten der zur Untersuchung gelangten Verbindungen mitgetheilt. Ich habe mich nun zwar anderen Orts [1]) schon einmal darüber ausgesprochen, welchen Nutzen, meiner Ansicht nach, die Bestimmung der Molecularrefraction nur haben kann. Da Hr. Brühl sich aber letzthin [2]) über heftige und ungerechte Kritik, welche ich gegen ihn in jener Abhandlung geübt haben soll, beklagt, so sei es mir erlaubt, auch an dieser Stelle meine Ansicht über jene für den Chemiker so wichtige Untersuchungsmethode mit wenigen Worten darzulegen.

Nachdem Brühl seine interessanten Arbeiten über die Abhängigkeit der Refractionsgrösse von dem Sättigungszustand, in dem sich eine Verbindung befindet, veröffentlicht hatte, bin ich alsbald davon überzeugt gewesen, dass die Bestimmung des Brechungsexponenten für eine neue flüssige Substanz von den Chemikern ebenso wie Siedepunkts- und Schmelzpunktsbestimmung regelmässig ausgeführt werden sollte. Dieser Werthschätzung der Methode habe ich meinerseits deutlich genug dadurch Ausdruck verliehen, dass ich, nachdem Pulfrich sein in der Benutzung so bequemes Refractometer construirt hatte, meinen Schüler Conrady alsbald veranlasste, die Werthe der Atomrefractionen für Natriumlicht zu berechnen [3]), damit die Feststellung der Constante für chemische Zwecke möglichst bequem gemacht würde.

Bei aller Anerkennung der Anwendbarkeit der refractometrischen Methode, muss man doch aber zugeben, das ihre Leistungsfähigkeit eine sehr begrenzte ist, insofern sie uns nur den Sättigungszustand einer Substanz zu ermitteln erlaubt, keineswegs aber über deren »Konstitution« oder »Structur« sonst irgend welche Auskunft giebt. Stellt man also z. B. auf physikalischem Wege den Sättigungszustand fest, in dem die Atome in der Camphersäure sich befinden, so ist damit für Beantwortung der Frage nach der Constitution der Camphersänre so gut wie nichts gewonnen. Die gegenseitige Bindung der Atome kann bei demselben Sättigungszustand ja eine unendlich mannigfaltige sein und lediglich chemische Untersuchungen werden darüber Auskunft geben können, wie man diese Bindungen anzunehmen hat.

Neben dieser für den Chemiker selbsverständlichen Einschränkung des Werths der refractometrischen Methode, müssen aber bei deren Anwendung noch andere Momente sorgfältig beachtet werden. Aus

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 191.
[2]) Diese Berichte XXV, 168.
[3]) Zeitschr. für physik. Chemie 3, 210.

der Bestimmung des Brechungsexponenten dürfen Schlüsse auf den Sättigungsgrad der vorliegenden Substanz nur gezogen werden, wenn diese Substanz absolut rein und wenn ihre empirische Formel nicht zweifelhaft ist. Ist es z. B. unsicher, ob eine Verbindung $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{14}$ zusammengesetzt ist, oder ob etwa ein Gemenge beider vorliegt, so ist aus Gründen, die ich früher schon angegeben habe[1]), irgend ein Schluss aus dem beobachteten Brechungswinkel nicht zu ziehen. Wie grosse Irrthümer unterlaufen können, wenn man aus der Molecularrefraction, die für nicht genügend reine Verbindungen bestimmt wurde, Schlüsse auf den Sättigungszustand ziehen will, davon haben grade Brühl's Arbeiten eine Reihe von Belegen geliefert. Man braucht nur an das Camphen und an das »Lauren«[2]) zu denken. Die von Brühl nach dieser Richung gemachten Fehler habe ich mir s. Z. allerdings erlaubt zu kritisiren und zwar, wie Brühl jetzt selbst nochmals experimentell bewiesen hat, mit Recht.

Hat man eine ganz reine flüssige Substanz von bekannter Zusammensetzung unter Händen, so wird man die refractometrische Methode aber immer mit Vortheil benutzen können, um den auf chemischem Wege festgestellten Sättigungsgrad der Verbindung zu controliren, unter Umständen auch, um diesen Sättigungsgrad ohne Anwendung chemischer Hülfsmittel festzustellen. Weiter leistet die Methode indess nichts.

Wer die Abhandlungen Brühl's liest, wird sich ja nun ein Urtheil darüber bilden, ob die Schlüsse, welche er unter Benutzung der refractometrischen Methode zieht, immer einwurfsfrei sind. Ich für meinen Theil habe mich nie gegen die Anwendung jenes werthvollen Hülfsmittels ausgesprochen, sondern nur gegen die falsche Anwendung und die Ueberschätzung seiner Leistungsfähigkeit. Namentlich in seinen ersten Abhandlungen über die Terpene[3]) theilt Brühl absolut gar keine eigenen chemischen Versuche mit, entwickelt aber trotzdem ausführliche Konstitutionsformeln und für den mit der Sache nicht näher Vertrauten kann der Anschein entstehen, als seien durch Brühl's Arbeiten die »Structurverhältnisse« der den

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 100. Man vergleiche auch die weiter oben mitgetheilten Zahlen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 252, 98 und diese Berichte XXV, 551.

[3]) Diese Berichte XXI, 145, 457. S. 146 heisst es: »Diese Daten (nämlich: Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex) sind nicht allein zur Identificirung, Vergleichung und Classification der Substanzen von grossem Werthe, sie können sogar in manchen Fällen unmittelbar zur Aufklärung der Constitution beitragen.« Vergl. dazu auch S. 178.

Terpenen nahe stehenden Verbindungen »aufgeklärt« oder »erschlossen« worden, während widerspruchslos nur gesagt werden kann, dass er den Sättigungszustand einiger Verbindungen der Reihe auch auf physikalischem Wege bestimmt hat.

---

137. C. Liebermann und Ludw. Limpach: Ueber ψ-Tropin und einige ψ-Tropeïne.

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Februar von Hrn. Liebermann.)

Nachdem durch die Auffindung und Erkennung des Benzoyl-ψ-Tropeïns[1]) die Erlangung grösserer Mengen ψ-Tropins, als bisher für chemische Zwecke zur Verfügung standen, ermöglicht war, sind wir durch das schon so oft bewährte Entgegenkommen des Hrn. Dr. F. Giesel in den Besitz von 250 g ψ-Tropin[2]) gelangt, welche bei den folgenden Versuchen zur Verwendung kamen.

Diese Versuche bezweckten eine genauere Kenntniss des ψ-Tropins einerseits, wie andrerseits die Darstellung zweier uns besonders interessirender ψ-Tropeïne, des Mandelsäure- und des Tropasäure-ψ-Tropeïns.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das ψ-Tropin in schönen messbaren Krystallen gewonnen. So erhält man es, wenn man seine Benzollösung in engen, hohen, oben offenen Reagensgläsern einige Wochen ruhig stehen und dadurch äusserst langsam verdunsten lässt. Es scheidet sich dann in schönen, glasglänzenden, flächenreichen Krystallen aus. Durch Berührung mit der Luft werden die Flächen leicht matt. Da möglicherweise eine Krystallbenzolverbindung vorliegen konnte, wurde der Gewichtsverlust der Verbindung bei 70° zu ermitteln versucht. Das Gewicht wurde aber in Folge fortgesetzter Verflüchtigung von ψ-Tropin überhaupt nicht constant; daher wurde schliesslich die Abwesenheit von Krystallbenzol durch eine an den frischen Krystallen vorgenommene Stickstoffbestimmung bewiesen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NO$
N	10.33	9.93 pCt.

Ueber die Krystallform, welche Hr. Privatdocent Dr. Fock zu bestimmen die Güte hatte, theilt uns derselbe Folgendes mit:

---

[1]) Liebermann, diese Berichte XXIV, 374.

[2]) Hr. Dr. Giesel theilt mir mit, dass, wie er jetzt gefunden, ψ-Tropeïne in sehr kleinen Mengen auch in anderen als den javanischen Cocablättern vorkommen. Liebermann.

ψ-Tropin.

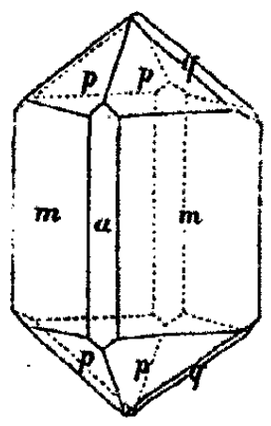
Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.8910 : 1 : 0.7631.$$

Beobachtete Formen:

$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $p = \{111\} P$ und $q = \{011\} \breve{P} \infty$.

Zur Untersuchung lagen zwei glänzende Krystalle vor von etwa 4 bezw. 6 mm Grösse. Das grössere Individuum war kurz prismatisch nach der Verticalaxe, die Flächen des Prismas und der Pyramide herrschten vor, während das Doma und das Mikropinakoïd nur untergeordnet auftraten (s. Fig.). Der zweite Krystall zeigte eine verzerrte Ausbildung und war im Wesentlichen dick tafelförmig nach einer Fläche der Pyramide. Die Flächen verloren an der Luft merklich an Glanz.



ψ-Tropin.

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110)$	$= 41^0\ 42'$	—
$a : p = (100) : (111)$	$= 55^0\ 45'$	—
$m : p = (110) : (111)$	$= 41^0\ 8'$	$41^0\ 5'$
$p : p = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 60^0\ 11'$	$60^0\ 24'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 74^0\ 33'$	$74^0\ 42'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Erste Mittellinie = Axe *a*.

Durch die Prismenflächen tritt je eine Axe fast normal aus.

Schwefelsaures ψ-Tropin $(C_8H_{15}NO)_2 . H_2SO_4$. Dasselbe wird aus ätherischer Lösung der Base durch alkoholische Schwefelsäure gefällt. Durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Vermischen mit Aether bis zur Trübung wird es krystallisirt erhalten. Sehr hygroskopisch. Bei 70° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{15}NO)_2 . H_2SO_4$
SO_4H_2	25.34	25.79 pCt.

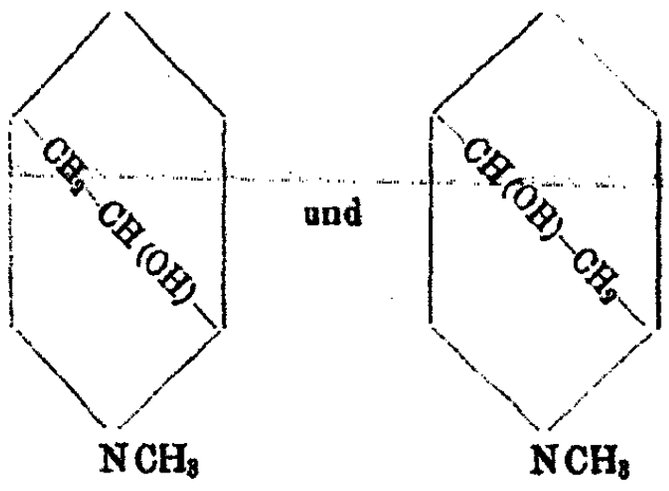
Tropidin aus ψ-Tropin. Für die Frage, ob die Constitutionsbeziehung des Tropins zum ψ-Tropin die von dem Einen von uns[1]) durch die Formeln:

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2345.



ausgedrückte sei, welche nach den seitdem von Merling [1]) veröffentlichten Untersuchungen über das Tropin und namentlich nach der schönen Synthese dieser Verbindung [2]) besser durch die Formeln



wiedergegeben werden, war es von Wichtigkeit zu erfahren, ob dasselbe Tropidin beiden Verbindungen zu Grunde liegt. Ladenburg und Roth [3]) drücken sich in dieser Hinsicht bezüglich des ψ-Tropins nicht ganz deutlich aus, indem sie nur die Angabe machen: »Aus dem ψ-Tropin eine dem Tropidin isomere Base darzustellen, gelang weder mit Hülfe von Salzsäure noch von Schwefelsäure«. Hätten sie hierbei glatt Tropidin erhalten, so hätten sie den Satz wohl nicht negativ, sondern positiv ausgedrückt. Offenbar hatten dieselben bei ihren Versuchen mit dem Mangel an Material zu kämpfen.

Die Umwandlung des ψ-Tropins in Tropidin gelingt nach der von Ladenburg [4]) für das Tropin angegebenen Methode ganz glatt; 12 g ψ-Tropin ergaben 9 g Tropidin (= 87 pCt. der Theorie), welches seiner ganzen Menge nach bei 163° (corr.; Thermometer ganz im Dampf) siedete. Ladenburg giebt für Tropidin aus Tropin den Siedepunkt 162° (ob corrigirt nicht ersichtlich) an.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}N$
C	78.35	78.04 pCt.
H	10.85	10.57 »

[1]) Diese Berichte XXIV, 3108.

[2]) Franz. Patent 216368 vom 27. Sept. 1891 (nach Chemiker-Zeitung 1892, S. 319.

[3]) Diese Berichte XVII, 151.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 217, 118.

Das aus dem zerfliesslichen Chlorhydrat dieses Tropidins dargestellte Golddoppelsalz fiel als ein eigelber Niederschlag, der aus Wasser in schönen, durchsichtigen Nadeln krystallisirte, die bei 105° getrocknet ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}N.HCl.AuCl_3$
Au	42.37	42.48 pCt.

Das in Wasser lösliche Platindoppelsalz krystallisirte in grossen, orangegelben Prismen, die bei 105° getrocknet enthielten:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt	29.68	29.65 pCt.

Die Messungsresultate dieses Salzes entsprachen den von Ladenburg angeführten Messungen Bodewig's, wie folgende, von Hrn. Dr. Fock gütigst über unsere Verbindung uns gemachte Mittheilung zeigt:

Salzsaures Tropidinplatinchlorid.

Die Krystalle sind dem Habitus nach meist kurz prismatisch und etwa 2—3 mm lang bezw. dick. Manche Individuen erscheinen mehr tafelförmig nach einer der vorhandenen Querflächen oder zeigen eine ganz verzerrte Ausbildung. Die Krystalle sind aber ohne Ausnahme identisch mit der von Bodewig [1]) beschriebenen monosymmetrischen Modification des Tropidin-Platinchlorides.

Beobachtet wurden die Formen:

$\{100\}\infty P\infty$, $\{001\}0P$, $\{\bar{1}01\}+P\infty$, $\{110\}\infty P$ und $\{11\bar{1}\}+P$,

während Bodewig neben diesen auch $\{21\bar{1}\}+2P2$ anführt.

	Beobachtet	Bodewig
(100):(001) =	82° 3′	82° 1′
(011):(001) =	55° 21′	55° 22′
(110):($\bar{1}$10) =	57° 33′	57° 35′

Krystalle der zweiten rhombischen Modification des Tropidin-Platinchlorides konnten in dem Präparat nicht aufgefunden werden.

Mandelsäure-ψ-tropëin, ψ-Homatropin,
$C_8H_{14}NO.CO.CH(OH).C_6H_5$

Diese Verbindung, welche das Analogon zu dem gleichnamigen, von Ladenburg [2]) vom Tropin aus dargestellten Tropëin ist, war es, infolge der guten mydriatischen Eigenschaften des Tropëinderivates

[1]) Groth, Zeitschr. für Krystallographie 5, 566.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 217, 82.

erwünscht, näher kennen zu lernen. Wir stellten die Verbindung in verschiedener Weise dar, indem wir den Mandelsäurerest in das ψ-Tropin theils mittelst des Mandelsäureanhydrids, theils nach der von Ladenburg für die Darstellung der Tropëine benutzten Methode einführten.

Das hierzu verwendete Mandelsäureanhydrid, welches übrigens inzwischen auch von J. Biedermann[1]) aufgefunden worden ist, erhielten wir durch 6stündiges Erhitzen von 3 Theilen Mandelsäure mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid auf 210—220°. Aus der Reactionsmasse wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch längeres Erhitzen im Vacuum bei 120° verjagt; hierbei hinterbleibt das Anhydrid als zähe honiggelbe Masse. Auch nach verschiedenen Reinigungsversuchen konnten für die Substanz brauchbare Analysenzahlen nicht gewonnen werden; dagegen liess sich die Verbindung durch längeres Digeriren mit verdünntem Alkali in Mandelsäure zurückführen. Mittelst dieses Mandelsäureanhydrids wurde ψ-Homatropin theils so dargestellt, dass 1 Theil ψ-Tropin und 1½ Theil Anhydrid 8 Stunden im Sandbade bei ca. 200° im Schmelzen erhalten wurden, oder dass dieselben Mengen unter Zusatz von Benzol 8 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt wurden. Zur Gewinnung der Base wurde in beiden Fällen die Lösung des Reactionsproductes in Benzol mit verdünnter Essigsäure durchgeschüttelt und die Base so in die wässrige Schicht übergeführt. Diese Schicht wurde dann durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether gereinigt, hierauf die Base durch Sodalösung freigemacht, wobei sie sich ölig ausscheidet, und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung der Base wurde noch mit Wasser geschüttelt, um allfällig vorhandenes ψ-Tropin zu entfernen; achtet man indessen von vornherein darauf, die Base nur aus stark verdünnten Lösungen zu fällen und auszuäthern, so geht fast kein ψ-Tropin mit in den Aether über. Beim Verdunsten des Letzteren schied sich die Base als zähes Oel aus, das bisher keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Da die Ausbeuten nach diesem Verfahren sehr mangelhaft waren, indem sie meist nicht mehr als 10—20 pCt. der theorethischen betrugen, so wurde die Darstellung auch nach der von Ladenburg[2]) in seiner schönen Arbeit über die Synthese des Atropins wie der Tropëine im Allgemeinen angegebenen Methode ausgeführt. Um hierbei zum Ziel zu gelangen, muss man das Eindampfen der Lösung äquivalenter Mengen von ψ-Tropin und Mandelsäure in flachen Uhrgläsern ausführen, wovon jedes am besten nicht mehr als etwa 2 g des Salzes enthält, und muss von der verdünnten Salzsäure (1 Theil rauchende Salzsäure auf 40 Theile Wasser) etwa je 10 ccm pro Stunde nach-

[1]) Diese Berichte XXIV, 4083.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 217, 74.

geben und auf dem stark siedenden Wasserbade jedesmal möglichst vollständig verdampfen. Diese Operation wurde immer während 4 Tagen, bei täglich 8stündiger Arbeitszeit, fortgeführt. Zum Schluss muss die überschüssige Salzsäure so vollkommen wie möglich verjagt werden. Man erhält aber auch dabei keine besseren Ausbeuten wie oben.

Was die auf den drei beschriebenen Wegen erhaltenen Basen anbelangt, so scheinen sie identisch zu sein. Allerdings sind die Kennzeichen hierfür, wegen des Mangels krystallisirender Salze dieser Basen und des immerhin spärlichen Materials, keine allzu scharfen. Auch schien das Platinsalz aus der durch directes Zusammenschmelzen des ψ-Tropins mit dem Anhydrid erhaltenen Base etwas schwerer löslich zu sein, d. h. aus einer etwas verdünnteren Lösung noch auszufallen, als das der beiden auf anderem Wege erzeugten Basen. Immerhin ist hieraus eine Verschiedenheit aber noch nicht mit voller Sicherheit abzuleiten, denn das Platinsalz, welches aus einer stark verdünnten Lösung gar nicht ausfällt, wird, einmal gefällt, ziemlich schwerlöslich.

Das salzsaure Salz des ψ-Homatropins fällt bei Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur kalt gehaltenen ätherischen Lösung der Base in weissen krystallinischen Flocken aus, die aber sehr schnell verharzen und namentlich zu hygroskopisch sind, um sie analysiren zu können. Sehr hygroskopisch ist auch das Sulfat, welches durch alkoholische Schwefelsäure aus der ätherischen Lösung der Base fällt.

Schwefelsaures ψ-Homatropin, $(C_8H_{14}NO.C_8H_7O_2)_2.H_2SO_4$. Dasselbe liess sich übrigens bei 70° trocknen und ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{16}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4$
SO_4H_2	15.72	15.12 pCt.

Dass der Base die Formel des Mandelsäuretropeïns zukommt, zeigen ferner die folgenden Bestimmungen:

Salzsaures ψ-Homatropin Platinchlorid
$(C_8H_{14}NO \cdot C_8H_7O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Das Platinsalz fällt aus concentrirten Lösungen der Base in Essigsäure in gelblichen Flocken aus, die sich leicht harzig zusammenballen. In letzterem Falle werden sie nach einigen Stunden zu einer zähen Masse, die man, um ihr vollständiges Erhärten zu erzielen, mit dem Pistill breit drückt. Diese Operation wiederholt man so lange, bis die Substanz zu einem feinen Pulver zerreiblich wird, das man vorsichtig, anfangs bei 50° dann andauernd bei 100° trocknet.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_{16}H_{21}NO_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	20.05	20.51	20.05	20.25 pCt.
Cl	22.13	—	—	22.21 »

(Base zu I und II durch directes Zusammenschmelzen, zu III nach Ladenburg's Verfahren gewonnen).

Salzsaures ψ-Homatropin Goldchlorid,
$C_8H_{14}NO . C_8H_7O_2 . HCl . AuCl_3$.

Mit Goldchlorid giebt ψ-Homatropin eine dicke gelbe Milch, aus der sich ein öliger, allmählich erhärtender gelber Niederschlag absetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{22}NO_3AuCl_4$
Au	31.26	31.99 pCt.

Mit Kaliumquecksilberjodid giebt eine saure ψ-Homatropinlösung einen weissen harzigen, mit Pikrinsäure einen gelben milchigen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid, Gerbsäure und Brechweinstein entstehen in verdünnten Lösungen keine Fällungen. Durch Digeriren mit Barytwasser bei 60° wurden die ψ-Homatropine verschiedener Provenienz glatt in ψ-Tropin und Mandelsäure gespalten; die Spaltungsproducte wurden genau identificirt, namentlich auch um festzustellen, dass bei dem Versuch ein Uebergang von ψ-Tropin in Tropin nicht stattfindet. Letzteres wurde auch noch dadurch bewiesen, dass die bei der Darstellung des ψ-Homatropins abgetrennten Mutterlaugen, welche die der Acylirung entgangene Base in grossen Mengen enthielten, immer nur das reine Ausgangs-ψ-Tropin zurückgaben.

Ueberschüssige Mineralsäuren zersetzen das ψ-Homatropin leicht schon in kalter Lösung, so dass man es in dieser Form nicht lange aufbewahren kann. Aus einer mit Bromwasserstoffsäure im Exsiccator zur Krystallisation hingestellten Lösung krystallisirte daher allmählich bromwasserstoffsaures ψ-Tropin heraus.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NO\,HBr$
Br	35.22	36.03 pCt.

Was die mydriatischen Wirkungen des ψ-Homatropins anbetrifft, so wurden unsere Erwartungen getäuscht, indem Hr. Prof. O. Liebreich fand, dass die Lösung des essigsauren Salzes eine Pupillenerweiterung nicht hervorrief.

Tropyl-ψ-tropëin, $C_9H_{14}NO . C_9H_9O_2$.

Ladenburg[1]) hat gezeigt, dass die das Hyoscyamin aus Hyoscyamus niger begleitende Base $C_{17}H_{23}NO_3$, welche er Hyoscin nennt, durch Barytwasser in Tropasäure und ψ-Tropin gespalten wird, und daher das Tropasäure-ψ-tropëin ist. Indessen gelang Ladenburg der Wiederaufbau des Hyoscins nach seiner Methode nicht, der Versuch ergab ihm vielmehr so geringe Ausbeuten, dass er denselben vorläufig aufgeben musste.

Wir sind insoweit, wohl in Folge reichlicheren Ausgangsmateriales glücklicher gewesen, als wir nach dem Verfahren von Ladenburg und speziell unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen aus ψ-Tropin und Tropasäure eine wohlcharakterisirte Base von der ge-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 299.

wünschten Zusammensetzung erhielten; dieselbe erwies sich indessen sonderbarer Weise nicht als identisch, sondern als isomer mit dem Hyoscin.

Die Darstellung geschah wie oben für das ψ-Homatropin nach Ladenburg's Methode. Dabei beginnt, ganz wie bei Ladenburg's Atropindarstellung nach einigen Stunden die Abscheidung des von Ladenburg als Tropid bezeichneten öligen Umwandlungsproductes der Tropasäure, welches sich bei weiterer Concentration der Flüssigkeit wieder löst, um bei neuem Zusatz von verdünnter Salzsäure jedesmal in vermehrter Menge wieder auszufallen. Wir haben ein recht beträchtliches Quantum dieser Substanz beiläufig gesammelt und werden darüber weiter unten berichten. Die Reinigung der aus Tropasäure und ψ-Tropin entstandenen Base geschieht auf folgende Weise: Das von Salzsäure möglichst befreite Reactionsproduct wird mit heissem Wasser aufgenommen, nach dem Erkalten zur Entfernung des Tropids filtrirt, mit Aether mehrere Male durchgeschüttelt, aus der wässerigen Lösung die Base mit Soda gefällt und mit Aether aufgenommen. Der ätherischen Lösung wird etwa gelöstes ψ-Tropin durch Schütteln mit Wasser entzogen und der Aether auf dem Wasserbade verdunstet, wobei das Tropyl-ψ-tropëin als weisses zähflüssiges Oel zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt etwa 10 pCt. der theoretischen.

Das Tropyl-ψ-tropeïn ist eine zähflüssige Base, die anfangs keine Spur von Krystallisationsfähigkeit zeigte. In Wasser ist sie unlöslich, löslich in Aether, Alkohol und Benzol; durch Ligroïn wird sie aus letzterer Lösung milchig gefällt. Sie reagirt stark alkalisch. Die Polarisationsebene lenkt die alkoholische Lösung der Base schwach nach links ab.

Gefunden

$$\alpha_D = -4.9^0.$$

Als einmal eine Lösung der Base in Benzol, die mit Ligroïn bis zur starken Trübung versetzt war, in einem hohen Reagensglase aufbewahrt wurde, und so im Laufe mehrerer Wochen sehr langsam theilweise verdunstete, zeigten sich einige weisse kuglige Krystallwärzchen. Mittelst derselben gelang es dann, durch Einrühren in die zähe Base diese allmählich ganz fest zu erhalten. Die Substanz schmolz dann bei 86—88°.

Von Barytwasser bei 60° wird das Tropyl-ψ-tropëin allmählich glatt in Tropasäure und ψ-Tropin zerlegt, welche beide genau identificirt wurden. Es ist also ein Isomeres des Atropins.

Salzsaures Tropyl-ψ-tropeïn,

$$C_{17}H_{23}NO_3 . HCl$$

fällt, wenn man zu einer ätherischen Lösung der Base starke methylalkoholische Salzsäure bis zur sauren Reaction zusetzt, sogleich

in weissen Nadeln aus, die mit absolutem Aether ausgewaschen und unter Vermeidung von Luftfeuchtigkeit von letzterem befreit wurden. Sie sind sehr hygroskopisch; in Wasser sind sie zerfliesslich. Bei 70° andauernd getrocknet, schmolzen sie unter Zersetzung bei 183°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl$
Cl	10.89	10.81 pCt.

Die aus dem Salz regenerirte Base erwies sich als unverändert. Eine verdünnte wässrige Lösung dieses salzsauren Salzes verhält sich gegen Reagentien folgendermaassen:

Sodalösung fällt milchig. Platinchlorid giebt aus nicht zu stark verdünnten Lösungen eine hellgelbe flockige Fällung, (Unterschied von Hyoscin, das nur aus sehr concentrirten Lösungen fällt). Goldchlorid: gelber harzig-milchiger, bis flockiger Niederschlag. Jodquecksilber-Jodkalium: weisse sandige Fällung. Phosphormolybdänsäure: weissgelbe Flocken. Gerbsäure und ebenso Brechweinstein: kein Niederschlag.

Salzsaures Tropyl-ψ-tropëin-Platinchlorid, $(C_{17}H_{23}NO_3HCl)_2PtCl_4$,

bei 90° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
Pt	19.73	19.65 pCt.

Salzsaures Tropyl-ψ-tropëin-Goldchlorid, $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$.

Die milchige Ausscheidung, welche aus stark verdünnten Lösungen entsteht, geht nach einigen Tagen theilweise in gelbe Krystallnadeln über. Dieselben erhält man auch durch Umkrystallisiren aus Wasser, sie schmolzen getrocknet bei 135°, während das Hyoscingolddoppelsalz wie Ladenburg angiebt, und wir an einem von Trommsdorff bezogenen Hyoscinpräparat bestätigten, bei 198° schmilzt.

	Gefunden			Ber. für $C_{17}H_{24}NO_3AuCl_4$
Au	31.29	31.19	31.09[1])	31.18 pCt.

Das Hyoscin unterscheidet sich vom Tropyl-ψ-tropëin, ausser in der verschiedenen Löslichkeit des Platindoppelsalzes und dem Schmelzpunkt des Goldsalzes hauptsächlich auch darin, dass die Base durch einen Krystall unseres Tropyl-ψ-tropëins nicht fest wurde. Während ferner das Hyoscin nach Völkers[2]) »mindestens ebenso stark mydriatisch wirkt wie Atropin«, verhält sich unser Tropyl-

[1]) Zu dieser Bestimmung diente Goldsalz aus der krystallisirten Base.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 206, 307.

ψ-tropëin hierin ganz verschieden. Wie Hr. Prof. O. Liebreich, der die Untersuchung mit unserem krystallisirten salzsauren Tropyl-ψ-tropëin ausführen liess, uns gütigst mittheilt, »wirkt dasselbe nicht als Mydriaticum; es reizte die Schleimhaut des Auges, ohne Pupillenerweiterung hervorzurufen. Dagegen gehört die Substanz wie das Atropin zu den Herzgiften; es lähmt den Vagus. In das Blut eingespritzt, erwies es sich etwa um die Hälfte schwächer als Atropin.«

Worauf die Verschiedenheit des Tropyl-ψ-tropëins vom Hyoscin bei der gleichen Constitution beider als ψ-Tropëine der Tropasäure beruht, ist vorläufig nicht ganz verständlich. Hierzu wird es wohl einer eingehenderen Vergleichung beider Verbindungen bedürfen, die aber durch die Kostbarkeit derselben sehr erschwert ist. Möglicherweise könnte zwischen beiden derselbe Unterschied bestehen, wie zwischen Hyoscyamin und Atropin. Dies glauben wir vorläufig aus folgendem Versuch schliessen zu können. Als natürliches Hyoscin (von Trommsdorff in Form des gut krystallisirten salzsauren Salzes bezogen) mit verdünnter Salzsäure (1:40) wie bei dem obigen synthetischen Versuch mehrtägig abgedampft wurde, schied sich bald etwas Tropid ab. Die wie oben freigemachte Base erstarrte zwar durch Krystalle unseres Tropyl-ψ-tropeïns noch nicht, dagegen zeigte das Platinsalz ganz die Löslichkeitsverhältnisse unserer Verbindung.

Doch müssen diese Versuche, um endgiltig zu sein, von Neuem in grösserem Maassstabe aufgenommen werden.

Die eigenthümliche Umwandlung, welche bei der Atropinsynthese Ladenburg's wie bei der unseres Tropyl-ψ-tropëins ein grosser Theil, fast 50 pCt., der angewandten Tropasäure erleidet, indem dieselbe in Tropid übergeht, welches Ladenburg als ein Tropasäureanhydrid von der Formel $C_8H_8O_2$ ansieht, legte uns wie schon früher Ladenburg[1]) den Gedanken nahe, ob es nicht gerade dieses Tropid sei, welches die Synthese beider Alkaloïde vermittle. Dies führte zu einigen diesbezüglichen Versuchen, sowie zur weiteren Untersuchung der Zusammensetzung und Constitution des Tropids.

Ladenburg hat das Tropid, weil es ein zähflüssiger Syrup ist, nicht analysirt, und auf dessen Formel nur aus seiner Bildung und seiner theilweisen Umwandlung in Tropasäure durch Kalkhydrat bei 60° geschlossen. Wir fanden, dass das Tropid sich doch soweit reinigen lässt, um es analysiren zu können, und dass es einige für ein Anhydrid ziemlich ungewöhnliche Eigenschaften besitzt. Für sich löst sich das Tropid in kaltem wässrigen Ammoniak oder desgleichen Sodalösung nur sehr wenig auf. Schüttelt man aber eine ätherische Tropidlösung mit wässeriger Natriumcarbonatlösung, so geht das

[1]) Diese Berichte XII, 947.

Tropid in diese über. Aus dieser Lösung wird es durch Säure wieder frei gemacht; ausgeäthert hinterbleibt es nach dem Verdunsten des Aethers wieder als unverändertes Tropid. Tropid besitzt also die Fähigkeit, vorübergehend als Säure wirken zu können und sich beim Freiwerden wieder zu regeneriren. Tropasäure oder Atropasäure kann dieses Zwischenstadium nicht sein, da beide unter den weiteren Verhältnissen des Versuchs nicht in Tropid übergehen könnten, sondern unverändert bleiben müssten.

Tropid wurde für die Analyse in der vorerwähnten Weise gereinigt und das ölige Product 10 Stunden bei 100° ausgetrocknet. In der Wärme flüssig, erstarrt es dann beim Erkalten zu einem nur schwach gelblich gefärbten, fast kolophoniumharten Harz.

Wie die Analyse zeigt, besitzt das Tropid in der That die von Ladenburg vermuthete Rohformel $C_9H_8O_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.52	72.96 pCt.
H	5.68	5.41 »

Dagegen hat es, wie die Molecularbestimmung nach der Gefrier- und Siedepunktsmethode übereinstimmend ergab, das doppelte Moleculargewicht $C_{18}H_{16}O_4$.

Die Molecularbestimmung nach Raoult's Methode wurde in Eisessig ausgeführt, nachdem festgestellt worden war, dass Tropid auch bei längerem Stehen seiner eisessigsauren Lösung, sich nicht zersetzt.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$
Mol.	298	293	296 pCt.

Für die Molecularbestimmung mittelst Siedepunktserniedrigung wurde der Beckmann'sche Apparat und Aether als Lösungsmittel angewendet.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$
M	348	296 pCt.

Der Versuch, aus Tropid und ψ-Tropin zum Hyoscin oder zum Tropyl-ψ-tropëin zu gelangen wurde zuerst so angestellt, dass Tropid (4½ g) und ψ-Tropin (3 g) in Benzollösung im Rohr auf 120° erhitzt wurden. Hiernach hatte sich unter dem überstehenden Benzol eine ölige Schicht abgeschieden, die von Krystallen durchsetzt war. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch schon bei 80°. Die ölig-krystallinische Schicht erstarrte beim Reiben grösstentheils, namentlich nach mehrmaligem Auskochen mit Benzol zur Wegschaffung des anhaftenden Tropids. Die schliesslich in guter Ausbeute erhaltenen, etwas zähen Krystalle waren in Wasser löslich, neutral und schmolzen bei 129°. Durch kalte verdünnte Salzsäure wurden sie sofort in ψ-Tropin

und eine Säure zerlegt, welche alle Eigenschaften der Atropasäure besass und als solche auch durch die Analyse indentificirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.74	72.97 pCt.
H	5.47	5.41 »

Die Verbindung war also atropasaures ψ-Tropin, was einerseits durch eine Stickstoffbestimmung

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NO \cdot C_9H_8O_2$
N	5.11	4.84 pC.

andererseits auch dadurch bewiesen wurde, dass dieselbe Verbindung in schönen Krystallen ausfiel, als äquivalente Mengen von ψ-Tropin und Atropasäure in kaltem Benzol mit einander gemischt wurden. Schmelzpunkt 130—132°.

Tropid für sich mit Benzol auf 80° oder 120° erhitzt geht nicht in die gleichzusammengesetzte Atropasäure über; die Umlagerung wird also erst durch die zugefügte Base herbeigeführt und verläuft nach der Gleichung:

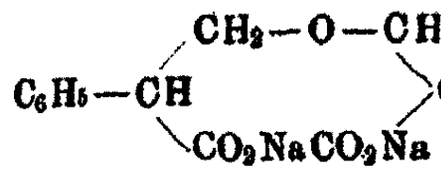
$$C_{18}H_{16}O_4 + 2\,C_8H_{15}NO = 2\,C_9H_8O_2(NC_8H_{15}O).$$

Ladenburg hat schon angegeben, dass Tropid sich theilweise in Tropasäure überführen lasse, dies fanden wir auch bestätigt, als wir Tropid mit Barytwasser bei 60° bis zur Lösung digerirten. Die Umwandlung geht ziemlich langsam und erfordert mehrere Stunden. Die Hauptmenge des Tropids, ca. $^4/_5$, war in Tropasäure, der Rest in Atropasäure übergegangen.

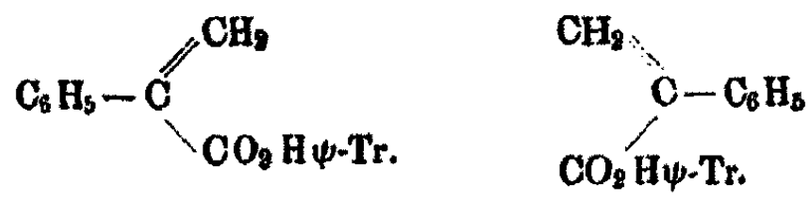
Das Tropid kann also willkürlich in Tropa- oder Atropasäure umgewandelt werden, dass die Bildung der Letzteren nicht etwa so gedacht werden kann. Dass sich zuerst durch etwaige Feuchtigkeit des angewandten Materials tropasaures ψ-Tropin bildet, das dann bei der Temperatur des Versuchs in atropasaures ψ-Tropin überginge, ergiebt sich daraus, dass tropasaures ψ-Tropin, welches in Benzol auf 120° erhitzt wurde, unverändert blieb, und bei der Spaltung nur Tropasäure zurückgab.

Mit dem oben skizzirten Verhalten des Tropids, namentlich seiner Fähigkeit, aus ätherischer Lösung durch Soda aufgenommen zu werden, sowie sich aus dieser Lösung Säuren unverändert wieder abzuscheiden, scheint uns folgende Constitutionsformel des Tropids am besten in Einklang zu stehen:

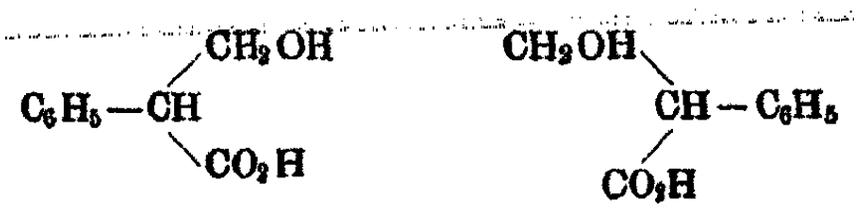
Bei der Lösung in Soda könnte daraus das Salz:



entstehen, durch ψ-Tropin dessen atropasaures Salz:



durch Barytwasser endlich Tropasäure:



gebildet werden.

Schliesslich ist es uns aber doch noch gelungen Tropyl-ψ-tropëin aus Tropid zu erhalten, indem wir uns hierbei des für Mandelsäure-ψ-tropëin angegebenen Verfahrens, nämlich des trockenen Erhitzens der beiden Componenten auf 200° bedienten. Die Ausbeute blieb indess dabei noch hinter der früher erreichten zurück.

Das Platinsalz des so erhaltenen Tropyl-ψ-tropëins ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2PtCl_4$
Pt	19.55	19.67 pCt.

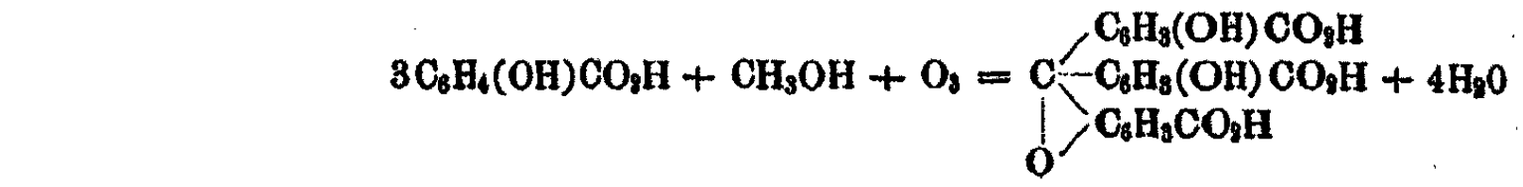
Organisches Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

138. N. Caro: Ueber Oxyaurine und Oxyaurincarbonsäuren.

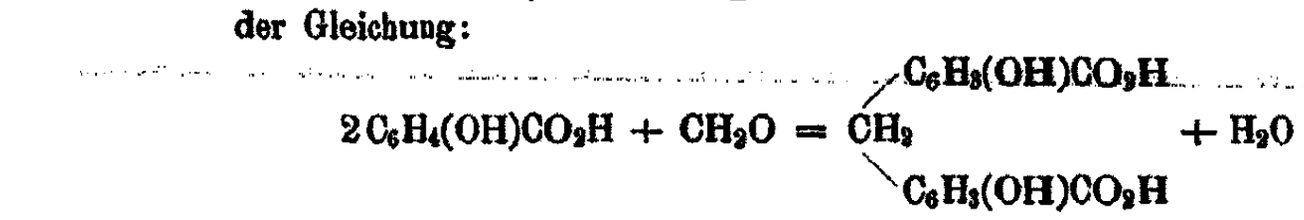
(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Februar von Hrn. C. Liebermann.)

Aus dem im Jahre 1889 der Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel ertheilten Patent zur Darstellung beizenförmiger Triphenylmethanfarbstoffe (D. R.-P. 49970) ist eine bequeme Methode bekannt, nach welcher man direct, oder durch Zwischenstufen aus der Salicylsäure (Cresotinsäure) und Methylalkohol (Formaldehyd, Methylal) die Aurintricarbonsäure und deren Methylhomologe darstellen kann. Für diese Darstellung giebt das Patent zwei Wege an: 1. einen directen, für die Aurintricarbonsäure, indem 3 Mol. Salicylsäure mit

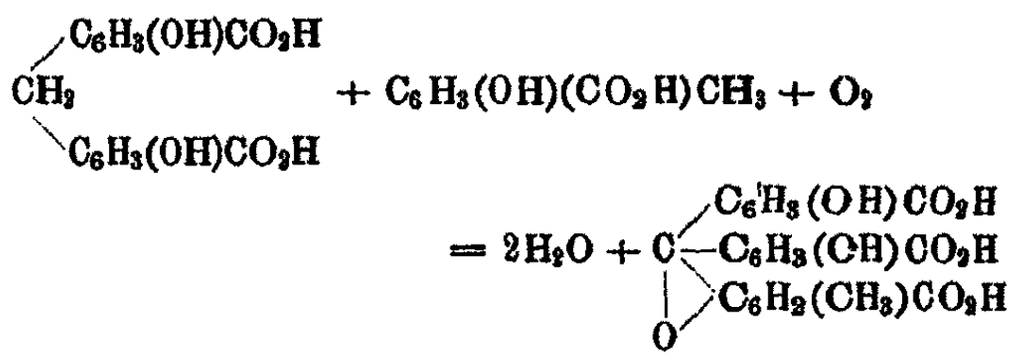
1 Mol. Methylalkohol (Formaldehyd, Methylal) vermittelst concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit nach der Gleichung:



zu Aurintricarbonsäure condensirt werden, und 2. einen indirecten für die Bildung der methylhomologen Aurintricarbonsäure, indem zuerst als Zwischenstufe durch Condensation von 2 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Formaldehyd[1]) in Gegenwart concentrirter Salzsäure nach der Gleichung:



Dioxydiphenylmethandicarbonsäure dargestellt und diese dann mit 1 Mol. Kresotinsäure vermittelst Natriumnitrits und concentrirter Schwefelsäure condensirt wird nach der Gleichung:



Diese Aurinderivate sind dadurch interessant, dass sie im Gegensatz zum Aurin die Beizen färben. Der Grund dieses Verhaltens ist offenbar derselbe, der von Liebermann und Kostanecki[2]) für den gleichen Unterschied zwischen Oxyanthrachinon und Alizarin angegeben und von ihnen dann weiter verallgemeinert worden ist, nämlich die Anwesenheit zweier benachbarter salzbildender Gruppen in demselben Kern, hier des Hydroxyls und Carboxyls der Salicylsäure oder der Cresotinsäure.

In der Erwartung, dass die schöne Reaction des Geigy'schen Patentes auch noch in anderer Weise, nämlich durch Benutzung anderer aromatischen Oxysäuren oder Phenole einer Erweiterung fähig sein und zu Carbonsäuren der Oxyaurine mit mehr oder

[1]) Letztere Reaction bildet offenbar einen speciellen Fall der zuerst von A. Baeyer (diese Berichte V, 25, 280, 1096 u. A.) aufgefundenen Condensationen zwischen Aldehyden und Phenolen resp. Phenolcarbonsäuren.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 240, 245.

weniger Hydroxyl- und Carboxylgruppen führen dürfte, welche bemerkenswerthe Beziehungen hinsichtlich ihres spectroskopischen und tinctoriellen Verhaltens zeigen könnten, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann zu der im Folgenden mitgetheilten Untersuchung, welche auch das vorgesteckte Ziel im Ganzen erreicht hat.

Als anfängliches Ausgangsmaterial wurde die nach der Patentvorschrift erhaltene »Dioxydiphenylmethandicarbonsäure« angewendet, die im Folgenden nach einem Vorschlage des Hrn. Prof. Liebermann kürzer und wohl auch besser verständlich als Methylendisalicylsäure bezeichnet werden soll. In ähnlicher Weise sind auch die Namen der analogen Verbindungen gebildet.

Diese Verbindung kann als Zwischenstufe zur Darstellung der

Aurintricarbonsäure, $C(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_3CO_2H)O$,

dienen, indem diese letztere nicht nur auf directem Wege aus Salicylsäure und Formaldehyd, sondern auch indirect durch Condensation 1 Mol. Methylendisalicylsäure mit 1 Mol. Salicylsäure nach der Gleichung:

$$CH_2(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_3(OH)CO_2H) + C_6H_4(OH)CO_2H + O_2 = C(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_3CO_2H)O + 2H_2O$$

entsteht.

Die Reaction wird folgendermaassen ausgeführt. 2 Theile Methylendisalicylsäure werden gut gemischt mit 1 Theil Salicylsäure in eine Nitrose aus 13 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Natriumnitrit unter starkem Umrühren in einer Reibschale eingetragen. Die dicke, metallisch glänzende Reactionsmasse wird in kaltes Wasser eingegossen, abgesaugt, wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Alkali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das gefällte Product wird nach der Methode gereinigt, die Zulkowsky[1]) für das Aurin angegeben hat. Die Verbindung wird in Alkali gelöst, die Lösung mit Natriumbisulfit bis zur Entfärbung versetzt und mit Salzsäure neutralisirt. Dabei fällt bei theilweisem Neutralisiren zuerst die Schwefligsäureverbindung der Aurintricarbonsäure in Form eines hellen amorphen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 202, 200.

Pulvers aus, während Harze in Lösung bleiben. Beim Liegen an der Luft verliert die Schwefligsäureverbindung einen Theil ihrer schwefligen Säure, indem sie sich dabei röthet. Durch Erwärmen auf 100° wird die schweflige Säure vollständig entfernt, wobei die Aurintricarbonsäure als rothes, metallglänzendes Pulver hinterbleibt. Aus heissem 50 procentigem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in reinem Zustande aus.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{14}O_9$
C	62.07	62.55 pCt.
H	3.99	3.31 »

Diese Darstellungs- und Reinigungsmethode wird mit allen Einzelnheiten auch für alle weiter unten beschriebenen Aurine angewendet, so dass eine specielle Beschreibung der Darstellung später unterlassen werden kann.

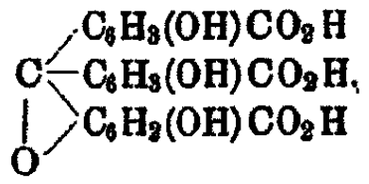
Die Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Magnesiasalze der Aurintricarbonsäure wie auch der später beschriebenen analogen Aurincarbonsäuren sind in Wasser unlöslich.

In dem durch anhaltendes Kochen der ammoniakalischen Lösung der Aurintricarbonsäure mit Kalkwasser erhaltenen Kalksalze sind alle 5 Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt.

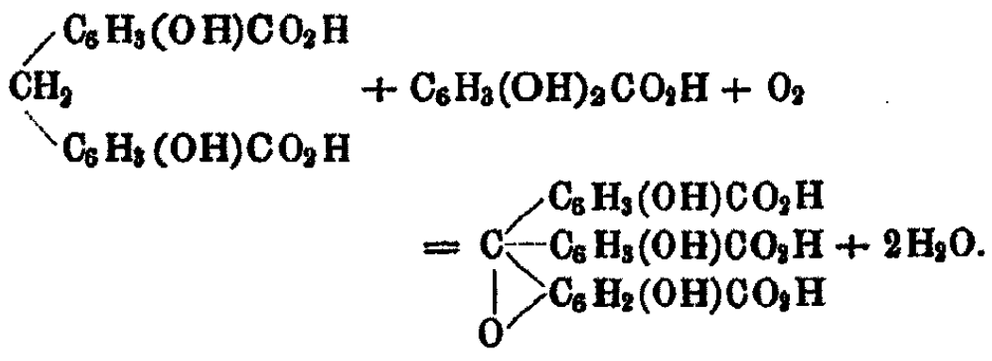
	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_9O_9)_2Ca_5$
Ca	19.41	19.34 pCt.

Dagegen erhält man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit $CaCl_2$ ein weniger basisches Salz von der Zusammensetzung $(C_{22}H_{11}O_9)_2Ca_3$.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{11}O_9)_2Ca_3$
Ca	12.40	12.52 pCt.

Oxyaurintricarbonsäure, 

Wird 1 Mol. Methylendisalicylsäure mit 1 Mol. β-Resorcylsäure unter den oben angegebenen Verhältnissen condensirt, so entsteht Oxyaurincarbonsäure.



	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{10}$
C	60.57	60.27 pCt.
H	3.33	3.19 »

Die Eigenschaften dieser Verbindung, sowie aller im Folgenden beschriebenen Aurine gleichen denen der Aurintricarbonsäure vollständig, nur wird mit steigender Anzahl der Hydroxyle die Löslichkeit der Verbindung in heissem Wasser erhöht. Die Analyse des Kalksalzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_8O_{10})_2Ca_6$
Ca	21.78	21.74 pCt.

Dioxyaurintricarbonsäure, $C(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H(OH)_2CO_2H)O$

Aus Methylendisalicylsäure und Gallussäure wie oben dargestellt und gereinigt.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{11}$
C	57.69	58.15 pCt.
H	2.70	3.08 »

Dioxyaurintricarbonsaures Calcium.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_7O_{11})_2Ca_7$
Ca	23.61	23.85 pCt.

Aurindicarbonsäure, $C(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_4)O$

Die Aurindicarbonsäure, sowie deren hydroxylirte Homologe entstehen durch Condensation der Methylendisalicylsäure mit Phenolen.

$$CH_2(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_3(OH)CO_2H) + C_6H_5OH + O_2 = C(C_6H_3(OH)CO_2H)(C_6H_4)O + 2H_2O.$$

Die Aurindicarbonsäure ist trotz der geringeren Carboxylanzahl ein beizenfärbender Farbstoff.

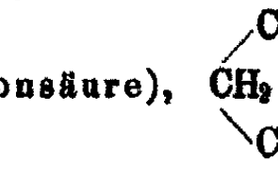
	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{14}O_7$
C	66.45	66.66 pCt.
H	3.87	3.70 »

Die Kalk-, Baryt- und Thonerde-Salze sind in Wasser unlöslich. Das Kalksalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{21}H_{10}O_7)_2Ca_4$
Ca	17.98	17.62 pCt.

Im Folgenden ist für die Darstellung höher oxydirter Aurincarbonsäuren ein anderes Zwischenproduct, nämlich die

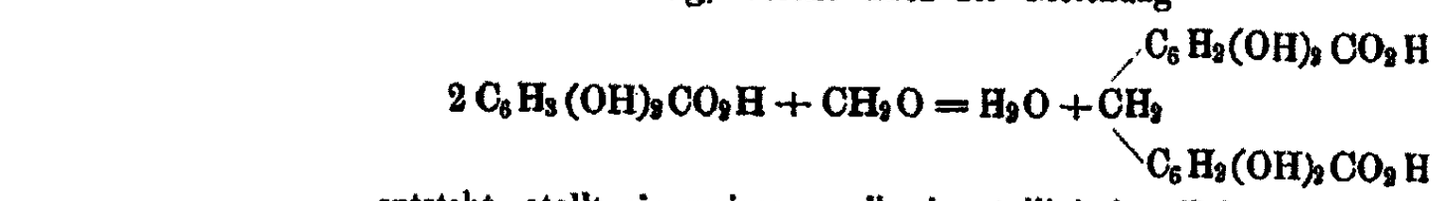
Methylendiresorcylsäure (Tetraoxydiphenylmethandi-

carbonsäure), 

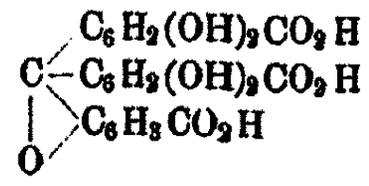
als Ausgangsmaterial angewendet worden. Dieselbe wird dargestellt durch Kochen auf dem Wasserbade einer Lösung von 3 Theilen β-Resorcylsäure[1]) und 1 Theil einer 30 procentigen Formaldehydlösung in 10 Theilen verdünnter Salzsäure (1:5). Das sich dabei ausscheidende weisse Pulver wird abgesaugt, mit heissem Wasser ausgekocht und aus Alkohol oder 50 procentiger Essigsäure umkrystallisirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_8$
C	55.99	56.25 pCt.
H	3.66	3.75 »

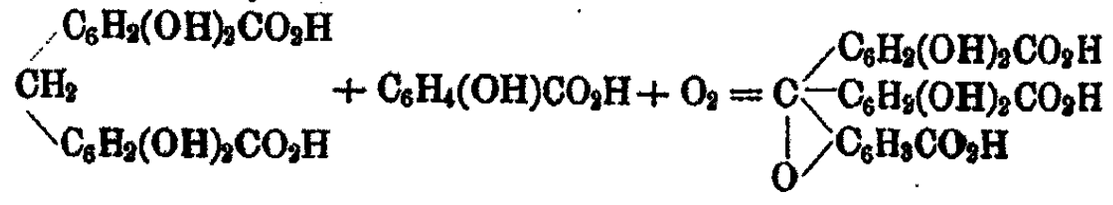
Die Verbindung, welche nach der Gleichung



entsteht, stellt ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar, das bei 236° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkalien löslich ist. Sie vermag sich analog der Methylendisalicylsäure mit Oxysäuren und Phenolen zu Aurinen zu condensiren, von denen folgende dargestellt wurden:

Dioxyaurintricarbonsäure, 

entsteht bei Condensation 1 Moleküls Methylendiresorcylsäure mit 1 Molekül Salicylsäure





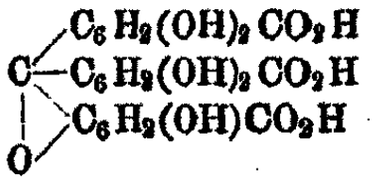
Ihre Eigenschaften sind im Allgemeinen denjenigen der isomeren Dioxyaurintricarbonsäure ähnlich:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{11}$
C	57.90	58.15 pCt.
H	2.95	3.08 »

[1]) Bistrzycki und Kostanecki, diese Berichte XVIII, 1985.

Die Analyse des Kalksalzes ergab:

Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_7O_{11})_2Ca_7$
Ca. 23.65	23.85 pCt.

Trioxyaurintricarbonsäure, 

ist die carboxylirte Verbindung des von Nencki[1]) dargestellten Resaurins. Ihre Darstellung erfolgt durch Condensation 1 Moleküls Methylendiresorcylsäure mit 1 Molekül β-Resorcylsäure in der oben angegebenen Weise.

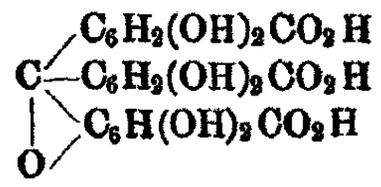
Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{12}$
C 56.55	56.17 pCt.
H 3.09	2.97 »

Ausserdem wird die Trioxyaurintricarbonsäure auch direct durch Condensation von 3 Molekülen β-Resorcylsäure mit 1 Molekül Formaldehyd, vermittelst concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit in der Weise erhalten, wie es das D. R.-P. 49970 für die directe Darstellung der Aurintricarbonsäure angiebt.

Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{12}$
C 56.96	56.17 pCt.
H 2.88	2.97 »

Trioxyaurintricarbonsaures Calcium.

Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_6O_{12})_2Ca_6$
Ca 25.47	25.72 pCt.

Tetraoxyaurintricarbonsäure, 

durch Condensation von 1 Molekül Methylendiresorcylsäure und 1 Molekül Gallussäure dargestellt, ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten aus.

Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{13}$
C 53.93	54.32 pCt.
H 2.79	2.88 »

Die Analyse des Kalksalzes ergab:

Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_5O_{13})_2Ca_9$
Ca 26.86	27.39 pCt.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 23, 547.

Als ferneres Ausgangsmaterial wurde die

Methylendigallussäure (Hexaoxydiphenylmethandi-

carbonsäure), $CH_2(C_6H(OH)_3CO_2H)_2$

dargestellt. Sie wird in auffallend leichter Weise erhalten, wenn man 2 Moleküle Gallussäure und 1 Molekül Formaldehyd mit der 15-fachen Menge verdünnter Salzsäure (1 : 5) auf dem Wasserbade kocht, bis sich ein weisses Pulver abgeschieden hat. Dasselbe wird mit Wasser ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Bildung verläuft nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_2(OH)_3CO_2H + CH_2O = H_2O + CH_2(C_6H(OH)_3CO_2H)_2$$

Die Methylendigallussäure stellt ein weisses mikrokrystallinisches Pulver dar, das in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist und sich aus letzterem umkrystallisiren lässt.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_{10}$
C	50.93	51.13 pCt.
H	3.65	3.40 »

Diese Verbindung hat bereits Baeyer[1]) 1872 in ähnlicher Weise erhalten, damals aber etwas anders gedeutet.

Die Methylendigallussäure ist ebenfalls befähigt, sich mit einem Molekül Oxysäure oder Phenol unter Bildung der entsprechenden Aurine zu condensiren. Die Darstellung muss äusserst vorsichtig, unter Kühlen, ausgeführt werden, da die Producte sich leicht zersetzen und man in diesem Falle beim Eingiessen der dunkelroth gefärbten Reactionsmasse in Wasser keinen Niederschlag, sondern nur gelbe Lösungen erhält.

Hexaoxyaurintricarbonsäure, $C(C_6H(OH)_3CO_2H)_2(C_6H(OH)_2CO_2H)O$

konnte so nicht, dagegen in allerdings sehr mangelhafter Ausbeute durch directe Condensation von 3 Molekülen Gallussäure mit 1 Molekül Formaldehyd als rothviolettes, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien lösliches Pulver erhalten werden. Die alkalische Lösung verändert an der Luft ihre Farbe in Folge von Oxydation.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{15}$
C	50.38	50.96 pCt.
H	2.58	2.70 »

[1]) Diese Berichte V, 1096.

Hexaoxyaurintricarbonsaures Calcium:

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_9O_{15})_2Ca_{11}$
Ca	30.25	30.26.

Die Condensationen, welche die Phenole mit Aldehyden eingehen, sind seit längerer Zeit durch Arbeiten von **Baeyer**, **Claisen** und Anderen bekannt. Auch für den Formaldehyd liegen bereits mehrere Beispiele solcher Condensationsproducte vor. Ich habe noch einige derselben dargestellt, um sie demnächst als Ausgangspunkt für neue Aurine zu benutzen. Aus Formaldehyd und Phenol entsteht das Dioxydiphenylmethan (Methylendiphenol) das ich aber nicht weiter beschreiben will, da es, wie ich aus einer Anzeige in der »Chemikerzeitung« (1892, Nr. 12) entnehme, soeben von **Nölting** und **Herzberg** ebenfalls erhalten worden ist. Ich habe noch das Tetraoxydiphenylmethan (Methylendiresorcin) und Hexaoxydiphenylmethan (Methylendipyrogallol) dargestellt.

Methylendiresorcin (Tetraoxydiphenylmethan),

$$\begin{matrix} & & C_6H_3(OH)_2 \\ & \diagup & \\ CH_2 & & \\ & \diagdown & \\ & & C_6H_2(OH)_3 \end{matrix}$$

3 Theile Resorcin werden mit 1 Theil einer 40 procentigen Formaldehydlösung und 20 Theilen verdünnter Salzsäure (1 : 5) einige Stunden lang stehen gelassen. Es scheidet sich dabei ein weisses Pulver ab, welches gut durchgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Analyse der lufttrocknen Verbindung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}O_4$
C	66.66	67.24 pCt.
H	5.66	5.17 »

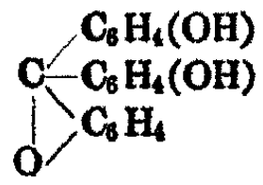
Weisse mikroskopische Kryställchen, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien sind. Die alkalische Lösung röthet sich an der Luft. Bei 250° zersetzt sich die Verbindung, ohne vorher zu schmelzen.

Methylendipyrogallol (Hexaoxydiphenylmethan),

$$\begin{matrix} & & C_6H_2(OH)_3 \\ & \diagup & \\ CH_2 & & \\ & \diagdown & \\ & & C_6H_2(OH)_3 \end{matrix}$$

bildet sich bei 12 stündigem Stehen einer Lösung von 3 Theilen Pyrogallol, 1 Theil einer 40procentigen Formaldehydlösung und 20 Theilen verdünnter Salzesäure (1 : 10). Diese Verbindung hat **Baeyer** (l. c.) schon in Händen gehabt. Sie stellt ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar, das sich beim Trocknen röthet, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien ist. Die alkalische Lösung wird an der Luft augenblicklich dunkelroth gefärbt. Schmilzt unter Zersetzung bei 241°.

	Gefunden	Ber. f. $C_{13}H_{12}O_3$
C	58.42	59.09 pCt.
H	5.18	4.54 »

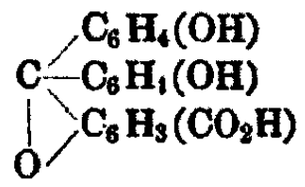
Aurin, 

bildet sich leicht bei der Condensation von 1 Molekül Methylendiphenol (Dioxydiphenylmethan) und 1 Molekül Phenol. Das erhaltene Product wurde als Aurin durch die Analyse

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{14}O_3$
C	78.33	78.62 pCt.
H	4.86	4.82 »

und durch die bei 167° schmelzende Diacetylverbindung[1]) identificirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{20}O_6$
C	70.27	70.41 pCt.
H	5.30	5.10 »

Aurinmonocarbonsäure, 

wird nach der oben angegebenen Methode durch Condensation von 1 Molekül Methylendiphenol und 1 Molekül Salicylsäure erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}O_5$
C	71.63	71.85 pCt.
H	4.05	4.19 »

Die Verbindung giebt mit Kalkwasser ein unlösliches Kalksalz zum Unterschiede vom Aurin.

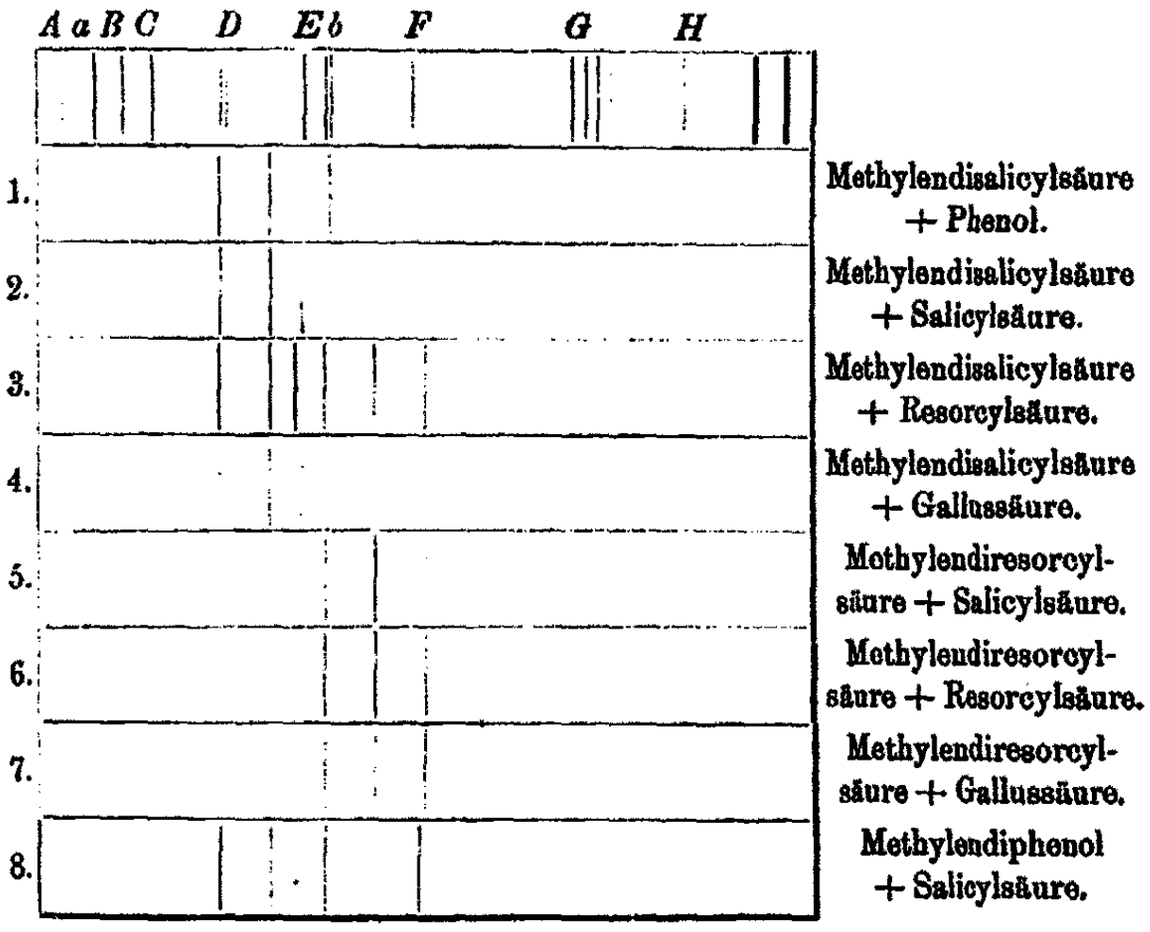
	Gefunden	Ber. für $(C_{20}H_{11}O_5)_2Ca_3$
Ca	15.23	15.34 pCt.

Die Untersuchung der Färbeeigenschaften der oben beschriebenen Aurine ergab nachstehendes Resultat. Die Stärke der Färbung steigt mit der Anzahl der in der Verbindung befindlichen Carboxylgruppen; die Aurinmonocarbonsäure ist ein eben nur noch schwach beizenanfärbender Farbstoff, während die Aurintricarbonsäuren sehr intensiv färben. Auch eine Vermehrung der Hydroxyle scheint eine Steigerung des Färbevermögens herbeizuführen.

Bezüglich der Färbenuancen, welche die Aurincarbonsäuren den Beizen verleihen, lassen sich folgende zwei Gruppen unterscheiden: Diejenigen Aurincarbonsäuren, welche durch Eintritt eines Phenols oder einer aromatischen Oxysäure in die Methylendisalicylsäure ent-

[1]) Graebe und Caro, diese Berichte XI, 1122.

standen sind, färben Thonerdebeize hübsch roth, Eisenbeize violett; diejenigen Aurincarbonsäuren dagegen, die auf dieselbe Weise aus der Methylendiresorcylsäure entstanden sind, färben Thonerde-Beize orangebraun und Eisenbeize braun. Der Eintritt der Gallussäure in die eine oder die andere Gruppe bewirkt eine Nuancirung nach Braun. Zwischen diesen beiden Gruppen von Aurinen herrscht ein ähnlicher Unterschied, wie zwischen der Gruppe der Alizarine und Oxyalizarine einerseits und der Anthragallole und Oxyanthragallole anderseits. — Bei der spectroskopischen Untersuchung der alkalischen Lösungen der Aurincarbonsäuren ergeben sich charakteristische Beziehungen zwischen den einzelnen Verbindungen. Diejenigen Aurine, die sich von der Methylendisalicylsäure ableiten, zeigen das gleiche Spectrum, nämlich eine dunkle Linie zwischen *D* und *b*, während die von der Methylendiresorcylsäure abgeleiteten Aurine alle gleichmässig eine Auslöschung zwischen *b* und *F* zeigen. Die Oxyaurintricarbonsäure ferner, welche durch Eintritt der Resorcylsäure in die Methylendisalicylsäure entstanden ist, zeigt beide Auslöschungen, während die Aurinmonocarbonsäure die Auslöschung der Salicylsäurederivate und eine Auslöschung in *F* aufweist.



Die Arbeit soll nach der Richtung der Gewinnung von Oxyaurinen mit bestimmten Hydroxylstellungen weiter fortgesetzt werden.

Organ. Laborator. der Techn. Hochschule zu Berlin.

139. C. Liebermann und W. Scholz: Bildung von Allozimmtsäure aus Phenylpropiolsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Es ist uns gelungen, in dem Bromwasserstoffadditionsproduct der Phenylpropiolsäure, welches Michael[1]) und Browne als »neue« Bromzimmtsäure bezeichnet haben, das Bromatom zu resubstituiren, ohne gleichzeitig Wasserstoff anzulagern. Wir sind dabei, grade wie es Erlenmeyer[2]) von der β-Bromzimmtsäure[3]) aus geglückt ist, und zwar glatt zur Allozimmtsäure gelangt. Erlenmeyer hat das von ihm für die Resubstitution angewendete Verfahren bisher nicht angegeben. Wir erreichten unser Ziel, indem wir das Phenylpropiolsäurehydrobromid, — wie wir die Bromzimmtsäure von Michael und Browne vorläufig nennen wollen — mit ihrem doppelten Gewicht Zinkfeile und ihrem zehnfachen an absolutem Alkohol 3—4 Stunden am Rückflusskühler kochten. Mittelst desselben Verfahrens lässt sich auch die β-Bromzimmtsäure und, wenn auch ausnehmend viel schwerer, die α-Bromzimmtsäure resubstituiren, also auf ihre entsprechenden Zimmtsäuren zurückführen.

Um die aus der Resubstitution des Phenylpropiolsäurehydrobromids entstandene Säure zu gewinnen, wurde die vom Zink abgegossene alkoholische Lösung, welche die Säure zum Theil als Zinksalz enthält, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig verjagt. Hierauf wurde die organische Säure durch Zusatz von Salzsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung aller Salzsäure mit Wasser gut durchgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine ölige Säure zurück, die alsbald strahlig krystallinisch erstarrte, bei 57° schmolz und chlorfrei war. Sie schien uns neben der Allo- auch Isozimmtsäure zu enthalten, doch wollen wir diesen Punkt noch weiter mit mehr Masse studiren. Für diesmal haben wir die Säure sofort mittels der üblichen Reinigungsmethoden für Allozimmtsäure, nämlich 1) Ueberführung in das leicht lösliche Kalksalz, 2) Lösen und Auskrystallisiren der Säure aus Ligroïn, 3) Ueberführung derselben in das charakteristische, bei 83° schmelzende Ani-

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1378 und XX, 552; s. a. Stockmeier (Dissertation 1883).

[2]) Diese Berichte XXIII, 3130.

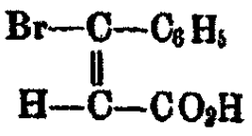
[3]) α- und β-Bromzimmtsäure bezeichnen hier die von Glaser (Ann. Chem. Pharm. 143, 330) so benannten, durch Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoffsäure aus Zimmtsäuredibromid entstehenden Verbindungen.

linsalz[1]) und 4) Wiederzerlegung dieses Salzes weiter gereinigt. Die so erhaltene Säure schmolz scharf bei 68° und besass alle Kennzeichen der Allozimmtsäure. Zimmtsäure war bei der Resubstition des Phenylpropiolsäurehydrobromids höchstens in Spuren entstanden. Die Ausbeute an Allozimmtsäure war fast quantitativ (95 pCt.).

Die Analyse der Allozimmtsäure ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.87	72.96 pCt.
H	5.41	5.42 »

Das als Ausgangspunkt benutzte Phenylpropiolsäurehydrobromid reducirt in kalter Sodalösung Kaliumpermanganat ohne Bildung von Bittermandelöl und muss daher, einer zuerst von Erlenmeyer (loc. cit.) benutzten Schlussfolgerung gemäss, das Brom an dem β-Kohlenstoff haben. Hiernach und mit Bezug auf seine Bildungsweise aus Phenylpropiolsäure, kann es daher nur die sterische Formel



besitzen.

Der Schluss auf die sterische Formel der Allozimmtsäure liegt hiernach nahe. Wir möchten denselben aber erst im Zusammenhang mit weiteren Versuchen über das Verhalten des zweiten Bromwasserstoffsäureadditionsproductes, welches Michael und Browne von der Phenylpropiolsäure erhalten haben wollen, ziehen. Allerdings haben wir dieses letztere Additionsproduct, welches auch Michael und Browne nur in geringer Menge erhielten, bisher mit Sicherheit überhaupt nicht in reinem Zustande fassen können, sodass seine Bildung vielleicht von besonderen Reactionsverhältnissen abhängt.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Dasselbe dient zur Trennung resp. Unterscheidung der Allozimmtsäure von der Hydrozimmtsäure, die aus Benzollösung durch Anilin nicht gefällt wird. Phenylpropiolsäure giebt dagegen aus Benzollösung ein sogar noch schwerer, als allozimmtsaures Anilin, lösliches Anilinsalz.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6O_2 \cdot NH_2 \cdot C_6H_5$
C	75.68	75.31 pCt.
H	5.57	5.44 »
N	6.19	5.86 »

Die aus demselben freigemachte Phenylpropiolsäure schmilzt aber im Gegensatz zur Allozimmtsäure erst bei 136°.

140. M. Georgescu: Ueber einige Tetrahydroketochinoxaline.

(Eingegangen am 11. März.)

Im letzten Hefte dieser Berichte theilen die HHrn. Autenrieth und Hinsberg[1]) mit, dass sie bei der Einwirkung von Orthodiaminen auf Mandelsäure Hydrochinoxaline nicht hätten erhalten können. Diese Mittheilung nöthigt mich, im Folgenden einige in derselben Richtung von mir angestellte Versuche zu veröffentlichen, welche mich im Gegensatz zu Autenrieth und Hinsberg zu den gesuchten Verbindungen führten.

Der Misserfolg der HHrn. Autenrieth und Hinsberg liegt nämlich lediglich in dem von ihnen benutzten Verfahren, bei dem sie das Gemisch gleicher Moleküle Orthodiamin und Mandelsäure einfach trocken auf 100° erhitzten.

Phenyltetrahydroketochinoxalin, $C_6H_5-CH(NH)-CO(NH)-C_6H_4$.

Ich verfuhr für die Darstellung des Condensationsproductes von Ortho-Phenylendiamin und Mandelsäure so, dass ich gleiche Moleküle Ortho-Phenylendiaminchlorhydrat und Mandelsäure in concentrirter wässriger Lösung 16—20 Stunden am Rückflusskühler kochte. Wird diese Lösung nach dem Erkalten mit Sodalösung versetzt, so fällt die gesuchte Verbindung als flockiger Niederschlag aus. Der so erhaltene Körper mit heissem Wasser ausgewaschen, mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und durch Thierkohle entfärbt, bildet fast farblose Blättchen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}ON_2$
C	74.38	75.00 pCt.
H	5.44	5.35 »
N	12.43	12.50 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in heissem Wasser, wenig löslich in Aether. Mit Kalilauge gekocht bleibt sie unverändert. Schmp. 201—202°.

Phenyltetrahydroketotoluchinoxalin, $C_6H_5-CH(NH)-CO(NH)-C_7H_6$.

Benutzt man in dem vorstehenden Versuch statt des salzsauren Phenylendiamins das salzsaure Ortho-Toluylendiamin, so erhält man das

[1]) Diese Berichte Heft 4.

Phenyltetrahydroketotoluchinoxalin in fast farblosen Blättchen, die in heissem Wasser unlöslich, fast unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Benzol sind. Die Verbindung schmilzt bei 200—201°.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2$
C	75.41	75.63 pCt.
H	6.42	5.88 »

Ortho-Phenylendiamin und Phenyl-β-milchsäure.

Gleiche Moleküle der wässrigen Lösung des salzsauren Orthophenylendiamins und Phenyl-β-milchsäure werden am Rückflusskühler 14—16 Stunden erwärmt. Im Kolben bilden sich Zimmtsäurekrystalle; auch tritt Styrolgeruch auf. Das Filtrat wird mit Sodalösung versetzt, worauf ein flockiger Niederschlag ausfällt, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen, auf Porzellan getrocknet und in 96 procent. Alkohol gelöst wird. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich ein schwach gefärbtes krystallinisches Pulver aus, welches durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung farblos erhalten wird. Schmp. 216°.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2$
C	—	75.62 pCt.
H	—	5.88 »
N	12.15	11.76 »

Für diese Verbindung konnte man zunächst vermuthen, dass sie durch folgende Condensation

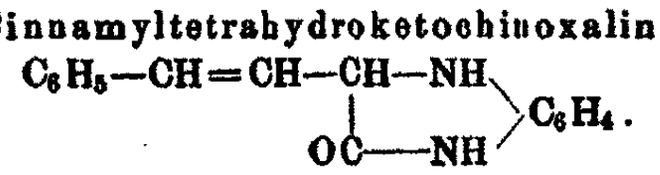
$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.COOH + C_6H_4(NH_2)_2 = 2H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.CO \\ | \quad\quad | \\ NH.C_6H_4.NH \end{matrix}$$

zu Stande gekommen sei. Da sich aber hierbei ein 7gliedriger Ring bilden müsste, so ist es wohl wahrscheinlicher, dass die Verbindung sich nach folgendem Schema: $C_6H_5—CH_2—\begin{matrix} CH \\ | \\ NH \end{matrix}\!\!\!

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}ON_2$
C	75.85	76.19 pCt.
H	6.79	6.35 »
N	11.63	11.11 »

Die Verbindung ist in heissem Alkohol schwer löslich, unlöslich in Wasser und Aether, und bleibt beim Kochen mit Kalilauge oder alkoholischem Kali unverändert. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 240°.

Cinnamyltetrahydroketochinoxalin,

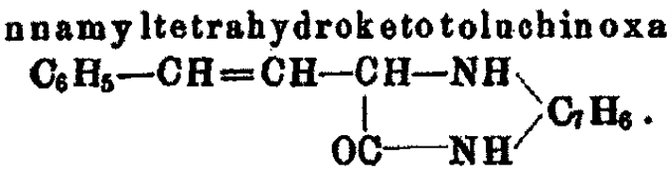


Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine wässrige Lösung gleicher Moleküle salzsauren Phenylendiamins und Phenyl-α-oxycrotonsäure in zugeschmolzenem Rohr auf 130—140° erhitzt. Nach 14stündigem Erhitzen ist die Phenyloxycrotonsäure verschwunden, während im Rohr ein dickes und schweres Oel unter dem Wasser sich befindet. Durch Decantiren wurde das Oel von der wässrigen Lösung getrennt. Der Luft ausgesetzt, erhärtete es nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche in heissem Alkohol und heissem Wasser löslich war. Die im Rohr enthaltene wässrige Schicht enthält noch etwas derselben Substanz, die auf Zusatz von Ammoniak oder Sodalösung als flockiger Niederschlag fällt. Beide bilden nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol und Entfärbung durch Thierkohle schöne schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 223—224° liefert.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_2$
C	76.53	76.80 pCt.
H	6.01	5.40 »
N	11.42	11.20 »

Die Verbindung ist in siedendem Wasser und in Kalilauge unlöslich, löslich in heissem Alkohol.

Cinnamyltetrahydroketotoluchinoxalin,

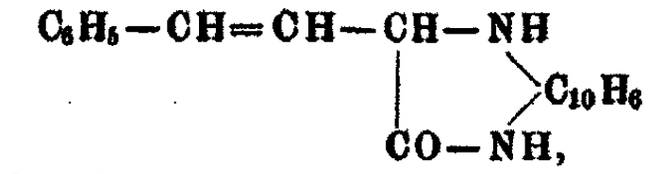


Salzsaures Ortho-Toluylendiamin wirkt ganz ebenso auf Phenyl-α-oxycrotonsäure ein; es giebt die entsprechende Verbindung, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol fast farblose Krystalle bildet, die bei 185—186° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}ON_2$
C	77.11	77.27 pCt.
H	6.18	6.06 »
N	10.69	10.60 »

Ebenso wurde bei Anwendung von *o*-Naphtylendiaminsalz in obiger Reaction:

Cinnamyltetrahydroketonaphtochinoxalin,



erhalten. Schmelzpunkt 174°.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}ON_2$
N	9.31	9.33 pCt.

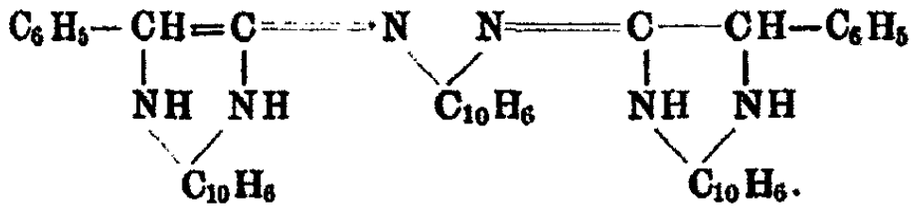
Orthonaphtylendiamin und Mandelsäure.

Verschieden von salzsaurem Phenylendiamin (resp. Toluylendiamin) verhält sich das salzsaure Naphtylendiamin gegen Mandelsäure und Phenyl-β-milchsäure.

Gleiche Moleküle salzsauren *o*-Naphtylendiamins und Mandelsäure lösten sich vollständig in Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Diese Lösung auf dem Wasserbade einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt, schied nach dem Erkalten eine dunkelrothe Verbindung aus, deren Menge sich nach einigen Tagen noch vermehrt. Die Verbindung wird filtrirt, mit heissem Alkohol gewaschen, auf Porzellan getrocknet und aus siedendem Anilin umkrystallisirt. Aus der erkalteten Lösung erhält man mikroskopische schön ziegelrothe Kryställchen, die bei 360° noch nicht schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{46}H_{34}N_6$
C	82.05	82.00	82,38 pCt.
H	4.83	5.05	5.07 »
N	12.72	—	12.53 »

Der Körper ist wohl als ein weiteres Condensationsproduct von *o*-Naphtylendiamin mit Phenyltetrahydroketonaphtochinoxalin von folgender Constitution aufzufassen:



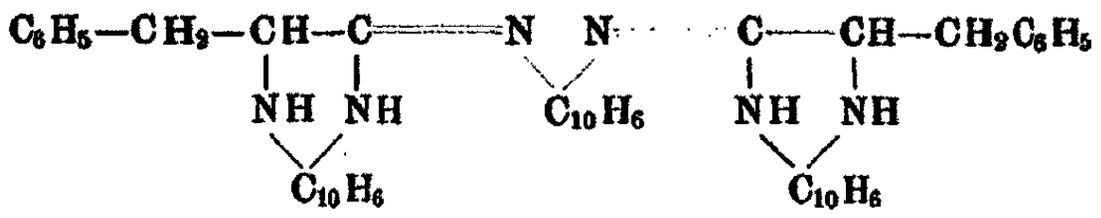
Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in siedendem Alkohol, Benzol und Xylol; löslich in Phenol und siedendem Anilin. Siedender Eisessig löst dieselbe wenig, mit rauchender Salzsäure bildet sie ein pulverförmiges dunkelviolettes Salz.

Orthonaphtylendiamin und Phenyl-β-milchsäure.

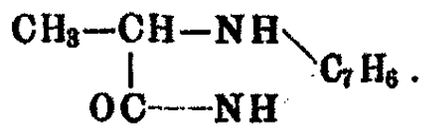
Wie im vorgehenden Falle werden gleiche Moleküle von salzsaurem Naphtylendiamin und Phenylmilchsäure in Alkohol gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. 3—4 Stunden nach dem Erkalten des Kolbeninhalts scheidet sich eine pulverförmige Verbindung aus, welche beim ruhigen Stehen nach einigen Tagen sich vermehrt. Dieselbe wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und in siedendem Anilin gelöst. Nach dem Erkalten derselben scheidet sich eine unter dem Mikroskop deutlich krystallisirte Verbindung von schön ziegelrother Farbe aus, die bei 360° noch nicht schmilzt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{48}H_{38}N_6$
C	82.22	82.52 pCt.
H	5.06	5.44 »
N	12.28	12.03 »

Entsprechend der vorigen Verbindung dürfte sie folgendermaassen constituirt sein:



Methyltetrahydroketotoluchinoxalin,



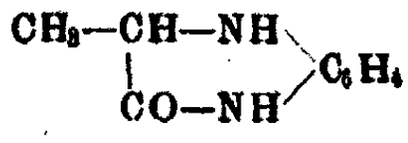
Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine wässrige Lösung von salzsaurem Ortho-Toluylendiamin und Milchsäure im zugeschmolzenen Rohr 16 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Sodalösung gekocht und filtrirt; aus dem Filtrat krystallisirte nach einiger Zeit die Verbindung in gelblichen Blättchen, während auf dem Filter unlösliche harzige Substanzen zurückblieben. Der Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Schmp. 176—177°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}ON_2$
C	68.36	68.18 pCt.
H	7.14	6.81 »
N	15 79	15.90 »

Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether.

Das entsprechende Methyltetrahydroketochinoxalin,



erhielt ich nach einigen missglückten Versuchen in derselben Weise mittelst des *o*-Phenylendiaminchlorhydrats. Schmelzpunkt 177°.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}ON_2$
N	17.06	17.28 pCt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

141. C. Liebermann und A. Hartmann: Ueber die Condensationen der Zimmt- und Allozimmtsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Unsere vor Kurzem mitgetheilte Untersuchung[1]) über die Condensationen, welche die Zimmt- und Allozimmtsäure mit Phenol und Resorcin eingehen, haben wir etwas weiter in der Absicht fortgesetzt, die Ausdehnungsfähigkeit dieser Reaction zu prüfen. Dies sollte namentlich auch in der Richtung geschehen, ob die Zimmtsäuren, ähnlich wie das Styrol in den Versuchen von Krämer und Spilker[2]) auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirbar seien. Es hat sich herausgestellt, dass auch nach dieser Richtung die Zimmtsäuren eine sehr grosse Reactionsfähigkeit besitzen. Leider wurden die Ergebnisse vielfach durch die geringe Krystallisationsfähigkeit der Reactionsproducte erschwert und beeinträchtigt. Wir begnügen uns daher hier vorläufig mit denjenigen Angaben, welche auf die Vervollständigung des Bildes der Reaction Bezug haben.

Die Condensationen der Zimmtsäure mit Phenolen verlaufen übrigens nicht blos, wie in der vorigen Abhandlung, gegensätzlich zu denen der Allozimmtsäure, angegeben wurde bei erhöhter, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man der Reaction nur die genügende Zeit läset. Nach mehreren Monaten gaben Zimmtsäure

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2582.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3169 und 3269.

und Phenol dasselbe Phenylhydrokumarin[1]), welches mit der Allozimmtsäure in wenigen Tagen entsteht.

Oxyphenylhydrokumarin (Phenylhydroumbelliferon), $C_{15}H_{12}O_3$, aus Zimmtsäure und Resorcin verhielt sich gleichfalls wie das entsprechende Product aus der Allozimmtsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
C	75.09	75.00 pCt.
H	5.39	5.00 »

Aus wenig Benzol mehrmals umkrystallisirt schmilzt es bei 135°.

Ein isomeres Oxyphenylhydrokumarin $C_{15}H_{12}O_3$ entsteht, wenn man Allozimmtsäure ebenso mit Brenzkatechin behandelt wie in unserer früheren Abhandlung mit Resorcin und das Product in gleicher Weise isolirt. Die Oxyphenylhydrokumarine sind zwar an sich in Soda löslich, gehen aber aus ätherischer Lösung beim Schütteln mit Sodalösung nur schwer in diese über, und können so von den gleichzeitig vorhandenen Säuren getrennt werden. Das Oxyphenylhydrokumarin ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 133°.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
C	75.43	75.00 pCt.
H	5.30	5.00 »

Ein drittes isomeres Oxphenylhydrokumarin wurde auf unsere Veranlassung von Hrn. Dr. Führer aus Zimmtsäure und Hydrochinon dargestellt. 5 g Zimmtsäure und 5 g Hydrochinon wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und eine Mischung von 2 ccm Eis-

[1]) Dass das so entstehende Phenylhydrokumarin nicht etwa der gleich zusammengesetzte Zimmtsäurephenylester, sondern eine davon ganz verschiedene Verbindung ist, lässt sich sehr schön durch das verschiedene Verhalten beider Verbindungen gegen Brom in Schwefelkohlenstoff nachweisen. Während der Zimmtsäurephenylester dabei mit 1 Mol. Brom fast ohne jede Bromwasserstoffbildung, unter sehr schneller Entfärbung des Broms, Zimmtsäurephenylesterdibromid, eine aus Schwefelkohlenstoff oder Alkohol in schönen bei 127° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung bildet:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7Br_2O_2 . C_6H_5$
Br	41.54	41.67 pCt.

entfärbt das Phenylhydrokumarin unter denselben Bedingungen 1 Mol. Brom nur sehr langsam. und unter sehr starker Bromwasserstoffentwickelung. Dabei entsteht eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung, während in der Mutterlauge viel unkrystallisirbare harzige Substanz verbleibt. Die Krystalle schmelzen bei 117° und sind Monobromphenylhydrokumarin.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}BrO_2$
C	58.71	59.41 pCt.
H	4.17	3.63 «
Br	26.74	26.40 «

essig und 7 ccm conc. Schwefelsäure zugefügt; dann wurde 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, im Uebrigen für die Trennung und Reindarstellung wie früher verfahren. Das indifferente Product krystallisirte aus Benzol in hübschen Nadeln, die bei 133° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$
C	75.03	75.00 pCt.
H	5.47	5.00 »

Die Substanz ist auch in heissem Wasser schwer löslich, mit Eisenchlorid gab ihre wässrige Lösung keine Reaction auf Hydrochinon; in verdünnten Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe.

Etwa gleichzeitig entstandene Condensationssäuren konnten bei den Condensationen mit den Dioxybenzolen wegen der Schwierigkeit ihrer Trennung von der Zimmtsäure bisher nicht rein gewonnen werden.

Xylylphenylpropionsäure, $C_6H_5-CH-CH_2-CO_2H$ / $C_6H_3(CH_3)_2$.

Zu dieser Verbindung condensiren sich Xylol und Zimmtsäure, wie Dr. **Führer** für uns feststellte, ganz nach demselben Schema, wie Xylol und Styrol in den oben erwähnten Versuchen von **Krämer** und **Spilker**.

Zu 5 g Zimmtsäure, die in 100 g Metaxylol gelöst waren, wurden langsam 5 g Schwefelsäure zugetropft, wobei sich jeder Tropfen Schwefelsäure mit einem gelblichen Niederschlag umhüllte. Hierauf wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad schwach erhitzt und dann das Xylol im Dampfstrom abgetrieben. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen und letzterer Lösung die Säure durch Schütteln mit Ammoniumcarbonatlösung entzogen. Aus letzterer wurde nun die Condensationssäure frei gemacht und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers blieb sie als ein zähes Harz zurück, das erst nach tagelangem Trocknen bei 90° zu einer beim Erkalten kolophoniumharten Masse wurde. Sie löst sich beim Erwärmen schon in sehr kleinen Mengen Benzol auf, krystallinisch konnte sie aber auch so nicht erhalten werden.

Die Analyse der sehr schwer verbrennlichen Substanz ergab:

	Gefunden			Ber. für $C_{17}H_{18}O_2$
	I.	II.	III.	
C	79.92	80.02	79.73	80.31 pCt.
H	6.79	6.72	6.71	7.08 »

Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt Chlorcalcium das Kalksalz in amorphen weissen Flocken aus, die sich bei 120° zu einem weissen zerreiblichen Pulver trocknen lassen.

	Gefunden		Ber. für $(C_{17}H_{17}O_2)_2Ca$
	I.	II.	
Ca	7.79	7.53	7.38 pCt.

Allozimmtsäure giebt die nämliche Säure, aber aus der tagelang ausgetrockneten Säure liess sich beim Wiederauflösen in wenig Benzol eine kleine Menge einer zweiten Säure isoliren, welche durch Lösen in Alkohol und nachträglichen Wasserzusatz leicht gereinigt werden kann. Sie fällt dabei zuerst als Milch, die sich aber bei einigem Stehen unter Abscheidung hübscher weisser Nadeln klärt, welche gegen 220° schmelzen. In Soda gelöst reducirt sie Kaliumpermanganat nicht.

Die Zimmtsäuren condensiren sich nicht allein mit Xylol, sondern auch mit anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, speciell auch mit Benzol, welches letztere sich nach Krämer und Spilker's Versuchen mit Styrol nicht mehr condensirt. Man erreicht das Ziel am besten, wenn man von der Allozimmtsäure ausgeht, da die mit der Zimmtsäure erhaltenen Producte sehr harzig und schwierig zu reinigen sind.

Diphenylpropionsäure, $C_6H_5 . CH . CH_2 . CO_2H$ / C_6H_5.

4 g Allozimmtsäure wurden in 80 g Benzol gelöst und 4 g concentrirte Schwefelsäure sehr langsam hinzugegeben; hierauf wurde 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgehobene Benzol enthielt nun eine Säure, welche schon beim Abdestilliren des Benzols krystallisirte. Ausbeute 4 g. Die Verbindung wurde zunächst mit wässriger Sodalösung behandelt, wobei eine trübe Lösung entstand, die mit Aether sorgfältig ausgeschüttelt wurde. Die wieder freigemachte Säure wurde dann in Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder gefällt. Sie fällt dabei in hübschen milchweissen Nädelchen. Nochmals durch Alkohol in derselben Weise oder durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn unter eventueller Beseitigung eines ersten noch etwas harzigen Anschusses gereinigt, schmilzt sie nicht ganz scharf bei 145°. Die Substanz enthält weder Zimmt- noch Allozimmtsäure mehr, da ihre Lösung in Soda Kaliumpermanganat nicht reducirte. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$
C	78.92	79.58	79.64 pCt.
H	6.52	6.31	6.19 »

Das Kalksalz ist in Wasser löslich und krystallisirt beim Eindampfen in feinen Nadeln:

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ca$
Ca	8.52	8.14 pCt.

Die Säure entsteht daher nach dem Schema:

$$C_6H_5-CH=CH-CO_2H + C_6H_6 = C_6H_5-CH(C_6H_5)-CH_2-CO_2H$$

Von den bisher bekannten, abweichend constituirten Diphenylpropionsäuren ist diese Säure verschieden.

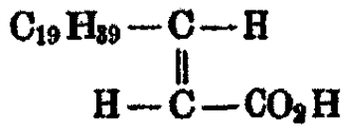
In der Schwefelsäureschicht befand sich noch eine weitere, harzige und daher noch nicht näher untersuchte Substanz.

Organisches Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

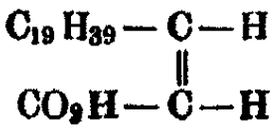
142. A. Holt: Zur Stereochemie der Erukasäure und Brassidinsäure (II.)

(Eing. am 17. März.)

In Uebereinstimmung mit der Theorie von J. Wislicenus haben die Versuche von Haussknecht[1]) und mir[2]) den leichten Uebergang der Dihalogenadditionsproducte der Erukasäure in Behenolsäure bei der Einwirkung von alkoholischem Kali dargethan, und dadurch eine weitere Stütze für die Anschauung geliefert, dass der Erukasäure und Brassidinsäure folgende Raumformeln zukommen:



Erukasäure.



Brassidinsäure.

Ist diese Formulirung richtig, so sollte man von der Behenolsäure[3]) aus durch Umwandlung der dreifachen Bindung mittels Addition in die zweifache zur Brassidinsäure und deren Derivaten (nicht zur Erukasäure und deren Substitutionsproducten) gelangen. Diese Schlussfolgerung bestätigen die folgenden, durch Addition von Wasserstoff und Bromwasserstoffsäure an Behenolsäure erhaltenen Resultate.

Verhalten der Behenolsäure gegen nascirenden Wasserstoff.

Natriumamalgam wirkt auch bei achtstündigem Kochen auf eine absolut alkoholische Lösung der Behenolsäure nicht ein, ebenso wenig Natrium in siedender absolut alkoholischer Lösung. Man erhält lediglich unveränderte Behenolsäure in einer Ausbeute von 90 bis 95 pCt. zurück. Analysirt wurde die mit Natrium behandelte Probe.

[1]) Haussknecht, Ann. Chem. Pharm. 143, 40.
[2]) Diese Berichte XXIV, 4128.
[3]) Vergl. Friedrichs, Ann. Chem. Pharm. 219, 322 u. 370 (Tetrolsäure.)

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}O_2$
C	78.45	78.57 pCt.
H	12.12	11.90 »

Dagegen wirkt Zinkstaub (oder Zinkfeile) und Eisessig unter Zusatz weniger Tropfen starker Salzsäure schon nach zweistündigem Kochen reduzirend ein. Das Reactionsproduct erwies sich als reine Brassidinsäure vom Schmelzpunkt 59°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$
C	77.06	78.10 pCt.
H	12.72	12.42 »

Dass diese Verbindung wirklich nichts Anderes ist als Brassidinsäure, ergiebt sich ausserdem aus ihrem Verhalten zu Brom, von dem die in Chloroform gelöste Verbindung glatt ein Molekül unter Bildung des bekannten Dibromids (Schmelzpunkt 54°) addirt.

I. Titer der Bromlösung 0.187 g Br. per ccm Chloroform. 3.24 g Säure erforderten 8.1 ccm entsprechend 1.52 g Br.; berechneter Verbrauch: 1.53 g Br.

II. Titer der Bromlösung 0.243 g Br. per ccm Chloroform. 4.51 g Säure erforderten 8.7 ccm entsprechend 2.11 g Br.; berechneter Verbrauch: 2.13 Br.

Um aus der Bildung von Brassidinsäure einen sicheren Schluss ziehen zu können, war es erforderlich, nachzuweisen, dass unter den Bedingungen dieser Reaction Erukasäure sich nicht etwa zu Brassidinsäure umlagert. Bei der Einwirkung von Zink und Eisessig blieb Erukasäure sowohl wie Brassidinsäure vollständig unverändert: es trat weder weitergehende Reduction noch Umlagerung ein. Man ist daher berechtigt, die Entstehung der Brassidinsäure aus Behenolsäure als einen einfachen Reductionsprozess anzusehen.

Verhalten der Behenolsäure gegen Halogenwasserstoffsäure.

Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure bleibt auch bei 14tägigem Stehen mit Behenolsäure ohne Einwirkung auf dieselbe. Wird diese Mischung dagegen auf 100° erhitzt, so kann schon nach zwei Stunden reichlich Monobrombrassidinsäure isolirt werden. Die Ausbeuten steigen mit der Dauer des Erhitzens; nach achtstündiger Einwirkung wurden 80 pCt. des Ausgangsmaterials an Monobrombrassidinsäure erhalten. Als solche giebt sich die entstandene Säure durch den Schmelzpunkt 34°, sowie durch den Uebergang in Brassidinsäure bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol[1]) zu erkennen.

	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{41}BrO_2$
Br	18.33	18.99	19.17 pCt.

[1]) Diese Berichte XXIV, 4127.

Die glatte Anlagerung von Salzsäure an die Behenolsäure ist mir bisher noch nicht gelungen, da stets beim Erhitzen von Behenolsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure secundäre Reactionen zu verlaufen scheinen. Neben öligen Körpern konnte in mässiger Ausbeute nur eine Monooxysäure $C_{22}H_{41}(OH)O_2$ vom Schmelzpunkt 80° isolirt werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{41}(OH)O_2$
C	73.66	74.58 pCt.
H	11.91	11.87 »

Das Silbersalz derselben, erhalten durch Fällen der alkoholischen, schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat, stellt ein schweres, weisses, lichtbeständiges Krystallpulver dar.

	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{41}O_3Ag$
Ag	23.38	23.56	23.42 pCt.

Ob die Säure als Oxybrassidinsäure oder Oxyerukasäure zu betrachten ist, lässt sich vor der Hand nicht feststellen.

Auch das Bromadditionsproduct der Behenolsäure mit 1 Mol. Brom erweist sich als Derivat der Brassidinsäure, wenn man es der Reduction unterwirft.

Behenolsäurebibromid (Bibrombrassidinsäure) $C_{27}H_{40}Br_2O_2$ wird in siedender, absolut alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam in Behenolsäure übergeführt[1]), Schmp. 58°. Letztere wurde daran

[1]) Das vor Kurzem (diese Berichte XXIV, 4116) von mir beschriebene Behenolsäuredijodid verhält sich ganz ebenso. Kocht man seine alkoholische Lösung einige Stunden mit 2procentigem Natriumamalgam, so geht es vollständig in Behenolsäure über. Der Verlauf der Reaction ist übrigens sehr charakteristisch. Nach einigem Kochen färbt sich nämlich die Lösung braun von freiem Jod, wie durch Stärkepapier leicht nachzuweisen; später wird die Lösung wieder farblos. Es findet also, offenbar im Zusammenhang mit dem stereochemischen Bau $\begin{matrix} J-C-C_{19}H_{39} \\ \| \\ J-C-CO_2H \end{matrix}$ der Verbindung, zuerst eine Jodabspaltung statt. Die so erhaltene Behenolsäure wurde durch ihre Eigenschaften (Schmp. 58°, Ueberführung in ihr Tetrabromid, sowie in ihr Dijodid durch Zusammenschmelzen mit 1 Mol. Jod im Wasserbade) sowie durch die Analyse identificirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}O_2$
C	78.45	78.57 pCt.
H	12.12	11.90 »

In derselben Weise geht auch das Stearolsäuredijodid, wie ich gemeinsam mit Herrn Stud. Luchmann constatirt habe, mit Natriumamalgam in Stearolsäure über.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{32}O_2$
C	76.83	77.14 pCt.
H	11.60	11.43 »

Liebermann.

erkannt, dass sie Brom in Chloroform nicht entfärbt und mit überschüssigem, flüssigen Brom sich zum Tetrabromid vom Schmelzpunkt 83° vereinigt.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}O_2Br_4$
Br	48.45	48.78 pCt.

Ausbeute 88 pCt. der Theorie.

Auch Behenolsäuretetrabromid $C_{22}H_{40}O_2Br_4$ geht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf seine siedende alkoholische Lösung in Behenolsäure (Schmp. 58°) über.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}O_2$
C	78.34	78.57 pCt.
H	12.03	11.91 »

Ein weiteres Reactionsproduct konnte nicht isolirt werden, namentlich wurde, im Gegensatz zur Beobachtung von Hausknecht (loc. cit.) keine Erukasäure gefunden, welche nach ihm das Hauptproduct der Resubstitution von Behenolsäuretetrabromid durch Wasserstoff bilden soll.

Zum Schluss füge ich noch einige beiläufige Beobachtungen über die Behenolsäure und ihre Bromderivate an.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Behenolsäure hat v. Grossmann[1]) ein Verfahren vorgeschlagen, welches sich ohne Anwendung von zugeschmolzenen Röhren ausführen lässt. Ich habe dasselbe mit Vortheil dahin modificirt, dass Erukasäurebibromid im Glaskolben nach Zugabe der doppelten Menge festen Aetzkalis mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht 96procentigen Alkohols etwa 9 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Auch bei Anwendung grösserer Mengen Bibromid (150 g) ist die Reaction alsdann beendet. Die Ausbeuten sind gut und betragen im Mittel 83 pCt. der Theorie.

Der von mir durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Behenolsäure dargestellte Behenolsäuremethylester $C_{22}H_{39}O_2CH_3$ krystallisirt in langen derben Nadeln vom Schmelzpunkt 22°.

	Gefunden[2])	Ber. für $C_{23}H_{42}O_2$
C	78.30	78.86 pCt.
H	12.00	12.00 »

---

[1]) v. Grossmann, Inauguraldissertation Leipzig 1890.

Ich habe stets gefunden, dass entgegen v. Grossmann's Angaben die Ausbeuten an Behenolsäure nach der Methode von Hausknecht recht gute waren und durchschnittlich 90 pCt. der Theorie betrugen.

[2]) Bezüglich der Analysen der Substanzen aus dieser Säuregruppe möchte ich hervorheben, dass scharfe Analysenzahlen nur nach sehr andauerndem Trocknen der Substanzen erhalten werden. Letzteres gelingt am besten durch etwa vier- bis sechstägiges Stehenlassen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuumexsiccator.

Behenolsäurebibromid $C_{22}H_{40}O_2Br_2$ Schmelzpunkt 46° und Behenolsäuretetrabromid $C_{22}H_{40}O_2Br_4$ Schmelzpunkt 83° sind schon von Hausknecht dargestellt. Der Behenolsäuretetrabromidmethylester ist eine wachsartige Masse von geringem Krystallisationsvermögen. Schmelzpunkt 29°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{42}O_2Br_4$
Br	47.23	47.76 pCt.

Organisches Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Berlin.

143. Carl Hell und Robert Poliakoff: Ueber die Einwirkung des α- und β-Naphtylamins auf Monobrombernsteinsäureäthylester.

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

Um die Einwirkung der aromatischen Aminbasen auf Monobrombernsteinsäureäthylester noch näher zu charakterisiren, haben wir auch noch das Verhalten desselben gegen α- und β-Naphtylamin und Phenylhydrazin untersucht und bei allen diesen Basen entsprechend der Einwirkung des Anilins je nach der Art der Versuchsbedingungen verschiedene Producte erhalten.

Bringt man 1 Mol. reinen Monobrombernsteinsäureester mit etwas mehr als der auf 2 Mol. berechneten Menge α-Naphtylamin zusammen, so löst sich das letztere schon in der Kälte nach kurzer Zeit beim Umschütteln vollständig in dem flüssigen Ester auf und beim Erhitzen auf dem Wasserbade scheidet sich nach einigen Minuten eine reichliche braune Krystallmasse aus, die nach dem Waschen mit Aether auf dem Filter leicht als bromwasserstoffsaures α-Naphtylamin zu erkennen ist, dem noch ein grünlichgraues Pulver beigemengt ist, das sich in dem Maasse vermehrt; je mehr Naphtylamin zugegen ist und je länger die Einwirkung dauert.

Das ätherische Filtrat wird nach dem Verdunsten des Aethers, um es von überschüssigem Naphtylamin zu befreien, gut mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, das zurückbleibende dunkelbraune Oel stehen gelassen bis es erstarrt, wonach es nach dem Anreiben mit Alkohol eine reichliche graue Krystallmasse hinterlässt. Dieses Product wird aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so ohne Schwierigkeit rein in Form schöner sternförmig gruppirter Krystallnadeln vom constanten Schmelzpunkt 150° erhalten. Die damit ausgeführten

Elementaranalysen stimmten auf die Formel des α-Mononaphtylamidobernsteinsäurediäthylesters,

$$C_{18}H_{21}NO_4 = C_{10}H_7NHHC\begin{matrix}.COOC_2H_5\\ |\\ H_2C.COOC_2H_5\end{matrix}$$

I. 0.2444 g Substanz gaben 0.612 g Kohlensäure und 0.1525 g Wasser.
II. 0.2502 g Substanz gaben 0.6278 g Kohlensäure und 0.1531 g Wasser.
III. 0.3428 g Substanz gaben 36.8 ccm Stickstoff bei 19° C. und 730.5 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	
C_{18}	216	68.57	68.28	68.42	—	pCt.
H_{21}	21	6.66	6.87	6.78	—	»
N	14	4.44	—	—	4.81	»
O_4	64	—	—	—	—	»
	315					

Der α-Mononaphtylamidobernsteinsäureäthylester krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen grau bis röthlich gefärbten Krystallnädelchen vom Schmp. 150°. Er ist löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether, Petroläther, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser. Beim längeren Kochen mit heissem Eisessig erleidet er eine Veränderung, wahrscheinlich durch Bildung eines Acetylderivats. Er löst sich in concentrirten Säuren auf, wird aber durch Wasser wieder daraus gefällt, besitzt somit nur schwach basische Eigenschaften.

Beim Erhitzen desselben mit α-Naphtylamin auf 130—150° wird er leicht in das α-Naphtylamidobernsteinsäuredinaphtylamid verwandelt, dem gewöhnlich noch eine grüngefärbte Substanz beigemengt ist, auf welche wir noch zu sprechen kommen.

Erwärmt man den α-Mononaphtylamidobernsteinsäureester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali längere Zeit, so constatirt man eine weitergehende Zersetzung und Abspaltung von Naphtylamin. Nach dem Versetzen des verseiften Productes mit Salzsäure scheidet sich Fumarsäure ab und das Filtrat nimmt beim Stehen in Folge des darin enthaltenen salzsauren Naphtylamins allmählich eine tief violette Färbung an.

Die freie α-Naphtylamidobernsteinsäure (Naphtylasparaginsäure) kann jedoch gewonnen werden, wenn der Ester vorsichtig und nur kurze Zeit mit einer genau berechneten Menge von alkoholischem Kali auf 45—50° C. erwärmt wird. Nach wenigen Minuten scheidet sich am Boden des Gefässes das Kaliumsalz der α-Naphtylamidosäure als bräunlich gefärbtes voluminöses Krystallpulver ab, das man, um weitere Zersetzung zu vermeiden, rasch abfiltrirt, in wenig Wasser auflöst und die Lösung wieder mit Alkohol

fällt, wodurch das Salz, namentlich wenn man das Lösen und Ausfällen mehrmals wiederholt, rein erhalten werden kann.

Die Analyse dieses Salzes lieferte folgendes Resultat:

1.159 g Substanz gaben 0.346 g schwefelsaures Kalium, entsprechend 23.28 pCt. Kalium, statt der aus der Formel $C_{14}H_{11}NO_4K_2$ berechneten 23.31 pCt. Kalium.

Aus der verdünnten wässerigen Lösung des so erhaltenen Kalisalzes kann durch Zersetzen mit einer stärkeren Mineralsäure die freie α-Mononaphtylamidobernsteinsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten werden.

Die mit der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführte Elementaranalyse gab Werthe, die der Formel der

α-Mononaphtylamidobernsteinsäure,

$$C_{14}H_{13}NO_4 = C_{10}H_7NHCH\begin{matrix}.COOH\\ |\\ CH_2.COOH\end{matrix}$$

entsprechen.

I. 0.356 g Substanz gaben 0.849 g Kohlensäure und 0.185 g Wasser.
II. 0.2496 g Substanz gaben 12.8 ccm Stickstoff bei 26° C. und 759 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{14}	168	64.86	65.10	—	pCt.
H_{13}	13	5.40	5.33	—	»
N	14	5.75	—	5.60	»
O_4	64	—	—	—	»
	259				

Die freie Säure ist ein weisses krystallinisches Pulver, das bei 210° unter Zersetzung schmilzt, in Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser und Benzol schwer löslich ist. Beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure findet eine nachweisbare Wärmeentwicklung statt.

Wie das Kaliumsalz lässt sich auch das Natriumsalz, $C_{14}H_{11}NO_4Na_2$, durch vorsichtiges Verseifen mit alkoholischem Natron darstellen.

Die Analyse dieses Salzes lieferte:

0.507 g schwefelsaures Natron entsprechend 15.12 pCt. Natrium, anstatt der berechneten 15.18 pCt. Natrium.

Durch doppelte Umsetzung der Alkalisalze mit Chlorbaryum konnte auch das Baryumsalz, $C_{14}H_{11}NO_4Ba$, als weisser pulveriger Niederschlag gefällt werden.

0.295 g Substanz gaben 0.175 g schwefelsauren Baryt, entsprechend 34.84 pCt. Baryum, anstatt der berechneten 34.77 pCt. Baryum.

Das in derselben Weise mit Chlorcalcium dargestellte Calciumsalz, $C_{14}H_{11}NN_4Ca$, bildet ein weisses krystallinisches Pulver.

0.6239 g Substanz gaben 0.118 g Calciumoxyd, entsprechend 13.50 pCt. Calcium, anstatt der berechneten 13.53 pCt. Calcium.

Wie oben erwähnt, wird bei der zur Bildung von Naphtylamidobernsteinsäure angewandten Temperatur und gleichzeitigem geringem Ueberschuss an Naphtylamin die Bildung eines grünen Körpers beobachtet. In noch reichlicherer Menge wird dieses grüne Product erhalten, wenn man die Temperatur erhöht und einen grösseren Ueberschuss von α-Naphtylamin verwendet. Wird 1 Mol. des Esters mit 4 Mol. α-Naphtylamin ca. 3—5 Stunden in einem Oelbade auf 140—150° erhitzt, so löst sich das reine Naphtylamin nach einigen Minuten im Ester auf und bald stellte das Reactionsgemisch einen braunen Kuchen dar, aus welchem dreierlei verschiedene Producte isolirt werden konnten. Nach wiederholtem Auswaschen mit Aether blieb auf dem Filter eine grüne Masse zurück, die zuerst solange mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen wurde, bis kein bromwasserstoffsaures Naphtylamin als Beimengung nachweisbar war, dann mit kaltem Alkohol behandelt wurde, wobei ein Theil des Niederschlags sich löste und beim Verdunsten und wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in schönen, silberglänzenden, langen Nadeln, oder wenn man Eisessig als Lösungsmittel anwendet, in silberglänzenden Blättchen, welche gegen 276—277° unter lebhafter Zersetzung und Violettfärbung schmelzen, erhalten werden konnte. Nach den ausgeführten Elementaranalysen ist der Körper nach $C_{34}H_{27}N_3O_2$ zusammengesetzt und als α-Mononaphtylamidobernsteinsäuredinaphtylamid von der Formel

$$C_{10}H_7NHHC.COHNC_{10}H_7$$
$$|$$
$$H_2C.COHNC_{10}H_7$$

zu betrachten.

I. 0.1508 g Substanz gaben 0.4335 g Kohlensäure und 0.1035 g Wasser.
II. 0.2142 g Substanz gaben 0.6180 g Kohlensäure und 0.1088 g Wasser.
III. 0.2082 g Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 11.5° C. und 734 mm Druck.

	Theorie		Gefunden I.	II.	III.	
C_{34}	408	78.19	78.37	78.80	—	pCt.
H_{27}	27	5.30	5.95	5.63	—	»
N_3	42	8.23	—	—	8.87	»
O_2	32	7.28	—	—	—	»

Ein anderer Theil des Reactionsproductes bleibt bei der Behandlung mit kaltem Alkohol als grün gefärbte Masse zurück.

Durch Auflösen in siedendem absolutem Alkohol lässt sich dieselbe im reinen Zustande erhalten, verliert jedoch trotz mehrmaligen Umkrystallisirens ihre grüne Farbe nicht. Sie erscheint dann als grünes, mikrokrystallinisches Pulver, das gegen 223° unter Gasentwicklung und Violetfärbung schmilzt; dieser Körper ist nach der Analyse das Analogon des schon beschriebenen gelb gefärbten Anilidosuccinphenylaminsäureesters, nämlich der α-Mononaphtylamidosuccinnaphtylaminsäureester von der Formel

$$C_{10}H_7NHHC.COOC_2H_5$$
$$|$$
$$H_2C.COHNC_{10}H_7$$

Analyse:

I. 0.2255 g Substanz gaben 0.5995 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.
II. 0.2518 g Substanz gaben 16.8 ccm Stickstoff bei 21° C. und 755 mm Druck.

	Theorie		Gefunden I.	II.	
C_{26}	312	72.22	72.55	—	pCt.
H_{24}	24	5.78	5.81	—	»
N_2	28	6.71	—	7.50	»
O_3	48	15.29	—	—	»
	432				

Die analytischen Resultate werden weiter bestätigt durch sein Verhalten, beim Erhitzen mit einem weiteren Molekül α-Naphtylamin leicht in Naphtylamidobernsteinsäuredinaphtylamid überzugehen.

Das ätherische Filtrat wurde verdunstet, die zurückgebliebene, zähe, dunkelbraune Flüssigkeit so lange stehen gelassen, bis sie fast ganz erstarrte; nach dem Waschen mit kaltem, salzsäurehaltigem Wasser und Zusatz von Alkohol scheidet sich die bekannte graue Krystallmasse ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, den schon oben erwähnten α-Mononaphtylamidobernsteinsäureester vom Schmp. 150° darstellt.

Einwirkung des β-Naphtylamins auf Monobrombernsteinsäureäthylester.

In ganz analoger Weise wurde durch Erwärmen von 1 Mol. Monobrombernsteinsäureester mit 2 Mol. reinem, durch Sublimation oder Umkrystallisiren gereinigtem β-Naphtylamin auf dem Wasserbade der α-Mononaphtylamidobernsteinsäurediäthylester erhalten, der sich von dem α-Säureester schon wesentlich dadurch unterscheidet, dass nach dem Entfernen des bromwasserstoffsauren und freien β-Naphtylamins durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser ein dunkelbraunes Oel zurückbleibt, das auch nach längerem Stehen nicht

fest wird und beim Fractioniren im Vacuum bei 18—20 mm Druck unter theilweiser Zersetzung bei 108° farblos übergeht, sich aber an der Luft bald bräunt. Dieser Ester besitzt bei 19° ein specifisches Gewicht von 1.032 g gegen Wasser von gleicher Temperatur. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; besitzt einen stechenden aromatischen Geruch.

Analyse:

I. 0.1804 g Substanz gaben 0.457 g Kohlensäure und 0.1062 g Wasser.
II. 0.336 g Substanz gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 750 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{18}	216	68.57	69.06	—	pCt.
H_{21}	21	6.66	6.56	—	»
N	14	4.44	—	5.05	»
O_4	64	—	—	—	»

Beim vorsichtigen Verseifen mit alkoholischem Natron und Zersetzen mit einer verdünnten Mineralsäure wird die freie β-Naphtylamidobernsteinsäure erhalten, welche sich von der α-Säure durch ihre viel grössere Unbeständigkeit auszeichnet, die sich durch die Bräunung an der Luft besonders bei Gegenwart starker Alkalien oder Säuren zu erkennen giebt. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 189°.

Analyse:

I. 0.1197 g Substanz gaben 0.2885 g Kohlensäure und 0.0568 g Wasser.
II. 0.603 g Substanz gaben 32 ccm Stickstoff bei 10.5° C. und 739 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{14}	168	64.86	64.66	—	pCt.
H_{13}	13	5.40	5.35	—	»
N	14	5.75	—	6.01	»
O_4	64	23.99	—	—	»
	259				

Von den Salzen wurde zuerst durch schon oben erwähntes vorsichtiges Verseifen das Natronsalz erhalten.

0.830 g desselben gaben 0.387 g Natriumsulfat, entsprechend 15.10 pCt. Natrium, berechnet für $C_{14}H_{11}NO_4Na_2$ 15.18 pCt. Natrium.

Der durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum erhaltene weisse Niederschlag des Baryumsalzes vom Gewicht

0.3925 g gaben 0.457 g schwefelsauren Baryt, entsprechend 34.81 pCt. Baryum, statt der berechneten 34.77 pCt. Baryum.

0.244 g auf dieselbe Weise durch Chlorcalcium dargestelltes Calciumsalz gaben 0.244 g Calciumoxyd, entsprechend 13.44 pCt. Calcium, statt 13.58 pCt. Calcium.

Bei weiterer Einwirkung von β-Naphtylamin auf den Naphtylamidobernsteinsäureester bezw. bei der Einwirkung von überschüssigem β-Naphtylamin auf den Brombernsteinsäureester werden, wie beim α-Naphtylamin, noch weitere Producte gebildet; die Reaction geht jedoch in diesem Falle erst bei höherer Temperatur von statten und musste das Oelbad auf einer Temperatur von 170—180° C. gehalten werden. Der nach 5—6stündiger Einwirkung entstandenen gelben Reactionsmasse liess sich bei analoger, wie oben beim α-Naphtylamin angegebener Behandlung ein gelbes Nebenproduct durch Alkohol entziehen, welches durch Umkrystallisiren aus demselben in Form eines gelben mikrokrystallinischen, gegen 215° unter heftiger Gasentwicklung und Bräunung schmelzenden Pulvers erhalten werden konnte. Dasselbe erwies sich nach der Analyse als β-Mononaphtylamidosuccinnaphtylaminsäureester von dem α-Naphtylaminsäureester schon durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und gelbes Aussehen scharf zu unterscheiden.

Analyse:

I. 0.3575 g Substanz gaben 0.9444 g Kohlensäure und 0.1995 g Wasser.
II. 0.380 g Substanz gaben 22.4 ccm Stickstoff bei 17° C. und 760 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{28}	312	72.22	72.04	—	pCt.
H_{24}	24	5.78	6.20	—	»
N_2	28	6.71	—	6.80	»

Der beim Behandeln mit Alkohol zurückbleibende, weil darin unlösliche Theil der Reactionsmasse konnte nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten werden. Er stellte dann goldglänzende Blättchen vor, welche bei 250° unter Zersetzung schmolzen und bei der Analyse die Zusammensetzung des β-Naphtylamidobernsteinsäuredinaphtylamids ergaben.

I. 0.1558 g Substanz gaben 0.4432 g Kohlensäure und 0.0804 g Wasser.
II. 0.197 g Substanz gaben 0.5672 g Kohlensäure und 0.090 g Wasser. 0.2568 g Substanz gaben 18.2 ccm Stickstoff bei 10° C. und 724 mm Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	
C_{34}	408	78.19	78.36	78.7	—	pCt.
H_{27}	27	5.30	5.60	5.08	—	»
N_3	42	8.23	—	—	8.10	»
O_2	32	7.28	—	—	—	»

Auch dieser Körper ist durch Aussehen, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften charakteristisch von dem analogen α-Naphtylamid zu unterscheiden.

Aus der ätherischen Lösung lässt sich stets durch sorgfältiges Fractioniren im Vacuum noch eine kleine Menge des schon oben beschriebenen β-Naphtylamidobernsteinsäurediäthylesters gewinnen.

Ueber die bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Monobrombernsteinsäureester entstehenden Producte werden wir in einer demnächst erscheinenden Mittheilung berichten.

Stuttgart, im Februar 1892.

Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

---

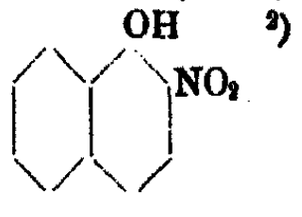
144. E. Grandmougin und O. Michel: Ueber homonucleare Amidonaphtole und verwandte Derivate.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

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

Die in letzter Zeit erschienenen Abhandlungen[1]) über einen Gegenstand, den wir schon seit geraumer Zeit bearbeitet haben, veranlasst uns, kurz über einige Versuche zu berichten, die wir mit den Amidonaphtolen und mit diesen in Verbindung stehenden Derivaten ausgeführt haben.

1, 2-Nitronaphtol,



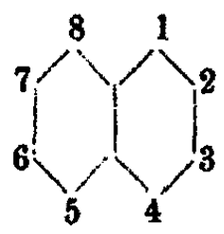
[2])

Da dasselbe durch Kochen des Acet- oder Benzoylderivats des 1, 2- oder o-Nitro-α-naphtylamins[3]) mit Kali nicht leicht zugänglich, andererseits wir bei der Oxydation des 1, 2-Nitrosonaphtols (β-Nitroso-

---

[1]) P. Heermann: Ueber Nitroderivate des α-Naphtoläthyläthers. Journ. für prakt. Chem. 44, 238. P. Seidel, diese Berichte XXV, 423.

[2]) In Folgendem wird folgendes Schema des Naphtalins zur Anwendung kommen:



[3]) Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 256, Worms, iese Berichte XV, 1815.

α-naphtol) mit Ferricyankalium[1]) keine guten Resultate erzielten, versuchten wir die Oxydation mit Salpetersäure in derselben Weise wie Stenhouse und Groves[2]) das 2, 1-Nitrosonaphtol (α-nitroso-β-naphtol) zum entsprechenden Nitronaphtol oxydirt hatten.

Man schlämmt 5 g fein vertheiltes Nitrosonaphtol (erhalten durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Säure) in 60 ccm Wasser auf und fügt unter beständigem Umrühren 45 ccm Salpetersäure (spec Gewicht 1.3) hinzu und lässt dann 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es entweicht salpetrige Säure und der Niederschlag verändert sich. Man verdünnt nun, filtrirt und destillirt mit Wasserdampf, das flüchtige 1, 2-Nitronaphtol[3]) geht über und ist sofort rein, Schmelzpunkt 128°. Ausbeute: 3 g.

Im Kolben bleibt als Rückstand durch weitergegangene Oxydation gebildetes 1, 2, 4-Dinitronaphtol (Schmelzpunkt 138°), das sich in ansehnlicher Menge gebildet hatte.

Silbersalz des Nitronaphtols.

Wird erhalten durch Fällung der Lösung des Nitronaphtols in Ammoniak mit der nöthigen Menge Silbernitrat, das Silbersalz fällt als voluminöser, rother Niederschlag aus.

Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, bildet es ein rothes Pulver, das bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	Ber für $C_{10}H_6NO_3Ag$	Gefunden
Ag	36.46	36.35 pCt.

Acetylderivat des 1, 2-Nitronaphtols,

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OCOCH_3 & (1)\\ NO_2 & (2)\end{matrix}$$

Man erhitzt Nitronaphtol mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ca. 1/2 Stunde am Rückflusskühler, giesst dann in Wasser und Krystallisirt den erhaltenen Körper aus Alkohol oder verdünntem Alkohol um. Man erhält ihn so als grosse hellgelbe Nadeln, die constant bei 118° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die obige Formel.

	Ber. für $C_{12}H_9 \cdot NO_4$	Gefunden
N	6.02	6.09 pCt.

Beim Erhitzen mit Alkalien löst sich das Product auf, unter Rückbildung von Salzen des Nitronaphtols.

Die Reduction scheint ganz interessante Resultate zu liefern. Das Studium derselben ist noch nicht beendet.

---

[1]) Fuchs, diese Berichte VIII, 629.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 189, 151.
[3]) Worms, diese Berichte XV, 1815.

Einige Versuche, die Aether des Nitronaphtols darzustellen, blieben erfolglos, dieselben können, wie die Arbeiten von Heermann[1]) gezeigt haben, wenn vielleicht auch nicht sehr bequem, durch Nitrirung der α-Naphtoläther neben vorwiegenden Mengen der Paraverbindung erhalten werden.

1, 2-Amidonaphtol,

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} OH & (1) \\ NH_2 & (2) \end{matrix}$$

Dasselbe ist erhältlich durch Reduction des 1, 2-Nitronaphtols mit Zinn- und Salzsäure[2]), der Orthooxyazoverbindungen des α-Naphtols sowohl der typischen[3]) als auch deren Derivate[4]): Sulfosäure etc. mit Zinn- und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Die beste Darstellungsmethode ist aber immerhin die von Liebermann und Jacobson[4]) angegebene: Reduction des 1, 2-Nitrosonaphtols mit Zinnchlorür und Salzsäure. Man schlämmt 25 g feinvertheiltes (durch Auflösen in Alkali und Fällen mit Säure erhaltenes) 1, 2-Nitrosonaphtol in 70 g concentrirter Salzsäure auf und fügt unter Abkühlen 250 ccm einer 2 Moleküle pro Liter haltenden Zinnchlorürlösung hinzu. Die Verbindung wird entfärbt, und es bildet sich das Zinndoppelsalz des Amidonaphtols, nach viertelstündigem Stehen wird filtrirt, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die filtrirte Lösung in einer offenen Schale aber unter beständigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff eingedampft. (Diese Methode erlaubt ein rascheres Eindampfen, als wenn dasselbe mit Bunsen'schem Ventil geschieht). Nachdem genügend eingedampft worden ist, filtrirt man von violetten Oxydationsproducten ab. Beim Abkühlen krystallisirt meistens schon das Chlorhydrat heraus. Den Rest kann man durch Sättigen mit Salzsäuregas abscheiden. Die Verarbeitung der Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes lohnt nicht.

Das so erhaltene meist violetgefärbte salzsaure Amidonaphtol reinigt man durch eventuell wiederholtes Auflösen in wenig siedendem Wasser und Wiederausfällen mit starker Salzsäure. Zusatz von etwas schwefliger Säure ist vortheilhaft.

Diese Reinigung ist nöthig, denn das nicht gereinigte Product erleidet sonst nach kurzer Zeit hochgradige Zersetzung. Immerhin scheint es empfehlenswerth, sich vor dem Gebrauche das Product frisch darzustellen.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 44, 238.
[2]) Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 248.
[3]) Zincke und Bindewald, diese Berichte XVII, 3031.
Zincke und Rathgen, diese Berichte XIX, 2483.
[4]) Noelting und Grandmougin, diesese Berichte XXIV, 1597.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 211, 55.

Dieses Amidonaphtol giebt keine besonders glatten Reactionen.

Beim Acetyliren scheinen sich verschiedene Producte zu bilden, deren Studium noch nicht beendet ist.

Wird dieses Amidonaphtol durch Reduction der Orthoazoverbindungen des α-Naphtols (β-Naphtochinonhydrazone) dargestellt, so ist hierbei zu bemerken, dass Sulfanilsäure in überschüssiger Salzsäure löslich[1]) und dass auch salzsaures Anilin durch überschüssige Salzsäure nicht gefällt wird.

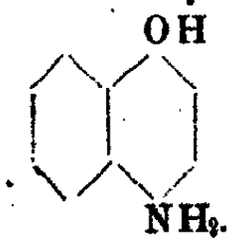
Die löslichen Azoverbindungen (die Sulfosäure z. B.) reducirt man in möglichst concentrirter wässriger Lösung mit der theoretisch nöthigen Menge stark salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Zusatz eines Ueberschusses Salzsäure, wobei direct das Chlorhydrat auskrystallisirt, die wasserunlöslichen z. B. $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\ (1)\\ N=NC_6H_5\ (2)\end{matrix}$ können in alkoholischer Lösung reducirt werden.

Die Aether dieses Amidonaphtols von der allgemeinen Formel: $C_{10}H_6\begin{matrix}OR\\ NH_2,\end{matrix}$ werden sich einerseits durch Reduction der entsprechenden nach der Methode von Heermann[2]) erhältlichen Nitroderivate darstellen lassen, bilden sich aber auch durch Reduction der von E. Noelting und E. Grandmougin[3]) dargestellten Aether der Orthooxyazoderivate des α-Naphtols $C_{10}H_6\begin{matrix}OR\\ N=NC_6H_5.\end{matrix}$

Es sind gut krystallisirte, mit Wasserdampf flüchtige Körper, die sich in Säuren glatt auflösen, mit Nitrit gelbe Diazolösungen liefern, die mit alkalischen Phenollösungen prachtvolle rothe Farbstoffe erzeugen, die ihrer theuren Herstellungskosten wegen ohne praktisches Interesse sind.

Auch über dieselben wird weitere Mittheilung erfolgen, sobald sie genügend charakterisirt worden sind.

1, 4-Amidonaphtol,



Es entsteht durch Reduction des 1, 4-Nitronaphtols mit Zinn- und Salzsäure[4]) und Zersetzen des gebildeten Chlorostannats mit Schwefel-

---

[1]) O. N. Witt, diese Berichte XXI, 3468.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 44, 238.

[3]) Diese Berichte XXIV, 1593. Ueber dieselben wird Weiteres später mitgetheilt werden.

[4]) Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 247.

wasserstoff, auch durch Reduction sämmtlicher Monazofarbstoffe des α-Naphtols mittelst Zinnchlorür und Salzsäure[1]). (Bei der Einwirkung der Diazoverbindungen auf das α-Naphtol entsteht nur die Paraverbindung, die Ortho konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden[2]). Weiter entsteht es bei Reduction des entsprechenden 1, 4-Nitroso-α-naphtols genau in derselben Weise, wie bei der 1, 2-Nitrosoverbindung ausführlich angegeben. Alle diese Methoden haben den Nachtheil, dass sie das langweilige Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erfordern.

Wir haben daher darnach getrachtet, dies zu umgehen und haben dieselbe Methode angewandt, die eben von P. Seidel[3]) veröffentlicht worden ist, und welche wir hiermit bestätigen können. Wir arbeiten nur mit dem Unterschiede, dass wir an Stelle einer Lösung von Zinnsalz in Salzsäure, bei diesen sämmtlichen Reductionen die zur Bildung von Zinnchlorür nöthige Menge Zinn in Salzsäure auflösen und hierdurch dem Uebelstand entgehen, oxydirtes und oft verfälschtes Zinnsalz zu gebrauchen.

Wir werden dieselbe Reductionsmethode übrigens auch noch für das 2, 1-Amidonaphtol anwenden.

Zur Reinigung kann das salzsaure Amidonaphtol in warmem Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure wieder ausgefällt werden.

Durch Oxydation saurer Lösungen bilden sich blaue Flocken, speciell beim Eindampfen der Lösungen. Die alkalische Lösung ist sehr unbeständig und erleidet bald tiefgehende Zersetzung. Zu bemerken wäre vielleicht, dass das Paraphenylazo-α-naphtol bei der Reduction glatt in Amidonaphtol und Anilin gespalten wird, während die Derivate desselben hierbei Hydrazoverbindungen liefern[4]).

Zum Unterschied vom Orthoderivat, dem 1, 2-Amidonaphtol, liefert das Paraderivat gut krystallisirte Derivate und giebt zu glatt verlaufenden Reactionen Anlass. Oxydationsmittel führen es glatt in α-Naphtochinon über.

Nach Angabe von Liebermann und Dittler[5]) geht in Salpetersäure suspendirtes salzsaures Amidonaphtol durch Behandeln mit salpetriger Säure in Lösung, beim Kochen entwickelt sich reichlich Naphtochinon.

---

[1]) Liebermann und Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 211, 61.
[2]) Noelting und Grandmougin, diese Berichte XXIV, 1603.
[3]) Diese Berichte XXV, 423.
[4]) Goldschmidt und Brubacher, diese Berichte XXIV, 2313.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 183, 248.

Nach Angabe eines Patentes der Badischen Anilin- und Sodafabrik No. 55404 [1]) bildet sich bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amidonaphtol α-Naphtochinon.

Dies ist richtig; interessant zu bemerken ist, dass selbst beim Arbeiten unter starker Abkühlung, bei der Einwirkung des Nitrits auf eine saure Amidonaphtollösung, keine Spur Diazoverbindung gebildet wird. Beim Eintropfen der Nitritlösung erfolgt gleich Gasentwicklung (Stickstoff?) und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, sofort tritt auch der charakteristische Geruch des α-Naphtochinons auf. Die Umwandlung ist eine sehr glatte. Beim Erwärmen der Lösung geht das Naphtochinon in Lösung und krystallisirt in prachtvollen Nadeln heraus. Die Umwandlung kann natürlich auch bewirkt werden durch Zusatz der Nitritlösung zur warmen salzsauren Amidonaphtollösung; beim Abkühlen erhält man schön krystallisirtes α-Naphtochinon.

Zur Erzielung guter Ausbeuten, ist es immerhin anzurathen, in concentrirter Lösung zu arbeiten, sonst bleibt das in Wasser ziemlich leicht lösliche α-Naphtochinon gelöst, und man erhält eine klare gelbe Lösung [2]).

Durch Ausäthern lässt sich der in Wasser gelöste Theil leicht isoliren.

Bemerkenswerth ist auch, dass die Sulfosäure dieses Amidonaphtols [3]) unter denselben Bedingungen zu gleichen Theilen das entsprechende Chinon und die Diazoverbindung liefert, dass sie überhaupt diazotirbar ist [4]).

Eine bestimmte Beziehung zwischen der verwandten Nitritmenge und dem zu oxydirenden Amidonaphtol liess sich nicht finden.

Paranaphtylendiamin,

$$1,4\text{-}C_{10}H_6{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Diese nach den Angaben von Bamberger und Schieffelin [5]) leicht zugängliche Base verhält sich, worauf uns Dr. Herzberg aufmerksam machte, vollständig wie das entsprechende Paramidonaphtol. Lässt man Nitrit zu einer stark gekühlten Lösung des Sulfates der Base in Wasser und Salzsäure fliessen, so findet bald starke Gas-

---

[1]) Friedländer: Die Fortschritte etc., II, S. 281. Diese Berichte XXIV, Ref. 482.

[2]) D. R.-P. 49448 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, Friedländer, II, 280.

[3]) Seidel, diese Berichte XXV, 423.

[4]) Seidel, diese Berichte XXV, 426.

[5]) Diese Berichte XXII, 1381.

entwickelung statt, das Chinon scheidet sich als gelber Niederschlag aus, und es tritt der charakteristische Geruch desselben auf. Zum Isoliren verfahre man wie beim Amidonaphtol. Es bildet sich auch keine Spur einer Diazoverbindung.

Dieses Diamin verhält sich also anders als das Paraphenylendiamin, welches, wenn auch nicht leicht, diazotirt werden kann.

Diacetylparamidonaphtol,

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} OCOCH_3 & (1) \\ NHCOCH_3 & (4) \end{matrix}$$

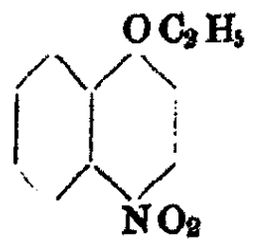
Es ist das einzige Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat auf salzsaures Amidonaphtol. (Das Natriumacetat dient einerseits zum besseren Acetyliren, andrerseits um aus dem salzsauren Salz die Base in Freiheit zu setzen; in der Flüssigkeit schwimmen Chlornatriumkrystalle). Das in üblicher Weise durch Eingiessen in Wasser isolirte Product krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen weissen prismatischen Krystallen, die constant bei 158° schmelzen.

Da der Körper in kalten Säuren und Alkalien unlöslich ist, kann er nur das Diacetylproduct sein, was übrigens durch die Analyse bestätigt wurde[1]):

Ber. für $C_{14}O_3H_{13}N$		Gefunden	
C	69.13	68.65	68.64 pCt.
H	5.34	4.93	4.56 »
N	5.76	5.2	5.27 »

Dieser Körper sublimirt mit Leichtigkeit in prachtvollen Krystallen schon bei 110°, constantes Gewicht lässt sich daher im Trockenkasten nicht erzielen.

1,4-Nitronaphtoläthyläther,



Die Nitrirung des α-Naphtoläthyläthers[2]) ist letzthin von Heermann[3]) veröffentlicht worden. Dieselbe war im hiesigen Laboratorium schon vor langer Zeit gemacht worden. Wir können die Angaben

---

[1]) Der Körper ist schwer verbrennlich.

[2]) Der α-Naphtoläthyläther wurde dargestellt durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung des α-Naphtols mit Schwefelsäure. Das Rohproduct wird mit Alkali gewaschen und dann destillirt. Siedepunkt 268° (uncorr.)

[3]) Journ. für prakt. Chem. 44, 238.

von Heermann nur bestätigen. Fast ausschliesslich entsteht das Paranitroderivat, das vollständig gereinigt bei 116° schmilzt.

Eine damals ausgeführte Analyse bestätigte die Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	66.35	66.2 pCt.
H	5.07	— »
N	6.45	6.7 »

Um nicht das Arbeitsgebiet von Heermann zu berühren, haben wir ein ursprünglich geplantes weiteres Studium dieser Verbindungen unterlassen.

Der Vollständigkeit halber haben wir aber dennoch die übrigens damals schon dargestellte Amidoverbindung bezüglich der daraus entstehenden Farbstoffe mit den übrigen Amidonaphtoläthern verglichen.

1, 4-Amidonaphtoläthyläther,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} O\,C_2H_5 & (1) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$$

Beim Eintragen von gepulvertem Nitronaphtoläther in Zinn und Salzsäure, löst sich dasselbe nach und nach auf und bald erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von prachtvollen Krystallen des Zinndoppelsalzes des Amidonaphtoläthers. Dieses in viel Wasser gelöst (es ist ziemlich schwer löslich) wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt und dann in der schon beschriebenen Weise im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft. Die concentrirte Lösung wird von etwas durch Oxydation gebildeter blauer Substanz durch Filtration getrennt; beim Abkühlen krystallisirt das Chlorhydrat des Amidonaphtoläthyläthers in prachtvollen Krystallen aus. Der in Lösung gebliebene Theil kann durch Sättigen mit Salzsäuregas abgeschieden werden.

Eine andere, wenn auch nur theoretisch interessante Bildungsweise, ist die durch Reduction der Aether der Paraazoverbindungen des α-Naphtols.

Der Paraphenylazo-α-naphtoläthyläther ist nach den Angaben von Zincke und Bindewald[1]) leicht darzustellen (im Gegensatz zu dem der Orthoazoverbindung, der auf diese Weise nicht erhältlich ist). Bei der Reduction desselben in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür entsteht eine in prachtvollen Nadeln krystallisirbare Hydrazoverbindung, also entsprechend den von Goldschmidt und Brubacher[2]) beobachteten Hydrazoverbindungen des Acetyl- und Benzoylphenylazo-α-naphtols. Fast das ganze Product wird in diese in Alkali unlösliche Verbindung übergeführt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 3029.
[2]) Diese Berichte XXIV, 2313.

Wird aus den Mutterlaugen das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so kann man nach Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrom nach Abfiltrirung von etwas gebildetem blauen Oxydationsproduct durch Sättigen mit Salzsäure salzsauren Paramidonaphtoläthyläther abscheiden, der mit dem durch Reduction des Nitroderivates erhaltenen identisch befunden wurde. In den salzsauren Mutterlaugen bleibt schliesslich salzsaures Anilin zurück, das nach bekannten Reactionen leicht zu charakterisiren ist.

Es wäre dies ein neuer Beweis dafür, dass die Azoderivate in ihren Aethern wirklich die Hydroxylformel besitzen, was übrigens auch von Goldschmidt und Brubacher[1]) zugegeben wird.

Der salzsaure Paramidonaphtoläthyläther ist ein prachtvoll krystallisirtes Product, das in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem kaum, in Salzsäure garnicht löslich ist. Mit demselben werden sich noch eine Reihe schön krystallisirter Verbindungen darstellen lassen.

Die Diazoverbindung ist löslich; beim Diazotiren entsteht wahrscheinlich in Folge einer oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure ein blauer Niederschlag, von dem abfiltrirt wird. Die Diazolösung ist gelb. Sie copulirt sich mit alkalischen Phenollösungen, wobei die Erscheinung eine andre ist, jenachdem in ammoniakalischer oder in Natronlaugelösung gearbeitet wurde.

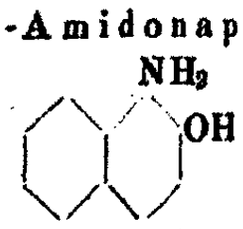
So z. B. erhält man beim Copuliren der Diazolösung mit ammoniakalischer R-Salzlösung eine tief violette Lösung, beim Copuliren in mit Natronlauge alkalisch gemachter Lösung eine rothgelbe Lösung, die violette ammoniakalische Lösung wird bei Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge ebenfalls gelbroth.

Beim Ansäuern werden beide rothviolet und liefern auf Seide und Wolle in saurem Bade dieselbe rothviolette Färbung.

Ganz ähnlich verhalten sich die ammoniakalische und alkalische Lösung, wenn man mit 1,4-Naphtolsulfosäure copulirt nur mit dem Unterschied, dass die Nuance röther und der freie Farbstoff schwer löslich ist.

Eine Vergleichung der mit den verschiedenen Amidonaphtoläthern erhaltenen Azoverbindungen folgt nach Besprechung der Derivate des Amido-β-naphtols.

2,1-Amidonaphtol,



Das salzsaure Salz dieses Amidonaphtols ist ebenfalls ein gut krystallisirender und in grossen Mengen leicht zugänglicher Körper.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2315.

Da wir grössere Mengen β-Naphtochinon benöthigten, so hatten wir die Darstellung des Zwischenproductes des Amido-β-naphtols näher studirt. Die Methode ist nicht neu und in vielen Laboratorien bekannt, immerhin wird sie demjenigen, der keine Erfahrung über den Gegenstand besitzt, als wesentliche Erleichterung der alten Methoden erscheinen.

Das Princip der Methode ist von Witt[1]) beim Studium der Reductionsproducte der Azoderivate des β-Naphtols angegeben worden, aber hier wie auch für das 1,4-Amidonaphtol ziehen wir es vor bei jeder Reduction die nöthige Menge Zinn in Salzsäure aufzulösen, anstatt Zinnsalz anzuwenden.

Man löst 100 g Orange II in einem Liter siedenden Wassers auf und fügt unter Umschwenken zur warmen Lösung eine ebenfalls heisse Lösung von 130 g Zinn in $^3/_4$ Liter technischer Salzsäure. (Es ist gut, zum Auflösen des Zinns diese Salzsäuremenge nicht auf ein Mal zu nehmen, sondern zuerst nur $^1/_4$ Liter, wenn sich die Auflösung des Zinns verlangsamt, wird wieder $^1/_4$ Liter zugegeben u. s. f. bis zur vollständigen Auflösung. Zum Schlusse sind einige Tropfen Platinchlorid vortheilhaft).

Die Reaction ist sehr heftig, ein intermediär gebildeter rother Niederschlag löst sich wieder auf und nach Zugabe des ganzen Zinnchlorürs ist die Flüssigkeit meistens entfärbt, wenn nicht, so genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Sollten in der entfärbten Lösung Unreinigkeiten sein, so kann man von denselben abfiltriren, muss aber rasch arbeiten, um ein Auskrystallisiren auf dem Filter zu verhindern.

Beim Abkühlen erstarrt die Lösung vollständig zu einem Brei von glänzenden Krystallen des salzsauren Amidonaphtols. Dieselben sind fast rein, speciell zinn- und sulfanilsäurefrei: Man filtrirt sie ab und wäscht sie mit etwas verdünnter Salzsäure nach.

So erhalten, bildet das salzsaure Amidonaphtol glänzend weisse Krystalle, die sich aber bald violet färben. In dem Zustande aufbewahrt, sind sie nach einigen Monaten tiefviolet gefärbt und stark zersetzt.

Das Umkrystallisiren erfolgt, wie bei allen andern Amidonaphtolen durch Auflösen in wenig siedendem Wasser (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) und Wiederausfällen mit concentrirter Salzsäure.

In vielen Fällen ist übrigens das Trocknen unnöthig, so kann die Umwandlung in β-Naphtochinon ganz gut mit dem feuchten Producte ausgeführt werden.

Auf dieselbe kommen wir gleich zurück.

[1]) Diese Berichte XXI, 3472.

Die Ausbeute nach dem Verfahren ist fast theoretisch.

Auch dieses Amidonaphtol giebt glatte Reactionen.

Oxydationsmittel führen es bekanntlich in β-Naphtochinon über.

Zur Darstellung von β-Naphtochinon [1]) verwandten wir folgendes Verfahren: Wir stellten zunächst fest, dass bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure der Stickstoff des Amidonaphtols als Ammoniak abgespalten wird, die Oxydation daher voraussichtlich nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_{10}H_6{<}^{OH}_{NH_2} + O = C_{10}H_5{<}^{O}_{O} + NH_3.$$

Bei richtig geleiteter Oxydation findet nämlich keine Spur einer Gasentwicklung statt.

Dem entsprechend schlämmt man 30 g salzsaures Amidonaphtol in 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (die Menge Schwefelsäure ist ziemlich gleichgültig, nur muss Ueberschuss da sein, wir nehmen meistens 50 g Schwefelsäure und 100 g Wasser) und giesst unter Umrühren das Ganze in eine durch hineingeworfene Eisstücke kalt gehaltene Lösung von 15 g Kaliumbichromat. Sofort scheidet sich das Naphtochinon als prachtvoll gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Wurde richtig gearbeitet, so ist das β-Naphtochinon vollkommen rein und hält sich unbegrenzt lange Zeit, bei verfehlter Operation ist das β-Naphtochinon gräulich und schwärzt sich sehr bald unter weitgehender Zersetzung.

Wie erwähnt, ist zwecks Darstellung von β-Naphtochinon ein Trocknen des salzsauren Amidonaphtols unnöthig, da aus 100 g Orange II im Mittel 55 g salzsaures Amidonaphtol entstehen, so lässt sich leicht die hierfür nöthige Menge Oxydationsmittel berechnen.

Zu bemerken ist auch, dass bei der Oxydation Kühlen vortheilhaft, nicht aber unbedingt nöthig ist, bei einiger Uebung und Erfahrung lässt sich die Operation ohne Zusatz von Eis ausführen.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist eine ganz befriedigende: 200 g technisches Orange II liefern 55 g reines β-Naphtochinon, d. i. 60 pCt. [2]) Bemerkenswerth bleibt, dass die Ausbeute dieselbe ist bei Verwendung eines Ueberschusses an Oxydationsmittel, selbst die doppelte und dreifache Menge Kaliumbichromat liefert noch immer das-

---

[1]) Stenhouse und Groves, Ann. Chem. Pharm. 129, 153—194, 202. Groves, diese Berichte XIV, 1658. Chem. Soc. 1884, I, 298. (Diese Berichte XIV, Ref. 531). Jacobsen, diese Berichte XIV, 803. Liebermann, diese Berichte XIV, 1316. Liebermann und Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 211, 30. O. N. Witt, diese Berichte XXI, 3472.

[2]) Hängt übrigens auch vom Orange II ab. In gewissen Fällen ist die Ausbeute viel besser.

selbe Resultat. Beim Ausäthern der vom β-Naphtochinon filtrirten Lösung gehen reichliche Mengen von Phtalsäure in die ätherische Lösung. Dieselbe konnte durch die zahlreichen charakteristischen Reactionen mit Leichtigkeit erkannt werden. Es ist dies ein ganz interessantes Beispiel dafür, dass Naphthalinderivate auch mit Chromsäuremischung und zwar schon in der Kälte zu Phtalsäure oxydirt werden.

Im Falle die nach der Gleichung berechnete Menge Oxydationsmittel zur Verwendung kam, erhält man durch Ausäthern ein dickes braunes Oel, das nicht krystallisiren wollte und das mit Resorcin geschmolzen, auch die Fluoresceïnreaction gab.

Mit Hülfe des Vorliegenden ist nun die Darstellung des β-Naphtochinons eine sehr leichte Operation und lassen sich in kürzester Zeit unbegrenzte Mengen desselben darstellen.

Ueber das 2, 1-Amidonaphtol ist noch Folgendes zu bemerken: Salpetrige Säure führt es ebenfalls in β-Naphtochinon über. Lässt man zur salzsauren Lösung des Amidonaphtols unter Kühlung Nitrit zufliessen, so findet unter Gasentwickelung (Stickstoff?) Abscheidung des Naphtochinons, statt, das durch seine charakteristischen Reactionen, speciell durch Ueberführen in das bei 138° schmelzende Orthophenylazo-α-naphtol als solches nachgewiesen wurde.

Auch hier konnte keine Spur einer gebildeten Diazoverbindung nachgewiesen werden, die stark nach salpetriger Säure riechende Flüssigkeit gab nicht die geringste Färbung mit alkalischen Phenollösungen.

Die Umwandlung scheint eine ebenso glatte zu sein, wie mit Oxydationsmitteln. Eine bestimmte Beziehung zwischen verwandtem Oxydationsmittel (Nitrit) und Amidonaphtol konnte nicht mit Sicherheit aufgestellt werden.

Auch Chlorkalk in ganz verdünnter wässeriger Lösung scheint bei sehr starker Kühlung zunächst eine Umwandlung des Amidonaphtols in β-Naphtochinon zu bewirken, es traten aber bald weitere complicirtere Reactionen ein. Dieselben sind übrigens letzthin von Bamberger und Kitschelt [1]) und von Zincke und Scharfenberg [2]) aufgeklärt worden.

Acetylderivate des 2, 1-Amidonaphtols.

Beim Erhitzen von trockenem salzsaurem Amidonaphtol mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid während ½ Stunde entstehen prachtvoll krystallisirende Acetylderivate.

Deren Studium ist noch nicht beendet.

---

[1]) Diese Berichte XXV, 133.

[2]) Diese Berichte XXV, 400.

Unter den erwähnten Bedingungen scheint das Hauptproduct der Einwirkung das Diacetylderivat zu sein.

Es konnte auch das schon von Böttcher [1]) beschriebene Monacetylamido-β-naphtol, $C_{10}H_6<^{N-HCOCH_3\ (1)}_{OH\ \ \ \ (2)}$ in kleinen Mengen isolirt werden.

Das Product ist in verdünnten Alkalien in der Kälte mit Leichtigkeit löslich, copulirt sich aber besetzter α-Stellung wegen nicht mit Diazoverbindungen. Es ist in warmem Wasser etwas löslich, in kaltem kaum, in Alkohol löst es sich beim Erwärmen auf und krystallisirt beim Erkalten in schneeweissen, glänzenden Blättchen, die bei 222° zusammensinterten und bei 230° unter Bräunung schmolzen. (Böttcher giebt den Schmelzpunkt 225° an.) In kaltem Aether ist es wenig löslich.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte zum Ueberflusse die Zusammensetzung der Substanz, über deren Constitution nach den obigen Reactionen kein Zweifel obwalten kann.

Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$		Gefunden
N	6.96	7.16 pCt.

Der 2, 1-Amidonaphtoläthyläther, $C_{10}H_6<^{NH_2\ \ \ (1)}_{OC_2H_5\ (2)}$, ist letzthin von Gäss [2]) erhalten worden.

Der entsprechende Methyläther verhält sich in chromogener Hinsicht wie der Aethyläther.

Wie schon im Laufe dieser Arbeit erwähnt, diazotiren sich sämmtliche Hydroxyläther des 1, 2-, 1, 4- und 2, 1-Amidonaphtols mit Leichtigkeit und geben gelbe Diazolösungen, die sich mit alkalischen Phenollösungen zu Farbstoffen copuliren. [3])

Für die Nuance des erhaltenen Farbstoffes ist die Stellung der Amidogruppe im Naphtalinkern entscheidend. Diejenigen Aether, die die Amidogruppe in der α-Naphtylaminstellung enthalten, geben Nuancen, welche denen des α-Naphtylamins nahe stehen, also violet bis violetrothe Azofarbstoffe, so sind z. B. diejenigen aus 2, 1-Amido-β-naphtoläthyläther mit R-Salz tief violett, mit 1, 4-Naphtolsulfosäure viel rothstichiger.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1938.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 43, 27.

[3]) Siehe: D. R.-P. 12451 der Badischen Anilin- und Sodafabrik (1879) Friedländer I, 361.

L. Cassella & Co. (1889) Friedländer II, 270, Mon. scient. 1889, 1466.

D. R.-P. 7217 der Farbenfabr. vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. 1878, Friedländer I, 379.

Gäss, Journ. für prakt. Chem. 43, 27.

Aehnlich verhalten sich die die Derivate des 1, 4-Amidonaphtoläthers, auch sie liefern violetstichige Farbstoffe.

Die Derivate des technisch nicht zugänglichen 1, 2-Amidonaphtoläthers hingegen liefern prachtvoll rothe leuchtende Ponceau sowohl mit R-Salz als mit 1, 4-Naphtolsulfosäure.

145. Charles Turner: Zur Darstellung des Orthonitranilins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

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

Die Darstellung des Orthonitranilins und des aus demselben meist bereiteten Orthophenylendiamins ist bis jetzt noch eine ziemlich unbequeme Operation.

Die Nitrirung des Acetanilids[1]) oder des Benzanilids[2]) liefert nur geringe Ausbeute, da in beiden Fällen die isomere Paraverbindung in vorwiegender Menge entsteht; die Methoden von V. Merz und O. Ris[3]) Erhitzen des Orthonitrophenols mit concentrirter Ammoniaklösung und von R. Nietzki und Benckiser[4]) Abspaltung der Sulfogruppe in der Orthonitranilinsulfosäure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure sind insoweit unangenehm, als sie Arbeiten unter Druck verlangen, was immerhin unbequem ist und Operationen mit grösseren Substanzmengen erschwert.

Die Methode von R. Nietzki und Benckiser ist in ihrer Ausführung einer bedeutenden Vereinfachung fähig, indem sich die Sulfogruppe der Orthonitranilinsulfosäure ohne Erhitzen unter Druck abspalten lässt. Diese Beobachtung ist übrigens keine neue und schon Herr Professor R. Nietzki[5]) hatte gefunden, dass die erwähnte Hydrolyse mit Schwefelsäure im offenen Gefäss ausführbar sei, die Methode aber nicht weiter ausgearbeitet.

Auch von andrer Seite scheint dies Verfahren bekannt zu sein — immerhin glaube ich aber denjenigen, die Orthonitranilin in

---

[1]) Noelting und Collin, diese Berichte XVII, 262.

[2]) H. Hübner, Ann. Chem. Pharm. 208, 292; E. Lellmann, Ann. Chem. Pharm. 221, 6.

[3]) Diese Berichte XIX, 1750.

[4]) Diese Berichte XVIII, 295.

[5]) Nach gütiger Privatmittheilung.

grösseren Quantitäten darstellen wollen, angenehm zu sein, indem ich meine Untersuchungen veröffentliche.

Zunächst war Herrn Dr. W. Herzberg im hiesigen Laboratorium die Hydrolyse der nach dem Verfahren von R. Nietzki und Zd. Lerch[1]) äusserst leicht und in beliebigen Quantitäten darstellbaren Orthonitranilinsulfosäure mit Phosphorsäure (gegen ca. 170° siedend) mit guter Ausbeute gelungen.

Auf seine Anregung hin untersuchte ich, ob man mit Schwefelsäure nicht zu demselben Resultat gelangen könne. Der Versuch bestätigte dies.

Zunächst wurde festgestellt, dass beim Erhitzen der Orthonitranilinsulfosäure mit dem dreifachen Gewicht einer Schwefelsäure von ca. 67—68 pCt. und indem man nach eingetretener Lösung noch ca. ½ Stunde siedete, aus der schwefelsauren Lösung das Orthonitranilin mit befriedigender Ausbeute erhielt.

Zum Isoliren des Nitranilins ist das Neutralisiren unnöthig, denn schon beim Fällen mit Wasser wird dasselbe ausgeschieden und zwar kann man auf diese Weise fractionirt fällen und so die zuerst ausfallenden Unreinigkeiten abscheiden.

Weiter ist noch eine Vereinfachung des Verfahrens insoweit zulässig, als man überhaupt die Orthonitranilinsulfosäure gar nicht zu isoliren braucht, sondern dem Nitrirungsgemisch direct soviel Wasser zugiebt, dass eine Säure von 67,5 pCt. H_2SO_4 entsteht und unbekümmert um die entstehende Fällung von Orthonitranilinsulfosäure erhitzt.

Man sulfonirt[2]) 50 g Acetanilid mit 150 g 20 pCt. SO_3 haltender rauchender Schwefelsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit, was ungefähr eine halbe Stunde beansprucht, hierauf fügt man nach dem Abkühlen noch 100 g gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure (92 pCt.) zu.

Unter guter Kühlung wird nun mit der theoretischen Menge Salpetersäure (37 g von 63 pCt.), die mit demselben Volumen concentrirter Schwefelsäure verdünnt ist, nitrirt, wobei dafür zu sorgen ist, dass die Temperatur möglichst bei 0° bleibt, und werden dann nach beendigter Nitrirung für je 50 g Acetanilid 140 ccm Wasser zugegeben, so dass nun eine Schwefelsäure von ca. 67.51 pCt. gebildet wird.

Ein Theil der Orthonitranilinsulfosäure fällt als gelber Niederschlag aus, man giesst in einen Rundkolben, der mit Rückflusskühler

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3220.

[2]) R. Nietzki und Zd. Lerch, diese Berichte XXI, 3220.

versehen ist und erwärmt zum Sieden. Der Niederschlag löst sich allmählich auf, nach eingetretener Lösung wird noch ca. ½ Stunde gekocht.

Nach dem Erkalten wird unter Kühlung mit Wasser gefällt und zwar zunächst 2 Mal mit je ½ L Wasser und dann mit 1 ½ bis 2 L Wasser.

Die jedesmal entstehenden Niederschläge werden abfiltrirt, der erste ist sehr unrein, der zweite schon viel weniger, aus diesen beiden kann das Nitranilin durch Ausziehen mit Aether isolirt werden. Die dritte Fällung endlich stellt fast reines Nitranilin dar, welches durch einmaliges Umkrystallisiren rein wird. Diese letzte Portion bildet circa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute an Nitranilin, die beiden ersten enthalten gegen 15 pCt., so dass die Ausbeute an Nitranilin gegen 70 pCt. der Theorie beträgt. Das Isoliren des noch zurück bleibenden in den Mutterlaugen durch Neutralisiren resp. Ausschütteln lohnt kaum.

Will man das Orthonitranilin vollständig rein haben, so kann man auch gleich die zur vollständigen Fällung nöthige Menge Wasser zusetzen und dann den Niederschlag mit gespanntem Dampf übertreiben, in der Vorlage krystallisirt das Nitranilin in centimeterlangen Nadeln.

Zu den meisten Zwecken ist aber das durch Fällung erhaltene Nitranilin rein genug.

Bemerkenswerth ist, dass das Orthonitranilin von Schwefelammonium selbst bei stundenlangem Kochen nicht verändert wird, beim Abkühlen krystallisirt es unverändert wieder heraus.

Beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure entsteht zunächst ein schön krystallisirtes Chlorostannat, das man aus der concentrirten Lösung durch Sättigen mit Salzsäuregas abscheiden kann, und das sich aus Wasser durch Zusatz von Salzsäure leicht umkrystallisiren lässt. Aus demselben kann dann das Phenylendiamin in bekannter Weise isolirt werden.

146. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Kenntniss der Darstellung und Eigenschaften des sogenannten Bunte'schen Salzes.

[Aus dem Laboratorium für synthetische u. pharmaceutische Chemie der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

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

Mit dem Namen Bunte'sches Salz wird bekanntlich nach seinem Entdecker das Natriumsalz der Aethylthioschwefelsäure bezeichnet, welches entsteht, wenn Bromäthyl und thioschwefelsaures Natrium mit einander nach Gleichung:

$$NaS.SO_2ONa + C_2H_5Br = NaBr + C_2H_5.S.SO_2ONa$$

in Reaction treten[1]). Da bei dem geringen Umfange unserer Kenntnisse hinsichtlich des chemischen Verhaltens des Salzes eine Erweiterung derselben wohl angezeigt erschien, so haben wir nach dem Vorgange von Bunte das Salz von Neuem darzustellen versucht und dabei Erfahrungen gesammelt, die auch für weitere Kreise nicht ohne Interesse sein dürften und deshalb zunächst im Nachstehenden mitgetheilt werden mögen.

Darstellung des Bunte'schen Salzes.

Hinsichtlich der Darstellung des Salzes findet sich in Bunte's Abhandlung Folgendes:

Erwärmt man Aethylbromid (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (1 Mol.) am Rückflusskühler, so ist innerhalb weniger Stunden die Zersetzung beendet. Man verdampft die klare wässerige Lösung in gelinder Wärme zur Trockne und zieht die Salzmasse mit wenig siedendem Alkohol aus. Der grösste Theil des Bromnatriums und wenig unterschwefligsaures Natrium bleiben zurück, während die Lösung beim Erkalten zu einem Brei von Blättchen erstarrt, die nach abermaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol das vollkommen reine äthylthioschwefelsaure Natrium darstellen.

Wir haben nun gefunden, dass bei Innehaltung dieser Vorschrift und selbst wenn man die wässerige Lösung des Thiosalzes mit dem Aethylbromid am Rückflusskühler nur ganz gelinde erwärmt, das Salz nur in ganz untergeordneter Menge erhalten wird. Diese schlechte Ausbeute ist darauf zurückzuführen, dass sich das entstandene äthyl-

[1]) Vergl. H. Bunte; Zur Constitution der unterschwefligen Säure. Diese Berichte VII, 646.

thioschwefelsaure Natrium grösstentheils sofort im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_2H_5S\,.\,SO_2ONa = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + \begin{matrix}SO_2ONa\\SO_2ONa\end{matrix}$$

in Aethyldisulfid und Natriumdithionat wieder zerlegt, diejenige Zersetzung erfährt, welcher es, wie schon Bunte gefunden hat, quantitativ im trocknen Zustande bei 100° unterliegt. Wir haben nun weiter gefunden, dass man weit bessere Ausbeuten erzielt, wenn man das Natriumthiosulfat in sehr verdünntem Alkohol mit etwas mehr als der theoretischen Menge von Bromäthyl in geschlossener Röhre 2—3 Tage auf etwa 80° erhitzt, den Röhreninhalt bei gewöhnlicher Temperatur in flacher Schicht eintrocknen lässt und dem Rückstande das Bunte'sche Salz durch Weingeist entzieht. Aber auch so bleibt die Ausbeute weit hinter der theoretischen zurück, bildet sich immer Disulfid und meistens auch schweflige Säure. Das erhaltene, in der Regel noch etwas Bromnatrium enthaltende Salz zeigte sich aber wenig beständig, es zersetzte sich spontan und selbst in geschlossenen Gefässen schon nach wenigen Tagen unter Bildung reichlicher Mengen von schwefliger Säure und Aethyldisulfid [1]).

Nach W. Spring [2]) bildet sich das Bunte'sche Salz auch bei Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumäthylmercaptid und Natriumsulfit nach Gleichung:

$$NaSO_2ONa + C_2H_5SNa + J_2 = 2\,NaJ + C_2H_5S\,.\,SO_2ONa.$$

---

[1]) Bekanntlich lassen sich die bei der Vereinigung von Mercaptanen mit Acetonen unter Wasseraustritt entstehenden Mercaptole, deren Oxydationsproducte gewisse Sulfone darstellen, auch mit Umgehung der Anwendung von Mercaptanen in der Weise gewinnen, dass man das alkylthioschwefelsaure Salz mit Aceton bei Gegenwart von Salzsäure behandelt. Die aus jenem Salze in Freiheit gesetzte Alkylthioschwefelsäure zerfällt sofort nach der Gleichung:

$$C_2H_5S\,.\,SO_2OH + H_2O = C_2H_5SH + SO_4H_2$$

in Schwefelsäure und Mercaptan, welches dann mit dem Aceton zu Mercaptol zusammentritt. Da dieses Verfahren den bekannten Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zur Sulfonaldarstellung patentirt ist, so liess sich erwarten, dass diese Firma am ersten in der Lage sein würde, Auskunft über die vortheilhafte Darstellung des Bunte'schen Salzes zu geben. Auf eine diesbezügliche Anfrage wurde uns aber von der Firma mitgetheilt, dass sie weder damit noch mit dem Producte selbst dienen könne, da sie ausserordentlich grosse Schwierigkeiten seinerzeit im Laboratorium bei der Darstellung des Präparates gehabt habe und dasselbe zur Zeit weder im Grossen darstelle noch einen Vorrath auf dem Lager besitze. Diese Mittheilungen bestätigen nur die oben beregten Wahrnehmungen hinsichtlich der Darstellung und der Eigenschaften des Salzes.

[2]) Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren, diese Berichte VII, 1157.

Auch mittels dieser Reaction gelang es uns nicht, grössere Mengen des Salzes darzustellen, weil das Jod vorwiegend auf die einzelnen Bestandtheile des Gemenges einwirkte.

10 g Aethylsulfhydrat wurden in absolutem Alkohol mit Natrium in Mercaptid verwandelt, mit einer wässerigen Lösung von 21 g Natriumsulfit vermischt und langsam eine starke Lösung von Jod in Alkohol hinzugefügt, wobei durch zeitweiligen Zusatz von Wasser die Ausscheidung von Sulfit vermieden wurde.

Das Jod verschwand sofort und als ungefähr 44 g hinzugegeben waren [1]), hatte die Reaction ihr Ende erreicht. Aus der stark nach Aethyldisulfid riechenden Flüssigkeit konnten durch Aether etwa 4 g dieser Verbindung (Siedepunkt 154°) gewonnen werden. Die ausgeätherte Salzlösung hinterliess bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet einen Rückstand, der mit heissem Alkohol ausgezogen wurde, wobei etwa 20 g Natriumsulfat ungelöst blieben. Die angewandten 21 g Natriumsulfit hätten bei alleiniger Oxydation zu Sulfat ungefähr 24 g dieser Verbindung geben müssen. Die von dem Sulfate getrennte alkoholische Lösung konnte deshalb ausser Jodnatrium nur sehr geringe Mengen von Bunte'schem Salz enthalten. Und dem war in der That so. Auch Spring hat übrigens schon angegeben, dass der Process der Einwirkung von Jod auf das Gemenge von Mercaptid und Sulfit sich nicht der obigen Gleichung gemäss allein vollzöge, dass vielmehr das Jod auch auf die einzelnen Bestandtheile des Gemenges einwirke und Nebenproducte erzeuge. Zu einem ähnlichen Resultate gelangten wir bei einem Versuche der Darstellung von phenylthioschwefelsaurem Natrium. Bei der Einwirkung von Jod auf eine Lösung von Natriumphenylmercaptid und Natriumsulfit erhielten wir 13 g Phenyldisulfid (statt 14.8 g, d. i. die Menge, die hätte entstehen müssen, wenn alles angewandte Mercaptan für sich oxydirt wäre) und 18 g Natriumsulfat (statt 20 g, d. i. die der angewandten Menge des Sulfits entsprechende Menge von Sulfat).

Die schlechten Ausbeuten an Bunte'schem Salz, die wir nach der einen wie nach der anderen Methode erhielten, sowie die spontane Zersetzbarkeit desselben, haben uns von einer ausführlicheren Untersuchung der Reactionen der Verbindung Abstand nehmen lassen, uns veranlasst, lediglich bis zu einem gewissen Grade das Verhalten ihres Chlorids bei der Zersetzung klar zu stellen.

Nach Spring [2]) soll nämlich das bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Bunte'sche Salz entstehende Chlorid der Aethylthio-

---

[1]) Nach der obigen Gleichung wären nur 41 g Jod erforderlich gewesen.

[2]) a. a. O.

schwefelsäure schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen in Aethyldisulfid, Schwefeldioxyd und Sulfurylchlorid nach Gleichung:

$$2\,C_2H_5S_2O_2Cl = 2\,(C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + SO_2Cl_2$$

zerfallen, während W. Ramsay das Auftreten von Sulfurylchlorid bei der Zerlegung bestreitet [1]).

10 g des Salzes (2 Mol.) wurden mit 6,5 g Chlorphosphor (1 Mol.) langsam vermischt. Nach Beendigung der ziemlich lebhaften Reaction wurde das Product in kaltes Wasser eingetragen. Es schied sich ein Oel ab, dass sich nach kurzer Zeit schon in der Kälte, sofort bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Aethyldisulfid auflöste. Die wässerige, stark nach Schwefeldioxyd riechende Lösung liess mittels Chlorbaryum nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure erkennen. Sulfurylchlorid konnte also bei der Zersetzung des Chlorids nicht wohl entstanden sein.

Bei einem anderen Versuche wurde das Reactionsproduct aus Chlorphosphor und Bunte'schem Salze in einer Retorte der Destillation unterworfen, wobei wir das Destillat sofort in Wasser leiteten. Die Destillation wurde bis 150° fortgesetzt, bei welcher Temperatur kaum noch etwas überging und ein schwarzer kohliger Rückstand blieb. Die wässerige Lösung des Destillates, welche an Aether reichliche Mengen von Aethyldisulfid abtrat, gab die Reactionen auf schweflige Säure, Salzsäure und Phosphorsäure in reichlichem Maasse, in sehr geringem Grade die auf phosphorige Säure und kaum auf Schwefelsäure. Hieraus darf man schliessen, dass das Phosphorchlorid nicht etwa wie freies Chlor, unter Reduction zu Phosphorchlorür, sondern vielmehr unter Bildung von Phosphoroxychlorid und somit auch des Chlorides $C_2H_5S.SO_2Cl$ gewirkt haben musste, dass dieses aber nicht unter Entstehung von Sulfurylchlorid sich weiter zerlegt haben konnte. Bei der Leichtigkeit, mit der diese Zerlegung stattfand, haben wir von weiteren Versuchen mit dem Chloride Abstand genommen.

---

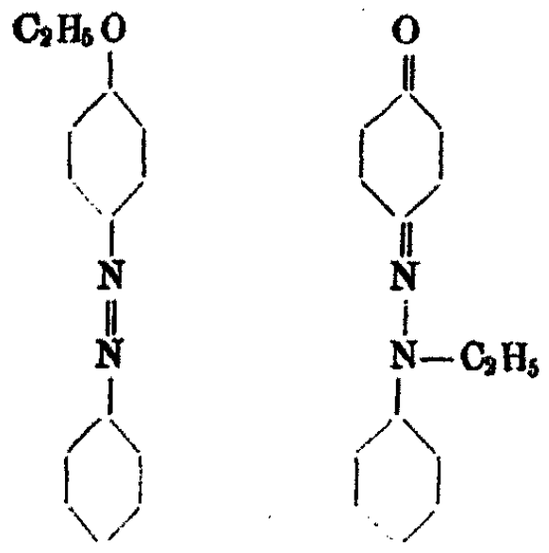
[1]) Der durch Zusatz von Silbernitrat oder einem Quecksilbersalz zu Natriumäthylthiosulfat erzeugte Niederschlag soll, mit Phosphorpentachlorid gekocht, Phosphoroxychlorid und Aethyldisulfid, aber kein Sulfurylchlorid, gleichzeitig ein braunes, in Alkohol mit scharlachrother Farbe lösliches Oel geben. Diese Berichte VIII, 764.

147. P. Jacobson und W. Fischer: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. I.

(Eingegangen am 14. März; vorgetragen in der Sitzung von P. Jacobson.)

Die Untersuchung, deren ersten Theil wir auf den folgenden Seiten veröffentlichen, knüpft an die im Laufe der letzten Jahre vielfach aufgeworfene, neuerdings namentlich von H. Goldschmidt[1]) erörterte Frage an, ob die durch Combination von Diazoverbindungen mit Phenolen entstehenden Verbindungen als Oxyazoverbindungen oder als Chinonhydrazone aufzufassen sind, bezw. in welchen Reactionen sie das Verhalten der einen oder der anderen Körperklasse zeigen.

Es schien in Rücksicht auf dieses Problem nicht überflüssig, für den Aether des einfachsten Para-Oxyazokörpers — des Oxyazobenzols — nachzuweisen, dass von den beiden möglichen Formeln:



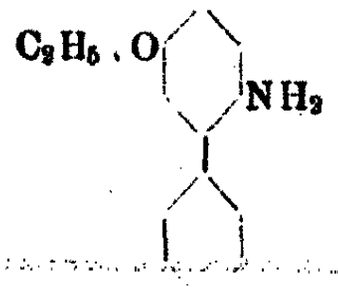
die erste Formel — diejenige eines Benzolazophenetols — die richtige ist. Wir gedachten diesen Nachweis derart zu erbringen, dass der Aether einer Spaltung durch Reduction unterworfen wurde, als deren Producte Anilin und *p*-Phenetidin zu constatiren waren.

Bei der Ausführung dieses Versuchs unter Anwendung eines Gemisches von Zinnchlorür und Salzsäure als Reductionsmittel wurden nun in der That diese beiden Spaltungsproducte erhalten — ein Befund, durch welchen die erste Formel sichergestellt wird. Allein es zeigte sich, dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Aethers diese Spaltung erleidet, während der weitaus grössere Theil in eine complexere, krystallisirbare Base übergeht, die sich als gleich zusammengesetzt mit der entsprechenden Hydrazoverbindung — dem Benzolhydrazophenetol — er-

---

[1]) H. Goldschmidt und Rossel, diese Berichte XXIII, 487; H. Goldschmidt und Brubacher, diese Berichte XXIV, 2300.

wies und demnach wohl zweifellos aus dieser zunächst durch Reduction gebildeten Verbindung durch Umlagerung unter dem Einfluss der Säure des Reductionsmittels hervorgeht. Nach den bisher über Umlagerung von Hydrazoverbindungen vorliegenden Erfahrungen musste man diese Base als ein Diphenyl-Derivat ansprechen, und zwar — da in dem Ausgangsproduct eine Para-Stelle zur Azogruppe besetzt ist — als ein solches vom Typus des Diphenylins:



Aethoxydiphenylin.

Soweit waren die Versuche schon vor mehreren Jahren von dem Einen von uns geführt, dann aber durch andere Arbeiten zurückgedrängt. Vor etwa 1½ Jahren begannen wir nun eine erneute gemeinschaftliche Untersuchung jenes vermeintlichen Aethoxydiphenylins, und unmittelbar nach Beginn derselben erschien eine Mittheilung von Noelting und Werner [1]), aus welcher wir erfuhren, dass jene Base schon vor längerer Zeit in einer Dissertation, deren hierhergehörige Ergebnisse aber nicht in die Zeitschriften und Handbücher übergegangen sind, beschrieben wurde.

R. Bohn theilt nämlich am Schluss seiner Dissertation [2]), in welcher auch das Benzolazophenetol zum ersten Mal beschrieben ist, Versuche über die Reduction dieses Aethers mit. Er erhielt durch Reduction mit Schwefelammonium das Benzolhydrazophenetol (Schmelzpunkt 73—74°), aus letzterem durch Umlagerung mit concentrirter Salzsäure oder besser mit einer kochenden Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure eine der Hydrazoverbindung isomere Base vom Schmelzpunkt 79—80°, deren Zusammensetzung er durch die Analyse feststellte, von welcher er das Verhalten gegen Eisenchlorid und Platinchlorid kurz beschreibt, und welche er als Diphenyl-Derivat anspricht. Noelting und Werner haben dann gelegentlich ihrer Untersuchung über die aus Diphenylbasen entstehenden Azofarbstoffe diese Base wieder dargestellt [3]), erwähnen, dass sie auch direct durch Behandlung des Azokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht, halten es für höchst wahrscheinlich, dass ihr eine dem Diphenylin analoge Constitution zukommt, machen aber sonst

[1]) Diese Berichte XXIII, 3252.
[2]) Beiträge zur Kenntniss einiger Oxyazoderivate des Benzols. Zürich 1883.
[3]) a. a. O., S. 3256.

über ihre Eigenschaften und ihr Verhalten keine neuen Angaben, abgesehen von der Bemerkung, »dass sie keine direct ziehenden Farbstoffe liefert«.

Durch ein ausführlicheres Studium der Reactionen dieser Base sind wir nun zu dem Resultat gelangt, dass dieselbe keineswegs als Aethoxydiphenylin aufgefasst werden darf, dass vielmehr in ihrer Bildung das erste Beispiel für einen bisher noch nicht beobachteten eigenartigen Umlagerungsprocess von Hydrazoverbindungen vorliegt, der voraussichtlich — wie die längst bekannte Bildung von Diphenylbasen — bei einer grossen Zahl von Hydrazoverbindungen sich abspielen wird.

I. Die Reduction des Benzolazophenetols mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Zur Darstellung unseres Ausgangsmaterials — des Benzolazophenetols — verfuhren wir folgendermaassen. 40 g Oxyazobenzol wurden mit 5 g Natrium in Alkohol gelöst, dazu 35 g Jodäthyl gegeben, und 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde in der Mischung nochmals 1 g Natrium aufgelöst, und nach Zusatz von 7 g Jodäthyl wiederum 2 Stunden gekocht. Die Lösung wurde nun in eine grössere Menge alkalisch gemachtes Wasser gegossen, wobei das unveränderte Oxyazobenzol in Lösung bleibt, der Aether aber gefällt wird; letzterer wird aus Alkohol umkrystallisirt; in Uebereinstimmung mit Bohn fanden wir seinen Schmelzpunkt bei 77—78°.

Zur Reduction verwendeten wir auf 10 g Benzol-azo-phenetol eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38 procentiger Salzsäure[1]). Nach dem Eintragen des Azokörpers in diese Lösung erwärmt man gelinde; die Reaction tritt dann nach kurzer Zeit unter lebhaftem Aufkochen ein; zur Vollendung genügt es, noch einige Minuten zu kochen. Eine vollständige Entfärbung erfolgt zwar nicht — wohl infolge der Bildung geringer Mengen von gefärbten Nebenproducten —, vielmehr bleibt die Flüssigkeit ziemlich dunkel gefärbt. Man lässt über Nacht stehen und findet am nächsten Tage ein Zinndoppelsalz in Form einer dunklen harzigen Masse abgeschieden, während die darüber stehende Flüssigkeit nun fast farblos oder schwach gelblich erscheint. Aus der abgegossenen Flüssigkeit kann man noch eine nicht ganz unbeträchtliche Menge desselben Zinndoppelsalzes gewinnen, wenn man sie vorsichtig successive mit kleinen Mengen Wasser versetzt: der Wasserzusatz bewirkt zunächst Abscheidung einer milchigen Trübung; bei kräftigem Schütteln vereinigt sich die abgeschiedene Substanz zu einem Harzklümpchen, das man jedesmal vor Zusatz einer neuen Menge Wasser entfernt.

---

[1]) Vergl. O. N. Witt, diese Berichte XXI, 347 (1888).

Der leichteren Ausdrucksweise wegen sei dieses zunächst harzig auffallende Zinndoppelsalz als Fraction *A* bezeichnet; es sei bemerkt, dass dasselbe durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen farblosen Krystallen erhalten kann. Aus den vom Zinndoppelsalz A getrennten salzsauren Laugen schied sich zuweilen sehr bald, oft aber erst nach längerem Stehen ein anderes Zinndoppelsalz als dichter weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher als Fraction *B* bezeichnet werden möge, während endlich die keine Krystalle mehr absetzende Lauge unter der Bezeichnung *C* weiter unten behandelt werden soll.

Die Base des Zinndoppelsalzes A erhält man in üblicher Weise, indem man zunächst das Zinn aus der heissen wässrigen Lösung — wir verwendeten zur Lösung des aus 10 g Benzolazophenetol gewonnenen Salzes etwa 150 g Wasser — durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Aus der heiss vom Schwefelzinn filtrirten Lösung krystallisirt das Chlorhydrat der Base schon ohne weitere Concentration beim Erkalten theilweise aus. Um eine vollständige Abscheidung zu erzielen, wurde der Umstand benutzt, dass es in überschüssiger Salzsäure sehr schwer löslich ist; durch Zusatz von etwa 30 ccm concentrirter Salzsäure erhält man einen dicken weissen Niederschlag des Chlorhydrats, der scharf abgesogen, dann auf Thon und endlich im Vacuum neben Kali getrocknet wird, wenn man das Chlorhydrat als solches aufbewahren will. Handelt es sich um die Gewinnung der freien Base, so versetzt man die wässrige kalte Lösung des Salzes mit Alkali; die zunächst in Form einer milchigen Trübung ausfallende Base setzt sich bei einigem Stehen in langen feinen Nadeln ab; zur Reinigung wird sie aus verdünntem Alkohol krystallisirt und zeigt dann den Schmelzpunkt 79—80° (vergl. unten). Das Chlorhydrat sowie die Base oxydiren sich in feuchtem Zustand und in Lösung leicht unter Violettfärbung; trocken sind sie ganz beständig.

Die Analyse der Base führte zur Formel $C_{14}H_{16}N_2O$; sie enthält also zwei Wassersoffatome mehr als der zur Reduction verwendete Azokörper $C_{14}H_{14}N_2O$ und kann mithin als ein Umlagerungsproduct seiner Hydrazoverbindung betrachtet werden:

	Berechnet	Gefunden	
C	73.63	73.77	73.91 pCt.
H	7.03	7.20	7.42 »
N	12.31	—	12.68 »

Da die Base zwei Stickstoffatome enthält, so konnte sie zur Bildung des Chlorhydrats zwei oder nur ein Molekül Chlorwasserstoff fixiren; die Analyse des Chlorhydrats führte zur Formel $C_{14}H_{16}N_2O \cdot HCl$:

	Berechnet	Gefunden
N	10.61	10.81 pCt.
Cl	13.41	13.83 »

Zur Charakterisirung der Base sei hinzugefügt, dass der anfänglich gefundene Schmelzpunkt durch häufiges Umkrystallisiren auf 95° steigt. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Ligroïn weniger leicht, aber noch immer beträchtlich löslich. Sie krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in langen schwach violett gefärbten Nadeln aus.

Diese Base entspricht in ihrer Zusammensetzung der von Bohn analysirten Base; auch der zuerst gefundene Schmelzpunkt stimmt mit Bohn's Angabe überein. Ebenso zeigt sie die charakteristische, von Bohn angegebene Reaction mit Eisenchlorid; sie giebt in verdünnter salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine schön rothe Färbung, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in dunkles Blau übergeht (man darf indess nicht gar zu viel Salzsäure zugeben, da durch einen sehr grossen Ueberschuss wieder Entfärbung eintritt). Auch wird sie — Bohn's Beschreibung entsprechend — von Platinchlorid oxydirt. Wir haben uns ferner überzeugt, dass sie auch durch Behandlung des Benzol-hydrazo-phenetols mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht, halten sie demnach für identisch mit der von Bohn zuerst dargestellten Verbindung und bezeichnen sie im Folgenden als »Bohn'sche Base«. Sie ist das Hauptproduct der Reaction man erhält von ihrem Chlorhydrat durchschnittlich 60 g aus 100 g Benzol-azo-phenetol. Ihr Verhalten wird in den folgenden Abschnitten II—IV dieser Mittheilung ausführlich besprochen.

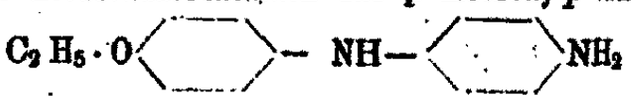
Die Base des Zinndoppelsalzes B wird in einer späteren Mittheilung gekennzeichnet werden. Sie ist der Bohn'schen Base isomer[1]).

Die Basen der salzsauren Lauge C: Eine Laugenmenge, wie sie bei der Reduction von 40 g Benzol-azo-phenetol erhalten war, wurde mit festem Kali versetzt, bis sich der grösste Theil der ausgeschiedenen Zinnoxyde wieder gelöst hatte; die in Freiheit gesetzten Basen wurden nun ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 9 g eines flüssigen Basengemisches. Letzteres wurde mit Hülfe einer kleinen Linnemann'schen Colonne fractionirt und lieferte die folgenden Fractionen:

a) 180—190° circa 2 g
b) 190—210° » 2 g
c) 240—260° » 4 g.

---

[1]) Ihre Untersuchung habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Klein durchgeführt. Aus dem Ergebniss unserer Versuche sei schon heute mitgetheilt, dass auch diese Base die Constitution einer Aethoxydiphenylins nicht besitzt, vielmehr höchstwahrscheinlich das *p*-Aethoxy-*p*-Amido-Diphenylamin:



ist.

J.

Die Fraction a wurde als Anilin durch die Chlorkalk-Reaction, die Carbylamin-Reaction und durch Ueberführung in Acetanilid, das mit dem Schmelzpunkt 113° erhalten wurde, identificirt.

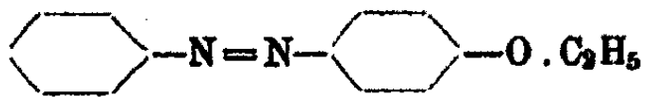
Die Fraction c erwies sich als *p*-Phenetidin durch folgende Feststellungen: Das daraus gewonnene Chlorhydrat schmilzt nach dem Sublimiren bei 235° und giebt mit Chlorkalk eine rothbraune, mit Eisenchlorid eine tiefviolette Reaction [1]); das mit Essigsäureanhydrid aus der Base dargestellte Acetylderivat zeigt den Schmelzpunkt 133—134° des Phenacetins und den für Phenacetin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\ NH.CO.CH_3\end{matrix}$$

geforderten Stickstoffgehalt:

	Berechnet	Gefunden
N	7.84	7.99 pCt.

Durch die sichere Constatirung von Anilin und *p*-Phenetidin als Spaltungsproducten ist die Constitution:



für den Aethyläther des Oxyazobenzols erwiesen. Nach den oben angeführten Zahlen, unterliegen bei den von uns gewählten Reductionsbedingungen ungefähr 25 pCt. des angewendeten Aethers der Spaltung.

II. Nachweis, dass die Bohn'sche Base die Reactionen eines Orthodiamins zeigt.

Bei unseren Versuchen über das Verhalten der Bohn'schen Base haben wir zunächst die Einwirkung von salpetriger Säure studirt. Wir gingen dabei noch von der Auffassung der Base als Aethoxydiphenylin,

$$\begin{matrix}C_6H_3<\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\ NH_2\end{matrix}\\ |\\ C_6H_4.NH_2,\end{matrix}$$

aus und wollten diese Formel dadurch stützen, dass wir aus der zu erwartenden Tetrazoverbindung durch Kochen mit Wasser einen stickstofffreien Körper, ein Aethyltrioxydiphenyl:

$$\begin{matrix}C_6H_3<\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\ OH\end{matrix}\\ |\\ C_6H_4-OH,\end{matrix}$$

darzustellen suchten. Dass sich die Base normal diazotiren lässt, mussten wir auch aus der Bemerkung von Noelting und Werner

[1]) Vergl. Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte XVII, 884.

entnehmen, »dass sie keine direct ziehenden Farbstoffe liefert«; in dem Zusammenhang, in dem sich diese Bemerkung findet, kann man sie kaum anders als so deuten, dass zwar Azofarbstoffe daraus erhalten wurden, die aber Baumwolle nicht direct anfärben. Wir waren daher sehr überrascht, zu finden, dass sich die Bohn'sche Base überhaupt nicht normal diazotiren lässt, vielmehr nach Art der Orthodiamine ein Azimid liefert. Diese Beobachtung bildete den Ausgangspunkt für die in diesem Abschnitt zu beschreibenden Versuche, deren Verlauf dann zu einer ganz anderen Auffassung der Bohn'schen Base führte.

Azimid der Bohn'schen Base: Bei unseren ersten Versuchen wandten wir natürlich, durch obige Auffassung geleitet, auf 1 Molekül Base 2 Moleküle Nitrit an; als dann festgestellt war, dass die Base ihrer Hauptmenge nach in ein Azimid übergeht, wurde bei späteren Darstellungen nur etwas mehr als die von der Gleichung:

$$C_{14}H_{16}N_2O + HNO_2 = C_{14}H_{13}N_3O + 2H_2O$$

geforderte Nitritmenge in Anwendung gebracht. Wir fanden für die Gewinnung des nicht ganz leicht zu reinigenden Azimids das folgende Verfahren zweckmässig.

2 g des salzsauren Salzes werden in ca. 50 g Wasser gelöst, darauf etwas Salzsäure zugefügt, wodurch wieder Abscheidung des salzsauren Salzes eintritt; zu diesem Brei wird unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 0.6 g Natriumnitrit langsam zugefügt. Die Flüssigkeit wird nun nicht, wie bei gewöhnlichen Diazotirungen, klar (auch nicht auf Zusatz von mehr Natriumnitrit); vielmehr geht, indem das Gemisch sich violet färbt, der ursprünglich krystallinische Niederschlag des Chlorhydrats in ein dunkel gefärbtes Harz über, welches sich nach einigem Stehen auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes absetzt. Dieses Harz löst sich leicht in Alkohol auf; die dunkelrothe alkoholische Lösung wird mit ziemlich viel Wasser versetzt, wobei zunächst eine milchige Trübung eintritt. Nach einiger Zeit indess findet man die Substanz in Krystallblättchen abgeschieden, die noch mit einer dunklen Schmiere stark verunreinigt sind. Zur Entfernung dieser intensiv färbenden Verunreinigungen erwies sich die Krystallisation aus einem Gemisch von viel Ligroïn und ganz wenig Benzol (etwa 10 : 1) als sehr geeignet, welches die Schmieren zurücklässt, die Azimidoverbindung aber in der Wärme ziemlich reichlich löst. Zur völligen Reinigung bedarf die auch jetzt noch schwach röthlich gefärbte Substanz noch mehrfacher Krystallisationen — am besten aus verdünntem Alkohol; der Farbstoff haftet ihr sehr hartnäckig an; schliesslich aber gelingt es doch, sie ganz farblos zu erhalten.

Die Analyse zeigte, dass der Körper der aus obiger Bildungsgleichung sich ergebenden Formel $C_{14}H_{13}N_3O$ entsprechend zusammengesetzt ist:

	Berechnet	Gefunden
C	69.72	69.72 pCt.
H	5.45	5.74 »
N	17.62	17.62 »

Die Analyse schliesst indess die Möglichkeit nicht aus, dass die Verbindung aus 2 Molekülen Base durch Einwirkung von 2 Molekülen salpetriger Säure sich bildet und etwa eine Formel, wie:

$$C_2H_5.O.C_6H_3-N=N.NH-C_6H_3.O.C_2H_5$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad C_6H_4-NH.N=N-C_6H_4,$$

besitzt. Es wurde daher noch eine Moleculargewichtsbestimmung der Verbindung nach der Gefriermethode in Eisessiglösung ausgeführt, deren Resultat:

	Berechnet	Gefunden	
M	239	219	232

die einfachste Molecularformel, $C_{14}H_{13}N_3O$, sicherstellt.

Die Verbindung schmilzt bei 107°—108°, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn weniger löslich; besonders schön erhält man sie durch Krystallisation aus Eisessig in glasglänzenden, völlig durchsichtigen, rechteckigen Tafeln. Sie besitzt schwach basischen Charakter, löst sich in concentrirter Salzsäure zu einer farblosen Lösung, aus der sie durch Verdünnung mit Wasser wieder unverändert ausfällt; aus der salzsauren Lösung fällt Goldchlorid ein schön krystallisirtes gelbes Doppelchlorid.

Die Farblosigkeit der Verbindung, ihr schwach basischer Charakter und ihre Zusammensetzung führen dazu, sie als zur Klasse der Azimide gehörig zu betrachten. Hierzu kommt als wichtiges Argument ihre ausserordentliche Beständigkeit; kleinere Mengen der Substanz lassen sich ohne jede Veränderung bei hoher Temperatur im Reagensglase destilliren. Weitere Belege für die Azimidnatur der Verbindung liefert das im Abschnitt III zu schildernde Verhalten gegen Jodmethyl, ferner der Umstand, dass auch in anderen Reactionen die Bohn'sche Base sich wie ein Orthodiamin verhält.

Nach diesem Befunde musste nun die oben citirte Angabe von Noelting und Werner, wonach aus der Bohn'schen Base Azofarbstoffe erhältlich sind, sehr befremdlich erscheinen und bedurfte einer Prüfung. Wenn die Base ein Azimid liefert — d. h. also, wenn die ursprünglich wohl entstehende Diazoverbindung in ein inneres Anhydrid übergeht, — so ist nicht einzusehen, woher der für die Bildung von Azofarbstoffen nothwendige Paarling kommen soll. Wir

vermutheten, dass Noelting und Werner eine etwas verunreinigte Base, der vielleicht geringe Mengen von Anilin und Phenetidin anhaften mochten, in Händen hatten und wiederholten daher den Diazotirungs-Versuch mit einer sehr häufig umkrystallisirten Substanzprobe. Hierbei zeigte sich, dass in der That die von dem rohen Azimid abfiltrirte Lösung noch die Eigenschaften einer Diazolösung besitzt; sie entwickelt beim Kochen Stickstoff und giebt beim Vermischen mit alkalischer *α*-Naphtollösung sehr deutliche Rothfärbung. Es ergiebt sich hieraus, dass die Bohn'sche Base bei der Einwirkung von salpetriger Säure nicht vollständig in das Azimid übergeht, sondern zum Theil — wenn auch wohl nur zum sehr geringen Theil — eine Diazoverbindung liefert.[1])

Die im Vorstehenden beschriebene Beobachtung der Azimidbildung bei der Diazotirung der Bohn'schen Base musste zu Versuchen anregen, ob auch in anderen Reactionen die Base sich wie ein Orthodiamin verhält. In dieser Richtung war zunächst das Verhalten gegen organische Säuren bezw. deren Anhydride zu prüfen, durch deren Einwirkung die Bildung von basischen Anhydroverbindungen zu erwarten war. Der mit Ameisensäure angestellte Versuch lieferte sofort eine Bestätigung dieser Erwartung.

Methenylverbindung der Bohn'schen Base: Die Base wurde mit der zehnfachen Menge wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Als die Lösung nun in Wasser gegossen wurde, zeigte sich bereits, dass eine basische Verbindung gebildet war; denn die Mischung blieb klar und erst auf Zusatz von überschüssiger Sodalösung erfolgte Trübung durch Abscheidung der gebildeten Methenylbase. Letztere wurde ausgeäthert und hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers als Oel, das erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Um sie rasch zu reinigen, erwies sich die Verwandlung in ihr Nitrat, welches in salpetersäurehaltigem Wasser sehr schwer löslich ist und gut krystallisirt, als zweckmässig. Man löst die Base zunächst in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser auf und fügt

---

[1]) Wir haben die so entstehenden Azofarbstoffe nicht isolirt und nicht näher untersucht; da sich aus den weiter unten beschriebenen Umwandlungen der Bohn'schen Base ergiebt, dass letztere überhaupt kein Diphenyl-Derivat und kein primäres Diamin ist, so gehören sie selbstverständlich nicht zur Gruppe der Disazofarbstoffe, und ihre Färbe-Eigenschaften können daher nicht zur Bestätigung der Regel herangezogen werden, nach welcher die vom Diphenylin und analogen Basen sich ableitenden Azofarbstoffe Baumwolle nicht direct anfärben. Auf Grund weiterer Versuche, die erst später veröffentlicht werden sollen, kann ich schon heute mittheilen, dass auch die von Noelting und Werner in derselben Richtung untersuchten Basen aus Phenyl-azo-orthokresetol und Orthotolyl-azo-phenetol nicht zur Klasse der Diphenylbasen gehören dürften.

nun einige Cubikcentimeter starker Salpetersäure zu; das Nitrat scheidet sich sofort als Krystallbrei ab und ist in der Regel gleich farblos; nöthigenfalls löst man es noch einmal in wenig Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt die erkaltete Lösung wieder mit Salpetersäure. Aus dem Nitrat erhält man durch Zersetzung mit Soda, Ausäthern und Krystallisation aus Ligroïn nun die reine Base, deren Analyse zeigte, dass sie nach der Gleichung

$$C_{14}H_{16}N_2O + CH_2O_2 - 2H_2O = C_{15}H_{14}N_2O$$

gebildet ist.

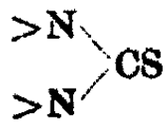
	Berechnet	Gefunden
C	75.60	75.72 pCt.
H	5.89	5.91 »
N	11.80	11.69 »

Die Verbindung bildet derbe farblose Krystalle, schmilzt bei 77—78° und ist in Aether und Weingeist leicht, in Ligroïn weniger leicht löslich. Die verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen voluminösen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, mit Platinchlorid einen harzigen braunen Niederschlag.

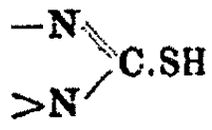
Eine Aethenylverbindung der Bohn'schen Base erhält man in ganz analoger Weise durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Bohn'sche Base. Die Aethenylbase selbst wurde nicht krystallisirt, sondern nur ölig erhalten; daher wurde zur analytischen Bestätigung das wieder in hübschen derben Nadeln aus der salpetersauren Lösung krystallisirende Nitrat verwendet, welches sich als nach der Formel $C_{16}H_{16}N_2O.HNO_3$ zusammengesetzt erwies:

	Berechnet	Gefunden
N	13.37	13.54 pCt.

Ein Schwefelkohlenstoff-Derivat der Bohn'schen Base, das wohl als eine Anhydroverbindung der Thiokohlensäure mit der Gruppe:



bezw.



aufzufassen ist und sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, sei im Anschluss an diese basischen Anhydroverbindungen beschrieben. Löst man 0.2 g der Base in 5 ccm Alkohol und 5 ccm Schwefelkohlenstoff und erhitzt 6 Std. auf dem Wasserbade unter Rückfluss, so scheiden sich beträchtliche Mengen des unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung gebildeten Reactionsproducts schon beim Erkalten der Mischung in langen Nadeln ab. Um bessere Ausbeute zu erzielen, verjagt man den überschüssigen Schwefelkohlenstoff und

krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Das so erhaltene Product, das in quantitativer Ausbeute entsteht, wurde der Analyse unterworfen, welche die von der Bildungsgleichung:

$$C_{14}H_{16}N_2O + CS_2 - H_2S = C_{15}H_{14}N_2SO$$

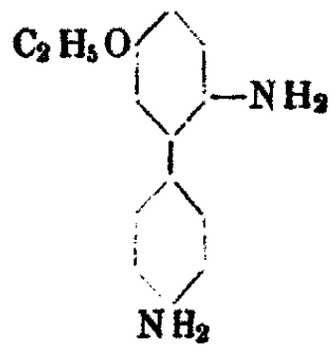
geforderte Zusammensetzung erwies:

	Berechnet	Gefunden
N	10.40	10.14 pCt.
S	11.87	12.06 »

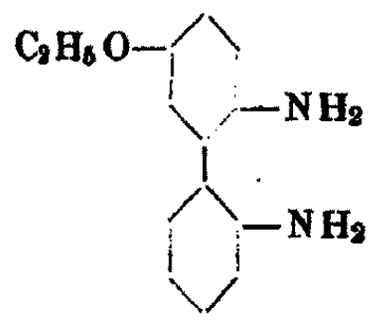
Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, weissen, seideglänzenden, asbestähnlichen Nadeln, schmilzt bei 229° und wird von Alkohol selbst in der Wärme nicht reichlich gelöst. Sie besitzt saure Natur, löst sich daher in verdünnter Kalilauge auf und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

III. Die Constitution der Bohn'schen Base.

Der Verlauf der im vorigen Abschnitt geschilderten Versuche hatte erkennen lassen, dass die Bohn'sche Base in mehreren Reactionen sich wie ein Orthodiamin verhält. Man konnte demnach kaum noch an der aus Analogie-Schlüssen in Rücksicht auf ihre Entstehung gefolgerten Formel:



festhalten, da man ja weiss, dass das Diphenylin sich normal diazotiren lässt und eine Diacetylverbindung liefert. Die Orthodiamin-Natur der Base würde sich indessen allenfalls bei der in folgender Formel wiedergegebenen Stellung der Amidgruppen:



verstehen lassen, welche der Peri-Stellung in der Naphtalinreihe entspricht[1]); zu Gunsten dieser Möglichkeit liesse sich die Anhydrid-

[1]) Vergl. Bamberger u. Philip, diese Berichte 20, 240.

bildung der Diphensäure anführen, deren Carboxylgruppen ja diese Peri-Diphenyl-Stellung inne haben.

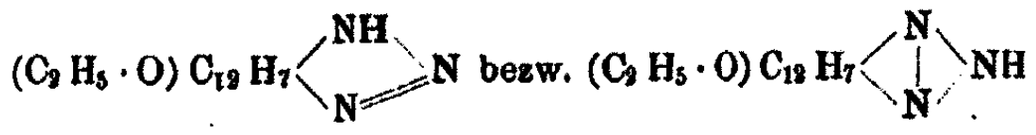
Allein zur Zeit unserer Versuche wurde das Peri-diamido-diphenyl von Täuber [1]) entdeckt und erwies sich in seinem Verhalten nach den Angaben dieses Autors als ganz abweichend von der Bohn'schen Base; denn es lässt sich in eine Tetrazoverbindung überführen, liefert also durch Einwirkung von salpetriger Säure kein Azimid; es giebt durch Kochen mit Eisessig keine Anhydroverbindung, sondern ein Diacetylderivat.

Wenn man nun auch allenfalls aus stereochemischen Speculationen die Möglichkeit zweier Peri-Diphenyl-Stellungen, von denen die eine maleïnoïde zur Bildung von Anhydroverbindungen geeignet, die andere fumaroïde dafür ungeeignet ist, herleiten und durch derartige Erwägungen die Differenz im Verhalten der Bohn'schen und Täuber'schen Base erklären könnte, so haben doch weitere Beobachtungen über das Azimid der Bohn'schen Base gezeigt, dass die Auffassung der Base als primäres Diamin der Diphenylgruppe überhaupt nicht aufrecht erhalten werden kann.

Wäre nämlich die Bohn'sche Base ein Aethoxy-diamidodiphenyl, dessen Formel unabhängig von jeder Annahme über die Stellung der Gruppen durch den Ausdruck:

$$(C_2H_5 \cdot O) \cdot C_{12}H_7 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

gegeben wird, so würde das Azimid durch die Formel:



ausgedrückt werden, enthielte mithin in der Azimidgruppe noch ein vertretbares Wasserstoffatom und gehörte zur Klasse der secundären Azimide. Nach den über solche Verbindungen vorliegenden Angaben [2]) müsste sich nun die Gegenwart eines Wasserstoffatoms in der Azimidgruppe durch saure Natur — Löslichkeit in Alkalien, sowie Bildung von Silber- und Quecksilbersalzen — und Acetylirbarkeit des Azimids zu erkennen geben.

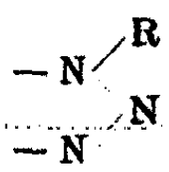
Aber alle diese Eigenschaften zeigt unser Azimid nicht. Es löst sich nicht in Alkalien, es giebt in alkoholischer Lösung mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag. Als wir es mit überschüssigem Acetylchlorid längere Zeit unter Rückfluss kochten, das Acetylchlorid dann verjagten und den Rückstand aus Ligroïn umkrystallisirten, schieden sich zwar neben den charakte-

[1]) Diese Berichte 24, 198.

[2]) Vgl. besonders: Zincke u. Lawson: Ann. 240, 110. — Zincke u. Arzberger, Ann. 249, 350. — Nölting u. Abt, Ber. 20, 2999.

ristischen tafelförmigen Krystallen des Azimids einige farblose glänzende Nadeln von anderem Aussehen ab, die aber nach ganz kurzem Liegen an der Luft ihren Glanz verloren und nun nach nochmaliger Krystallisation ebenfalls die Form und den Schmelzpunkt des unveränderten Azimids zeigten; jene nadelförmigen Krystalle dürften danach nichts anderes als eine lockere Verbindung des Azimids mit Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid darstellen.

Dieses Verhalten musste Zweifel an der secundären Natur unseres Azimids erwecken; es wies darauf hin, dass eher in unserer Substanz ein tertiäres Azimid — d. h. eine Verbindung mit der Gruppe:



— vorliegen möchte. Um über diese Frage in's Klare zu kommen, haben wir die Einwirkung von Jodmethyl auf die fragliche Substanz untersucht. Enthielt unser Azimid $C_{14}H_{13}N_3O$ noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom, so müsste letzteres bei der Behandlung mit Jodmethyl zunächst durch Methyl ersetzt, darauf Jodmethyl zur Bildung eines quaternären Azammoniumjodids fixirt werden:

$$C_{14}H_{12}O:N_3H + 2\,CH_3J = C_{14}H_{12}O:N_3(CH_3)\cdot CH_3J + HJ;$$

besässe es dagegen die Constitution eines tertiären Azimids, so müsste schon die Addition von einem Molekül Jodmethyl zur Bildung einer Azammonium-Verbindung genügen:

$$C_{14}H_{13}O:N_3 + CH_3J = C_{14}H_{13}O:N_3\cdot CH_3J.$$

Einwirkung von Jodmethyl auf das Azimid der Bohnschen Base: Das Azimid wurde mit der zehnfachen Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt; als dann der Rohrinhalt, welcher theils schon aus goldgelben Nadeln bestand, zur Verjagung des überschüssigen Jodmethyls auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wurde, hinterblieb eine Masse, die sich in heissem Wasser leicht löste. Die filtrirte und darauf genügend eingeengte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von langen goldgelben glänzenden Nadeln. Die so erhaltene Verbindung zeigt in allen Stücken das Verhalten eines Azammoniumjodids; aus ihrer wässerigen Lösung wird durch Kali nicht etwa eine Base, sondern vielmehr das unveränderte Jodid abgeschieden; dagegen erhält man durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und Schwermetallsalze wie Eisenvitriol und Kupfervitriol fällt.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob diese durch ihr Verhalten als quaternäres Jodid gekennzeichnete Verbindung der Formel

$C_{16}H_{18}N_3OJ$ oder $C_{15}H_{16}N_3OJ$ entspricht. Die Differenzen in den sich für beide Möglichkeiten berechnenden Procentzahlen sind zwar grösser als die üblichen Analysenfehler, immerhin aber doch so unbedeutend, dass es uns nicht gerathen schien, auf diese für uns nun so wichtige Frage die Antwort lediglich in Analysenzahlen zu suchen. Wir haben uns begnügt, den Jodgehalt, für welchen die Differenz verhältnissmässig gross ist, einmal zu bestimmen:

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_3OJ$	Berechnet für $C_{15}N_{16}N_3OJ$	Gefunden
J	32.06	33.29	33.59 pCt.

und darauf verzichtet, diese deutlich zu Gunsten der tertiären Natur unseres Azimids sprechende Zahl durch weiteres analytisches Material zu ergänzen. Denn es schien uns viel aussichtsvoller und sicherer, die Entscheidung auf einem anderen Wege zu suchen.

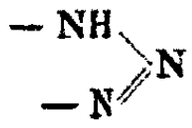
Es war zu erwarten, dass das beschriebene quaternäre Jodid sich durch Erhitzen in Jodmethyl und ein tertiäres Azimid spalten würde. War nun unser Azimid von vornherein eine tertiäre Verbindung, so musste durch diese Spaltung die ursprüngliche Substanz regenerirt werden; enthielt es dagegen noch ein vertretbares Wasserstoffatom, so musste ein Methylderivat der ursprünglichen Verbindung entstehen. Der durch diese Erwägung veranlasste Versuch hat ein unzweideutiges Resultat geliefert.

Die Spaltung wurde durch Erhitzen des Jodmethylats auf 190° in einer offenen rechtwinklig gebogenen Glasröhre, die an dem einen Ende behufs Aufnahme der Substanz zu einer Kugel aufgeblasen war, ausgeführt. Nach dem Schmelzen der Substanz war eine ziemlich reichliche Gasentwickelung durch das Abdestilliren von Jodmethyl zu bemerken. Nachdem jene Temperatur etwa eine Stunde lang constant erhalten war, wurde der Versuch beendet. Der Rückstand wurde mit Ligroïn extrahirt, und aus der Ligroïn-Lösung kam nun unser ursprüngliches Azimid in seiner charakteristischen Krystallform heraus; nach nochmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 108°; zum Ueberfluss wurde sein Vorliegen noch durch eine Stickstoff-Bestimmung:

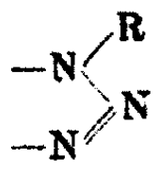
	Berechnet	Gefunden
N	17.62	17.72 pCt.

bestätigt — ein methylirtes Azimid würde 16.63 pCt. N verlangen. — Eine kleine Menge des Erhitzungsproductes, die bei der Behandlung mit siedendem Ligroïn nicht in Lösung ging, erwies sich als unverändertes Azammoniumjodid durch Löslichkeit in Wasser, Fällbarkeit mit Kali und Jodgehalt; die Spaltung war mithin nicht ganz vollständig verlaufen.

Das Azimid der Bohn'schen Base liefert also durch Addition von Jodmethyl ein quaternäres Azammoniumjodid, welches durch Abspaltung von Jodmethyl wieder in das ursprüngliche Azimid verwandelt wird. Es geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass jenes Azimid nicht ein vertretbares Wasserstoffatom und demnach nicht die Gruppe:



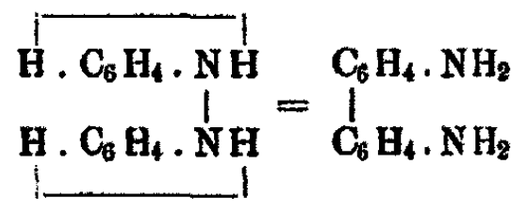
enthalten kann, dass es vielmehr ein tertiäres Azimid mit der Gruppe:



sein muss. Demzufolge kann die Bohn'sche Base selbst nicht ein primäres Diamin sein, muss vielmehr eine Imidgruppe und eine Amidgruppe in ihrem Molekül enthalten.

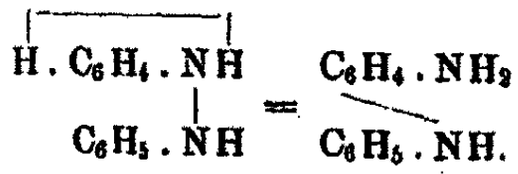
Wie konnte eine solche Base durch Umlagerung einer Hydrazoverbindung entstehen?

Aus zahlreichen Beispielen ist bekannt, dass Hydrazoverbindungen unter Umständen — wenn bestimmte Stellungen der Benzolkerne unbesetzt sind — sich in Basen mit zwei Amidgruppen umlagern. Wenn man eine Erklärung für diese merkwürdige »Benzidin-Umlagerung« sucht, so könnte man an eine intramoleculare Reduction und Oxydation denken. Die Gegenwart von starken Säuren wird die Verwandlung der indifferenten Hydrazogruppe —NH.NH— in zwei basische Amidgruppen begünstigen; um den hierfür nöthigen Wasserstoff zu liefern, giebt jeder Benzolkern je ein Wasserstoffatom ab, und an den von Wasserstoff nun befreiten Stellen vereinigen sich die beiden Benzolkerne mit einander. Im einfachsten Fall — beim Hydrazobenzol — wird dieser Vorgang durch die Gleichung:



ausgedrückt. Träte nun eine solche Wanderung von Wasserstoff nur in einem Benzolkern ein, so würde die zugehörige Imidgruppe wieder in Amid verwandelt, müsste sich von der zweiten Imidgruppe trennen,

und letztere könnte nun mit der am Stickstoff freien Valenz in die offene Stelle des Benzolkerns eingreifen:

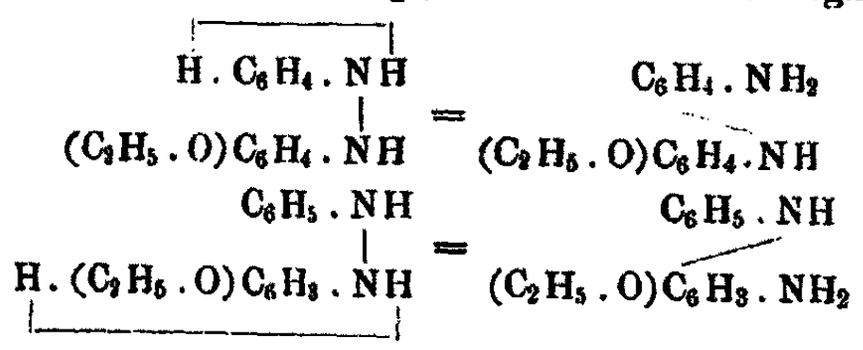


So könnte — gewissermaassen durch eine »halbe Benzidinumlagerung« — aus dem Hydrazobenzol eine Base mit einer Amidgruppe und einer Imidgruppe (Amidodiphenylamin) entstehen.

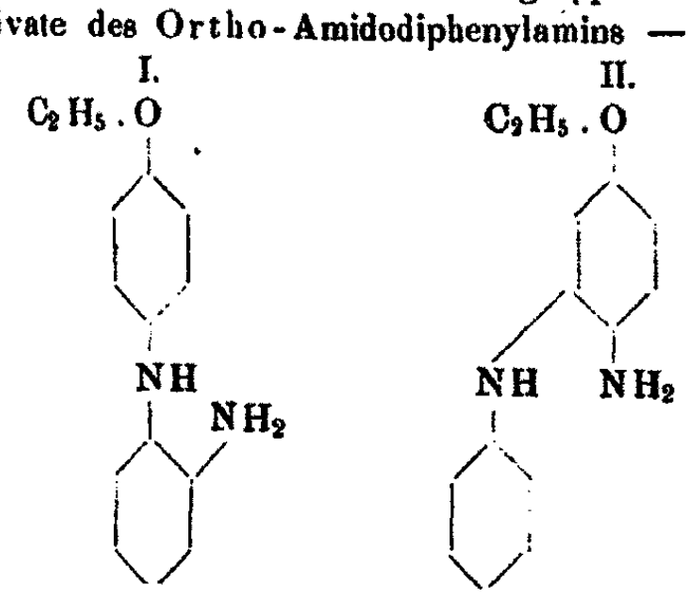
Ob eine solche Umwandlung gerade beim Hydrazobenzol möglich ist, wäre zum Gegenstand besonderer Versuche zu machen; es ist nicht sonderlich wahrscheinlich, da die beiden Hälften des Moleküls gleich sind, und daher kein Grund dafür vorliegt, warum eine Hälfte ein besonderes Verhalten zeigen sollte. In unserem Falle aber sehen wir aus einer Hydrazoverbindung mit zwei ungleichen Hälften:

$$C_6H_5-NH.NH-C_6H_4.O.C_2H_5$$

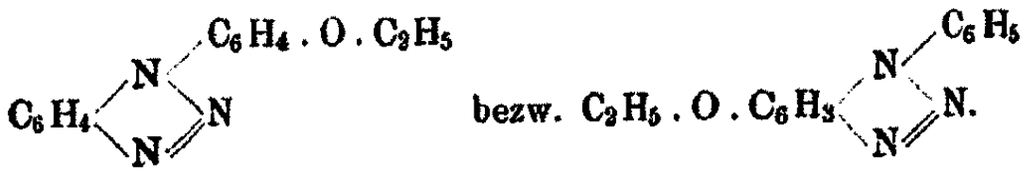
thatsächlich eine Base hervorgehen, die zweifellos eine Amidgruppe und eine Imidgruppe enthält. Es liegt daher nahe, diese Base als auf die bezeichnete Weise gebildet anzusehen. Infolge der Ungleichheit der beiden Molekülhälften ist es hier nicht gleichgültig, in welchem Benzolkern die Wanderung erfolgt; man hat die beiden Möglichkeiten:



zu unterscheiden. In Rücksicht auf die Orthodiaminnatur der gewonnenen Base wären ferner diese zwei möglichen Reactionsproducte bezüglich der Stellung der Imid- und Amidgruppe in folgender Weise — als Derivate des Ortho-Amidodiphenylamins — zu formuliren:



Mit diesen beiden Formeln würde das Verhalten der Bohn'schen Base — soweit es bis jetzt betrachtet wurde — in jeder Weise harmoniren. Es erklärt sich, warum die Base nur ein Molekül Chlorwasserstoff zur Salzbildung fixirt, warum sie wie ein Orthodiamin fungirt, denn sie ist ja nichts anderes als ein Derivat des Orthophenylendiamins; es erklärt sich endlich die tertiäre Natur der entsprechenden Azimido-Verbindung:

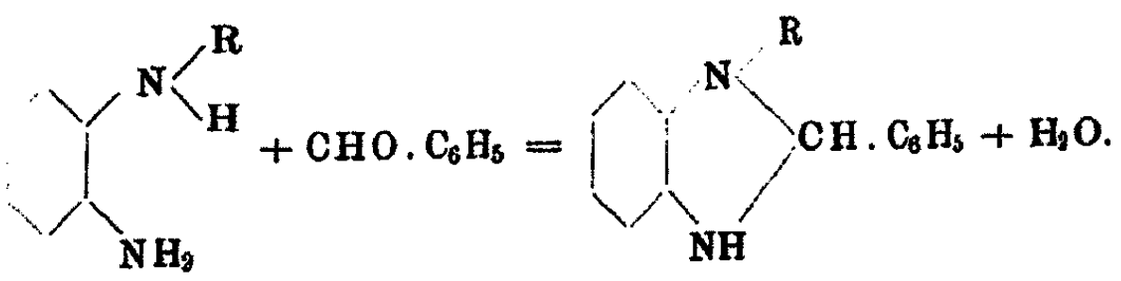


Durch diese Erwägungen wurden unsere weiteren Versuche bestimmt. Es handelte sich zunächst darum, das Verhalten der Bohn'schen Base speciell darauf zu prüfen, ob es dem typischen Verhalten des Orthoamidodiphenylamins und ähnlicher Basen entspricht. Gerade in der letzten Zeit sind für diese Basen durch Untersuchungen von O. N. Witt, Otto Fischer (mit Sieder und Busch), Kehrmann und Messinger charakteristische Reactionen bekannt geworden, deren Anwendung zur Prüfung der Frage sehr geeignet erschien.

IV. Anwendung der typischen Reactionen des Orthoamidodiphenylamins auf die Bohn'sche Base.

Einwirkung von Benzaldehyd auf die Bohn'sche Base.

Nach dem von O. Fischer u. Sieder [1]) beim Orthoamidoditolylamin angestellten Versuch war die Bildung einer basischen dihydrirten Anhydroverbindung zu erwarten:



0.5 g Base, 0.35 g Benzaldehyd und 3 ccm Alkohol wurden auf dem Wasserbade erwärmt. Wie stets die Lösungen der leicht oxydirbaren Base, so ist auch diese Lösung zunächst violet gefärbt; man erkennt den Eintritt der Reaction daran, dass bald ein Farbenumschlag in Orange erfolgt. Das Erwärmen wurde eine halbe Stunde fortgesetzt; darauf wurden etwa 20 ccm Alkohol zugefügt, und die

[1]) Diese Berichte XXIII, 3800.

alkoholische Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt; aus der filtrirten Lösung fiel das Reactionsproduct auf Wasserzusatz zunächst milchig aus, setzte sich aber nach einigem Stehen in nadelförmigen schwach gelblichen Krystallen ab. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von viel Ligroïn und wenig Benzol zeigte es den Schmelzpunkt 152°. Es ist — entsprechend der von Fischer und Busch untersuchten Verbindung — nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{16}N_2O + C_7H_6O - H_2O = C_{21}H_{20}N_2O$$

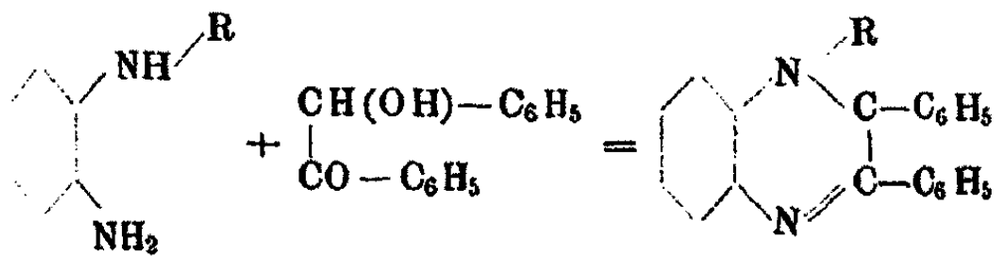
entstanden, wie die Stickstoff-Bestimmung zeigt:

	Berechnet	Gefunden
N	8.89	9.10 pCt.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Sie erweist sich als ausgeprägte Base, denn sie löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; das Chlorhydrat krystallisirt in langen farblosen Nadeln, seine stark verdünnte Lösung zeigt eine schön blauviolette Fluorescenz.

Einwirkung von Benzoïn auf die Bohn'sche Base.

In diesem Falle musste nach O. Fischer's [1]) Erfahrungen ein schwach basisches, in Lösung lebhaft fluorescirendes Dihydrochinoxalin entstehen:



$+ 2H_2O$.

2 g Base wurden mit 2.5 g Benzoïn in einem zuerst mit Kohlensäure gefüllten, dann zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in derselben Weise verarbeitet, wie es O. Fischer für den Versuch mit Orthoamidoditolylamin und Benzoïn beschreibt; die dabei beobachteten Erscheinungen entsprechen genau O. Fischer's Schilderung. Als wir die ätherische Lösung des Reactionsgemisches zunächst mit einem Gemenge von 2 Theilen concentrirter Salzsäure und 1 Theil Wasser schüttelten, wurde die gebildete Chinoxalinbase mit tiefrother Farbe von der starken Salzsäure aufgenommen; als nun die salzsaure Lösung reichlich mit Wasser verdünnt wurde, schied sich infolge der Dissociation des Chlorhydrats die Base wieder als gelber Niederschlag ab. Sie wurde wieder ausgeäthert, hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers zunächst als

[1]) Diese Berichte XXIV, 719. Vergl. auch Kehrmann u. Messinger, diese Berichte XXIV, 1875.

dunkele harzige Masse, wurde darauf in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und schied sich jetzt aus der nun rein gelben Lösung in kleinen Kryställchen ab. Noch hübscher resultirte sie durch Krystallisation aus Ligroïn, woraus sie in kleinen rosettenförmig gruppirten Prismen anschoss. Die Analyse bestätigte, dass hier ein Dihydrochinoxalin — gebildet nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{16}N_2O + C_{14}H_{12}O_2 - 2H_2O = C_{28}H_{24}N_2O$$

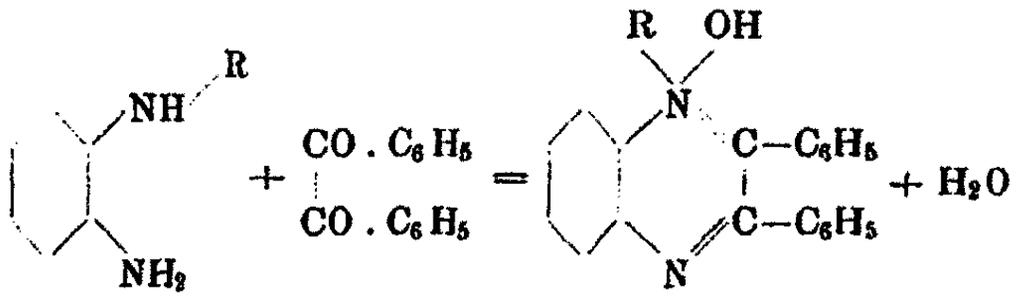
— vorliegt.

	Berechnet	Gefunden
C	83.14	83.22 pCt.
H	5.95	6.08 »
N	6.95	7.23 »

Die Verbindung besitzt den Schmelzpunkt 126—128°, ist in Aether und Benzol leicht, in Alkohol und Ligroïn weniger leicht löslich. Sie zeigt das typische Verhalten der Dihydrochinoxaline: in verdünnter alkoholischer Lösung fluorescirt sie prächtig gelbgrün; die concentrirte alkoholische Lösung, mit Salzsäure versetzt, nimmt tiefe Rothfärbung an, die beim Verdünnen wieder verschwindet.

Einwirkung von Benzil auf die Bohn'sche Base.

Dieser Versuch musste — in Analogie mit der von Kehrmann und Messinger[1]) untersuchten Condensation von Orthoamidodiphenylamin mit Benzil:



— zur Entstehung einer fluorescirenden Azoniumbase führen.

Vermischt man die beiden Lösungen von 1 g Base und 1 g Benzil in je 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 0,16 g 38-procentiger Salzsäure, so tritt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ein Farben-Umschlag der Lösung aus Roth in Orange ein. Nach vierstündigem Erhitzen wurde die Lösung mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der hierdurch in reichlicher Menge gefällte graue Niederschlag wurde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt. Bei dem Erkalten der Lösung schied sich nun das Reactionsproduct in kleinen gelben tafelförmigen Krystallen ab. Die Analyse zeigte, dass es nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{16}N_2O + C_{14}H_{10}O_2 - H_2O = C_{28}H_{24}N_2O_2$$

gebildet war.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1239, 1799. — Vergl. O. N. Witt, diese Berichte XX, 1183; XXIV, 1511.

	Berechnet	Gefunden	
C	79.97	80.19	80.23 pCt.
H	5.73	6.06	6.28 »
N	6.69	6.70	— »

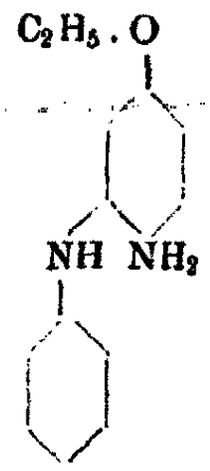
Wir fanden für die Verbindung zunächst den Schmelzpunkt stets unscharf zwischen 150 und 165°. Bei einer neuen Darstellung durch Hrn. Fertsch hat sich der Grund dafür herausgestellt; die Substanz verändert sich rasch in der Nähe ihres Schmelzpunkts; man darf daher bei der Schmelzpunkts-Beobachtung nicht zu langsam erhitzen. Bei mässig raschem Erhitzen findet man den Schmelzpunkt bei etwa 145°; sobald aber die Substanz geschmolzen ist, beginnt, wenn man die Temperatur zwischen 145 und 150° hält, wieder eine Abscheidung von Krystallen, die ziemlich rasch fortschreitet, und die aus dem Schmelzfluss gebildeten Krystalle schmelzen nun erst bei 162—163°.

Die Verbindung ist in Alkohol mässig, in Benzol und Aether leicht, in Ligroïn schwer löslich. — Sie zeigt durchaus das Verhalten der Azoniumbasen: ausgeprägte Basicität, Fluorescenz als freie Base, Nichtfluorescenz in saurer Lösung. Ihre verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt prächtig grünlichgelb, auf Zusatz von Salzsäure aber verschwindet die Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure löst sie sich mit orangerother Farbe, ebenso in concentrirter Salpetersäure, in concentrirter Schwefelsäure dagegen mit tief himbeerrother Farbe; beim Verdünnen dieser Lösungen tritt Umschlag der Farbe ein, und man erhält goldgelbe Lösungen. Mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Platinchlorid giebt die alkoholische, mit verdünnter Salzsäure versetzte Lösung der Substanz intensiv kanariengelbe Niederschläge, von denen ersterer aus deutlichen Prismen besteht.

Nach den Beobachtungen von O. Fischer und Busch [1]) musste man erwarten, dieselbe Azoniumbase auch aus dem oben beschriebenen, durch Einwirkung von Benzoïn entstehenden Dihydrochinoxalin durch Oxydation zu erhalten. Es wurde daher eine concentrirte alkoholische Lösung jenes Dihydrochinoxalins mit einer concentrirten Eisenchloridlösung in der Siedehitze zusammengebracht; sofort entstand eine Trübung, und nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade hatte sich ein dichter Brei von gelben Nädelchen — ein Eisendoppelsalz der Azoniumbase — abgeschieden. Letzterer wurde abgesaugt und mit Natronlauge versetzt; die freie Base wurde ausgeäthert und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. So erhielten wir eine Substanz, die sich als durchaus identisch mit der aus Benzil und Bohn'scher Base dargestellten Verbindung erwies.

[1]) Diese Berichte XXIV, 1870.

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Versuche zeigen, dass die Bohn'sche Base — das Umlagerungsproduct des Benzol-hydrazophenetols — in allen Stücken sich wie das Orthoamidodiphenylamin und ähnliche Basen verhält. In Anbetracht dieser bis in's Kleinste gehenden Analogie kann kaum noch ein Zweifel darüber obwalten, dass ihre Entstehung im Sinne der in Abschnitt III gegebenen Entwickelung zu deuten ist; zur völligen Aufklärung ihrer Constitution bedurfte es noch der Auswahl zwischen den beiden dort gegebenen Möglichkeiten. Durch eine Reihe weiterer Versuche ist es gelungen, den entscheidenden Nachweis dafür zu erbringen, dass die Formel:



die zutreffende ist; diese Versuche sollen indess erst in einer demnächst erscheinenden Abhandlung zugleich mit Beobachtungen über die Natur der neben der Bohn'schen Base in geringer Menge entstehenden isomeren Base (vergl. Abschnitt I), die noch der Abrundung bedürfen, mitgetheilt werden.

Wir sehen somit, dass Hydrazoverbindungen ausser der Benzidinumlagerung noch eine andere Art der Umlagerung erleiden können, durch welche Basen vom Typus des Amidodiphenylamins gebildet werden.

Das Studium der Reduction von Azoverbindungen mit sauren Reductionsmitteln gewinnt dadurch von Neuem an Interesse. Es handelt sich darum, zu ermitteln, welche Art der Constitution die Azokörper zu dieser »halben Benzidinumlagerung« (vergl. Abschnitt III) befähigt. Auch dürfte sich vielleicht noch in anderen Fällen herausstellen, dass unter den schon beschriebenen Reductionsproducten von Azoverbindungen manche fälschlich als Diphenylbasen aufgefasst worden sind.

Nach diesen Richtungen sind mehrere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

148. Otto N. Witt und Christoph Schmidt: Ueber die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. N. Witt.)

Die von dem einen von uns seit längerer Zeit angestellten Untersuchungen über den reducirenden Abbau von Azofarbstoffen der Naphtalinreihe haben wir auch auf die Aether der vom α-Naphtol sich ableitenden Azofarbstoffe ausgedehnt. Derartige Körper sind bereits von Zincke und Bindewald[1]) beschrieben worden. Es sind dies der Methyl- und Aethyläther des Anilin-Azo-α-Naphtols, welche von den genannten Autoren als wohlkrystallisirte Substanzen vom Schmp. 84° und 98—100° beschrieben werden. Wir können diese Angaben bestätigen und hinzufügen, dass die bei der Darstellung der Aether erzielten Ausbeuten nichts weniger als befriedigend sind. Auch sonst zeigen diese Substanzen ein auffallendes Verhalten. In Schwefelsäure lösen sie sich mit rothvioletter Farbe, welche aber nach kurzer Zeit in blauviolet umschlägt. Dieser Farbenwechsel beruht auf einer Abspaltung der Alkylgruppe, wie man deutlich sieht, wenn man die Aether mit alkoholischer Salzsäure erwärmt. Auch hier findet zunächst Lösung mit rothvioletter Farbe statt, die aber plötzlich in Blauviolet umschlägt, wobei die Flüssigkeit zum Brei von Krystallen des schon von Zincke und Bindewald beschriebenen Chlorhydrats des nicht alkylirten Anilin-Azo-α-Naphtols erstarrt. Eine derartige Beweglichkeit des Alkylrestes ist bei dem Aether einer phenolartigen Substanz gewiss bemerkenswerth.

Wir haben die Mehrzahl unsrer Versuche mit dem Aethyläther vom Schmp. 98—100° angestellt. Die Reduction desselben erfolgt rasch und glatt und erfordert weniger Zinnchlorür, als der Zufuhr von 4 At. Wasserstoff zu jedem Molekül der Verbindung entspricht. Wir sind bei folgenden Versuchsbedingungen stehen geblieben:

28 g des Aethers werden mit
100 ccm Alkohol übergossen und mit der Lösung von
40 g Zinnsalz in
40 ccm rauchender Salzsäure

portionenweise versetzt. Unter heftiger Erwärmung erfolgt in wenigen Minuten die Reduction zur klaren farblosen Flüssigkeit.

Die normalen Reductionsproducte der Substanz sollten aus Anilin und Aethoxyl-α-Naphtylamin bestehen. Keine dieser Basen wurde in dem beschriebenen Product aufgefunden, statt dessen aber

[1]) Zincke und Binderwald, diese Berichte XVII, 3028.

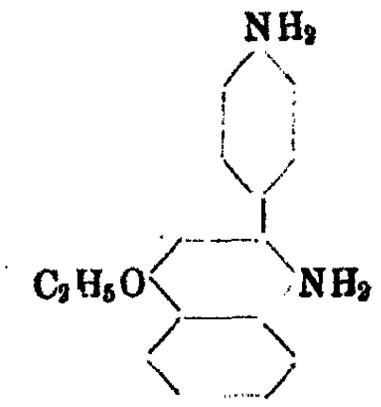
zwei neue Basen, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünnter Salzsäure trennbar sind.

Versetzt man die bei der Reduction erhaltene Flüssigkeit mit 400 ccm einer siedenden zwölfprocentigen Salzsäure so erstarrt sie zu einem Brei wolliger weisser Nadeln, welche sofort von der Mutterlauge getrennt und mit derselben Salzsäure ausgewaschen werden. Das so erhaltene Chlorhydrat wollen wir mit I bezeichnen. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten ein Gemisch des gleichen mit noch einem andren Salze. Das letztere, welches wir mit II bezeichnen wollen, wird in einer späteren Abhandlung besprochen werden.

Das Chlorhydrat I wird nochmals in Alkohol gelöst und mit Salzsäure gefällt. Es ist dann schneeweiss und in Waser völlig unlöslich. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Ammoniak so erstarrt sie zu einem Brei weisser Blätter, welche, mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt die dem Salze zu Grunde liegende Base im Zustande der Reinheit darstellen.

Die Base ist luftbeständig, schneeweiss, perlmutterglänzend. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 167°. Sie ist in Alkohol schwerlöslich, die verdünnte Lösung zeigt graugrüne Fluorescenz. Sie ist etwas lichtempfindlich und färbt sich durch die Wirkung des Lichtes rosenroth. Das Gleiche gilt vom Chlorhydrat.

Die bekannten Umlagerungserscheinungen bei der Reduction mancher Azokörper legten es nahe, die Base für ein Aethoxyldiamidophenylnaphtalin:



zu halten. In der That haben Meldola und East[1]) bei der Reduction des Acetyl-Anilin-Azo-α-Naphtols und Meldola und Morgan[2]) bei der Reduction des Benzoates, also bei ganz analogen Vorgängen geringe Mengen derartiger, ihrer Ansicht nach vom Phenylnaphtalin abgeleiteter Basen als Nebenproduct erhalten.

Indessen zeigte unsre Base bei näherer Untersuchung Reactionen, welche kaum mit obiger Anschauung in Einklang zu bringen waren.

---

[1]) Meldola und East, Journ. Ch. Soc. 53, 466.
[2]) Meldola und Morgan, Journ. Ch. Soc. 55, 115.

Zwar erwies sich die Zusammensetzung der bei 110° getrockneten Substanz als identisch mit der des erwarteten Phenylnaphtalinderivates:

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	77.70	77.99	77.72	—	pCt.
H	6.47	6.98	7.14	—	»
N	10.07	—	—	9.91	»
O	5.76	—	—	—	»
	100.00.				

Auch das Chlorhydrat gab einen der Zusammensetzung, $C_{18}H_{16}N_2O \cdot HCl$, entsprechenden Stickstoffgehalt:

Berechnet	Gefunden
8.9	8.75 pCt.

Doch schon das Verhalten bei der Oxydation liess Bedenken gegen die vermuthete Constitution aufkommen.

Löst man nämlich die Base in mässig verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich in feuerrothe Krystalle einer neuen Substanz; im Filtrate lässt sich Ammoniak nachweisen. Dieselbe rothe Substanz entsteht neben einem grünen Farbstoff bei der Oxydation des Chlorhydrates der Base durch Eisenchlorid in essigsaurer mit Salzsäure, versetzter Lösung.

Noch auffallender ist das Verhalten der Base gegen salpetrige Säure. Wird das in Eisessig gelöste, mit Salzsäure versetzte Chlorhydrat mit Natriumnitritlösung vermischt, so erhält man eine farblose Lösung, in der weisse Nadeln suspendirt sind. In der von den Nadeln abfiltrirten wasserhellen Lösung beginnt alsbald eine Stickstoffentwicklung, gleichzeitig scheidet sich wieder der feuerrothe Körper ab. Wird die alkoholische Lösung des Chlorhydrates mit Salzsäure und Amylnitrit versetzt, so entsteht eine scharlachrothe Lösung, aus der Wasser zuerst wieder den gleichen rothen Körper, später auch dieselben farblosen Nadeln ausfällt, welche in dem vorherigen Versuch erhalten wurden.

Der feuerrothe Körper ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in rubinrothen Nadeln vom Schmp. 190—191°, welche in Schwefelsäure mit carminrother, in alkoholischer Kalilauge mit violetter Farbe sich lösen und durch diese Eigenschaften sowohl wie durch die Analyse sich unschwer als das durch die Untersuchungen von Plimpton [1]), Liebermann und Jacobson [2]) wohlbekannte α-Naphtochinonanilid charakterisiren lassen.

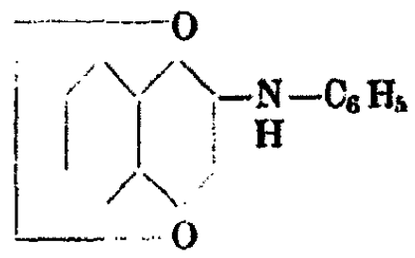
---

[1]) Plimpton, Journ. Chem. Soc. 37, 639.

[2]) Liebermann und Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 211, 82.

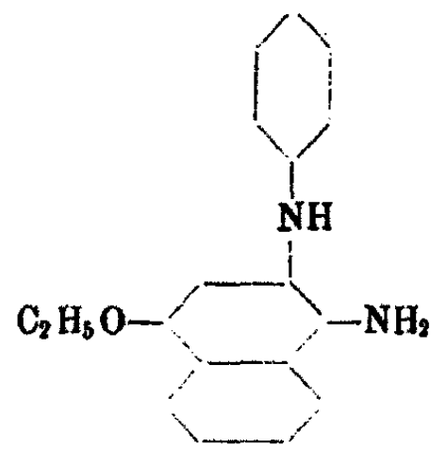
Ber. für $C_{16}H_{11}NO_2$	Gefunden
N 5.63	5.72 pCt.

Für dieses Product aber steht die Constitution:



wohl ausser allem Zweifel. Wie konnte dasselbe aus der Base entstanden sein?

Dass bei der Umwandlung derselben durch die beschriebenen energischen Reactionen das Aethyl abgespalten worden war, konnte uns nach den beschriebenen Erfahrungen am Aether des Anilin-azo-α-Naphtols nicht Wunder nehmen. Die Entstehung eines α-Naphtochinonderivates setzte eine zur ursprünglich vorhandenen Aethoxylgruppe in Parastellung befindliche Amidogruppe voraus. Beides trifft auch bei der ursprünglich angenommenen Constitution als Phenylnaphtalinderivat zu. Aber das weiter vorausgesetzte Eingreifen des Phenylrestes in Orthostellung zur Amidogruppe erschien nunmehr ganz unwahrscheinlich; es konnte hier nur mehr das Vorhandensein einer Phenylamidogruppe vermuthet werden. Es wäre dementsprechend die Auffassung der Constitution der neuen Base wie folgt abzuändern:



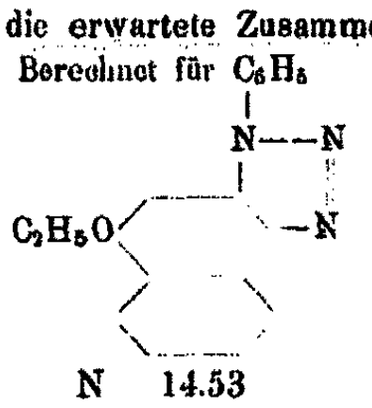
Nach dieser Auffassung erscheint die Base nicht mehr als Derivat des Phenylnaphtalins, sondern als äthoxylirtes Phenylorthonaphtylendiamin. In der That zeigt sie die grösste Aehnlichkeit mit dem früher von dem einen von uns beschriebenen [1]) Phenylorthonaphtylendiamin. Die weitere Prüfung hat die Richtigkeit der entwickelten Auffassung völlig bestätigt. Die vorhin erwähnten bei der Diazotirung auftretenden farblosen Nadeln erwiesen sich als Azimido-

[1]) Otto N. Witt, diese Berichte XXI, 1184.

verbindung. Die Ueberführung in eine Methenylbase, die Entstehung von wohlcharakterisirten Azoniumbasen waren als vollgiltige Beweise für die Auffassung als Derivat des Orthonaphtylendiamins zu betrachten.

Azimidoverbindung.

Diese wird als ausschliessliches Umwandlungsproduct der neuen Base erhalten, wenn man dieselbe mit Amylnitrit und Alkohol übergiesst, kurze Zeit erwärmt, dann Essigsäure tropfenweise hinzufügt und die Lösung erkalten lässt. Aus der Lösung krystallisirt die Azimidoverbindung in glasklaren Rhomboëdern oder in Nadeln, welche sich in Rhomboëder verwandeln vom Schmp. 160°. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:



Berechnet für C_6H_5		Gefunden
N	14.53	14.76 pCt.

Methenylbase.

Kocht man die neue Base einige Zeit mit Ameisensäure und versetzt alsdann mit Alkohol, so krystallisirt die Methenylbase in langen, in Alkohol sehr schwerlöslichen Nadeln vom Schmp. 184—186°. Zur Krystallisation ist ein Petroleumäther vom Sdp. 100—140° am besten geeignet.

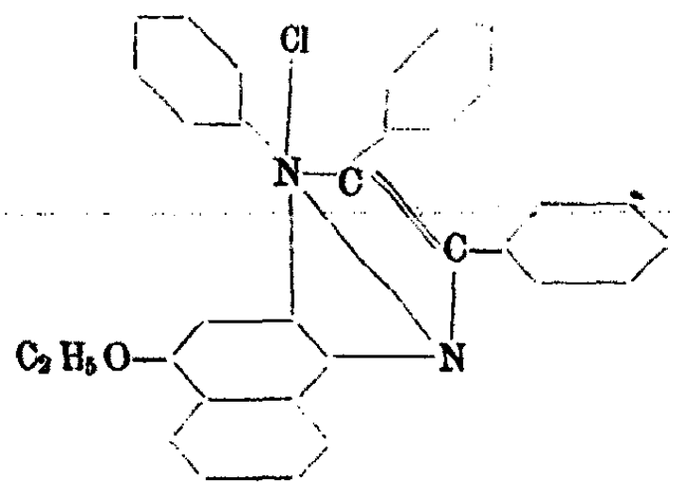
Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$		Gefunden
N	9.72	10.06 pCt.

Aethoxyl-Phenylnaphtostilbazoniumchlorid. [1])

Diese ausserordentlich schöne Verbindung wird mit grösster Leichtigkeit erhalten, wenn man die neue Base in äquimolecularen Mengen mit Benzil mischt, etwa die anderthalbfache Menge Eisessig zufügt und kurze Zeit kocht. Aus der erhaltenen Masse zieht mit

[1]) Ich erlaube mir die Namen »Stilbazine« und »Stilbazoniumbasen« für die vom Benzil und Orthodiaminen sich ableitenden Condensationsproducte vorzuschlagen. Der Name Benzil eignet sich nicht zur Bildung zusammengesetzter Worte, das Stilben aber steht zum Benzil im selben Zusammenhang wie Naphtalin zum Naphtochinon und Phenanthren zum Phenanthrenchinon. Es entspricht also das »Stilbazin« genau dem »Naphtazin« und »Phenanthrazin«. Witt.

Salzsäure leicht angesäuertes siedendes Wasser die Azoniumverbindung aus. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Azoniumchlorid in schimmernden eigelben Nadeln, welche gesammelt und mit Aether ausgezogen werden, um Spuren von beigemengtem Benzil zu beseitigen. Durch Auflösen in siedendem Wasser und Zusatz von etwas Salzsäure wird die Substanz völlig rein erhalten. Ihre Constitution wird durch das Schema:



dargestellt. Die Analyse bestätigte diese Annahme:

Ber. für $C_{33}H_{25}N_2OCl$		Gefunden I.	II.	
C	78.61	78.45	—	pCt.
H	5.12	5.57	—	»
N	5.73	—	6.22	»
Cl	7.27	—	—	»
O	3.27	—	—	»
	100.00.			

Das Stilbazoniumchlorid ist ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen sind reingelb und besitzen eine wundervolle leuchtendgrüne Fluorescenz. Ueberschüssige Salzsäure hebt die Fluorescenz auf. Concentrirte Schwefelsäure löst mit reinvioletter Farbe, welche beim Verdünnen in Gelb übergeht.

Das Nitrat ist dem Chlorid sehr ähnlich, aber äusserst schwerlöslich.

Das Hydroxyd wird aus den Lösungen der Salze durch Kalihydrat gefällt. Es bildet blassgelbe Krystalle, deren blassgelbe ätherische Lösung nicht fluorescirt.

Erhitzt man die neue Base mit Phenanthrenchinon in Eisessiglösung so entsteht die Phenanthrazoniumbase. Die Salze derselben bilden rothe Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht mit lachsrother Farbe und grüngelber Fluorescenz löslich sind. Ein ähnliches Condensationsproduct entsteht aus Nitro-β-Naphtochinon.

Reduction der Aether des Paratoluidin-azo-α-Naphtols.

Aus dem Paratoluidin-azo-α-Naphtol werden durch Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge und Jodmethyl oder Bromäthyl die entsprechenden Aether erhalten. Der Methyläther bildet rothe Prismen vom Schmp. 100—101°, der Aethyläther schmilzt bei 125°. Leider entstehen diese Körper noch viel weniger glatt als die entsprechenden Derivate des Anilin-azo-α-Naphtols. Es war uns dies um so störender, weil bei der Reduction die Paratoluidinderivate noch günstiger für unsere Zwecke sich verhalten, als die Anilinderivate. Sie werden nämlich ganz glatt in nur eine Base verwandelt, welche sich als das höhere Homologe der vorstehend beschriebenen erweist. Die Entstehung einer zweiten Base, wie bei den Anilinderivaten findet nicht statt. Dieser Umstand wirft ein gewisses Licht auf die vermuthliche Constitution der dem Chlorhydrat II zu Grunde liegenden Base.

In einer demnächst folgenden Abhandlung werden wir auf diese Verhältnisse näher eingehen. Einstweilen ist schon durch die vorstehend geschilderten Thatsachen der Beweis erbracht, dass die Aether der vom α-Naphtol sich ableitenden Azofarbstoffe bei der Reduction eine eigenartige, von den bisherigen Beobachtungen verschiedene Umwandlung erleiden. Wir behalten uns die weitere Untersuchung dieser Reaction vor.

Charlottenburg, Technische Hochschule, im März 1892.

---

149. Ernst Täuber: Ueber ein neues *o*-Amidoditolylamin, ein Umlagerungsproduct des *p*-Hydrazotoluols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das *p*-Hydrazotoluol wird unter dem Einfluss wässriger Mineralsäuren hauptsächlich in *p*-Azotoluol einerseits und in *p*-Toluidin andererseits umgewandelt, doch wurde schon vor längerer Zeit ein Umlagerungsproduct des *p*-Hydrazotoluols beobachtet, von dem man annahm, dass es in analoger Weise entstehe, wie Benzidin aus Hydrazobenzol und welches als *p*-Tolidin bezeichnet wurde. Melms beobachtete diese Base zuerst [1]); er erhielt sie durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die alkoholische Lösung des Hydrazotoluols. Später [2]) gewann Goldschmidt dieselbe Verbindung, indem er statt schwefliger Säure verdünnte Schwefelsäure anwandte.

[1]) Diese Berichte III, 554.

[2]) Diese Berichte XI, 1626.

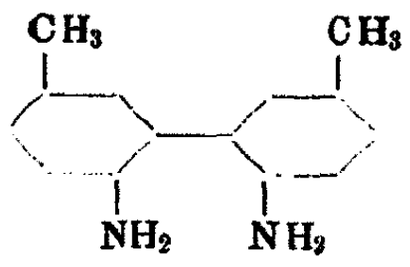
Die Base wurde von G. Schultz mehrere Jahre später [1]) einer nochmaligen Untersuchung unterworfen, auch wurde eine ersprießliche Darstellungsweise derselben angegeben. Schultz betrachtet, wie es bisher geschehen war, die Base als ein Tolidin, d. h. als einen Diphenylabkömmling.

Die Diphenylbindung kann in dem vorliegenden Falle natürlich nicht durch die beiden zur Hydrazogruppe in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatome vermittelt werden, weil diese mit Methylgruppen verbunden sind.

Man musste daher mit der Möglichkeit rechnen, dass die Umlagerung der Hydrazotoluole durch Säuren überhaupt nicht in analoger Weise verlaufe wie diejenige des Hydrazobenzols in Benzidin; deshalb liess man mit einigem Recht die Frage nach der Constitution der Tolidine offen (vergl. Beilstein's Handbuch, Th. III, 1045).

Die Aufklärung der Constitution des sogenannten *p*-Tolidins war schon aus diesem Grunde gewiss nicht ohne Interesse.

Ich unterzog mich dieser Aufgabe und ging dabei von folgender Erwägung aus: Hydrazobenzole, in welchen die in Parastellung zur Hydrazogruppe befindlichen Wasserstoffatome nicht substituirt sind, lagern sich zu *p*-Diamidodiphenylabkömmlingen um; sind nun die Parastellen besetzt, so wird die Diphenylbindung wahrscheinlich mittels der in Orthostellung zur Hydrazogruppe befindlichen Kohlenstoffatome stattfinden, d. h. es werden Abkömmlinge des *o*-Diamidodiphenyls gebildet werden. Hiernach musste das aus *p*-Hydrazotoluol gewonnene Tolidin folgende Constitution besitzen:



Dieses Tolidin habe ich unlängst [2]) in Gemeinschaft mit R. Loewenherz dargestellt und durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Dimethylcarbazol übergeführt. Ich konnte somit unschwer entscheiden, ob dem *p*-Tolidin in der That die obige Constitution zukomme.

Die nach der Schultz'schen Vorschrift dargestellte Base erwies sich jedoch als zweifellos verschieden von dem oben bezeichneten Tolidin. Die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen liegen um 25° auseinander, und beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr bildet das

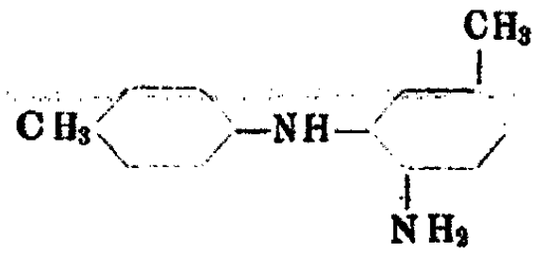
---

[1]) Diese Berichte XVII, 472.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2598.

p-Tolidin kein Carbazol. Durch salpetrige Säure wird es zwar verändert, jedoch ohne Bildung einer Diazoverbindung. Essigsäureanhydrid wie auch Eisessig wirken in der Siedehitze gleichfalls auf die Base ein; es entsteht jedoch keine Acetylverbindung, sondern ein basischer Körper, der wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt.

Nachdem noch durch eine vollständige Elementaranalyse bestätigt worden war, dass die Base in der That ein Isomeres des Hydrazotoluols ist, liess sich das geschilderte Verhalten kaum noch anders erklären, als durch die Annahme, dass ein *o*-Amidoditolylamin von der Constitution vorliege:



Diese Annahme fand durch eine eingehende Untersuchung ihre volle Bestätigung. Die Base zeigt in ihren Reactionen grosse Aehnlichkeit mit dem von Otto Fischer und Ludwig Sieder [1]) dargestellten und beschriebenen *o*-Amidoditolylamin, welches sich von dem symmetrischen Ditolylamin ableitet.

Dass ein substituirtes *o*-Diamin vorliegt geht mit Sicherheit aus der Bildung einer Azoniumverbindung durch Einwirkung von Benzil auf die alkoholisch-salzsaure Lösung der Base, sowie aus der Entstehung eines wohl charakterisirten, schön krystallisirenden Azimids durch Behandlung der Base mit salpetriger Säure hervor. Die Entstehung des *o*-Amidoditolylamins aus *p*-Hydrazotoluol endlich schliesst jede von der obigen abweichende Deutung seiner Constitution aus, da es eben wegen dieser Bildungsweise zwei *p*-Toluidinreste enthalten muss.

Meine Beobachtungen stehen nicht im Einklange mit den Angaben von G. Schultz, der durch Einwirkung von salpetriger Säure und siedendem Alkohol auf das *p*-Tolidin ein Ditolyl erhielt, während ich auf diese Weise, wie erwähnt, eine Azimidoverbindung, und zwar in nahezu quantitativer Ausbeute, gewann. Man könnte nun annehmen, dass die Umlagerung des *p*-Hydrazotoluols unter gewissen von Schultz unbewusst befolgten oder von mir mangelhaft nachgeahmten Bedingungen doch unter Bildung eines Diphenylabkömmlings verlaufe; indessen messe ich dieser Erklärung nicht viel Wahrscheinlichkeit bei, da ich bei allen von mir unter wechselnden Bedingungen ausgeführten Versuchen, ausser etwas *p*-Toluidin, nur *o*-Amidoditolylamin beobachtet habe, und diesen Körper fast immer in recht guter Ausbeute erhielt. Eher glaube ich annehmen zu dürfen, dass das von Schultz ver-

[1]) Diese Berichte XXIII, 3798.

wendete Azotoluol nicht reine Paraverbindung war, sondern ein Isomeres enthielt. Da Schultz den Schmelzpunkt der von ihm untersuchten Base nicht angiebt, so konnte diese Annahme freilich nicht bewiesen werden.

o-Amidoditolylamin.

Für die Darstellung des *o*-Amidoditolylamins verwendet man vortheilhaft *p*-Hydrazotoluol, da dieses leichter zugänglich ist als die Azoverbindung, und in der Ausbeute an Amidoditolylamin ein Unterschied in beiden Fällen nicht beobachtet wurde. Die Darstellung von reinem *p*-Azotoluol nach Schultz durch partielle Reduction der alkoholisch-alkalischen Lösung von Nitrotoluol mit Zinkstaub gelingt nur schwer und giebt schlechte Ausbeute, während man durch vollständige Reduction, also durch Zusatz von Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung, die Hydrazoverbindung im Zustande grosser Reinheit und in nahezu quantitativer Ausbeute erhält.[1]) 50 g *p*-Hydrazotoluol wurden mit 500 ccm Alkohol übergossen und eine Auflösung von 60 g Zinnsalz in 150 ccm 25procentiger Salzsäure unter Abkühlung und gutem Umrühren langsam zugefügt. Schon innerhalb weniger Stunden ging bei zeitweiligem Umschütteln der Masse das Hydrazotoluol grössten Theils in Lösung. Nach 24 Stunden wurde das doppelte Volumen Wasser und unter guter Abkühlung ein Ueberschuss von Natronlauge zugefügt. Dabei wurde das Umlagerungsproduct in weissen Kryställchen erhalten. Das Rohproduct, welches noch zinnhaltig war, wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und die abgekühlte filtrirte Lösung allmählich mit Wasser versetzt.

Die Base wird so in fettglänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 107° erhalten. Sie ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas schwerer in Petroläther, sehr schwer in Wasser.

Die alkoholische Lösung der Base wird durch Eisenchlorid bordeaux-, die des salzsauren Salzes blutroth gefärbt. Die farblose Lösung des *o*-Amidoditolylamins in conc. Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von etwas festem Natriumnitrit eine tiefblaue Färbung an, die nach einiger Zeit in graugrün übergeht.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$
H	7.80	7.55 pCt.
C	79.06	79.24 »
N	13.10	13.21 »

[1]) *p*-Azotoluol gewinnt man am besten aus der Hydrazoverbindung, indem man durch die unter Rückflusskühler siedende alkoholische Lösung der letzteren einen Luftstrom leitet. Bei langsamem Erkalten der Lösung erhält man grosse, orangefarbige Blätter vom Schmp. 144°.

Azoniumverbindung.

2 g *o*-Amidoditolylamin und 2 g Benzil wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit 3.5 ccm 25procentiger Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde Wasser zugefügt und der Alkohol vollkommen verjagt. Die erkaltete wässrige Lösung wurde von wenig Harz abfiltrirt und mit Ammoniak übersättigt. Dabei fiel die Azoniumbase als ein dicker, schwefelgelber Niederschlag aus. Derselbe wurde auf porösem Thon an der Luft getrocknet und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die Azoniumbase wurde so in kleinen, prismatischen Krystallen von grünlich-gelber Farbe erhalten, die den Schmelzpunkt 173° besitzen.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O$
H	6.30	5.94 pCt.
C	83.07	83.17 »
N	6.92	6.93 »

In Wasser ist die Verbindung vollkommen unlöslich; in amorphem Zustande löst sie sich äusserst leicht in Alkohol und noch leichter in Benzol und in Aether, während sie im krystallisirten Zustande in diesen Lösungsmitteln und auch in Salzsäure ziemlich schwer löslich ist. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün, die ätherische und die benzolische bläulich-grün. Salpetersäure fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen des salzsauren Salzes das schwer lösliche Nitrat als schwefelgelben Niederschlag.

Azimid.

6 g *o*-Amidoditolylamin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, zu der Lösung wurden 10 ccm concentrirte Schwefelsäure und 15 ccm einer 50procentigen Lösung von Aethylnitrit in Alkohol hinzugefügt und dann einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Durch Zusatz von viel Wasser wurde eine dunkle, harzige Substanz abgeschieden, die in der Kälte erstarrte. Sie wurde abfiltrirt und durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt, wobei der Destillirkolben im Oelbade bis über 200° erhitzt wurde.

Das farblose Destillat wog mehr als 4.5 g. Es wurde aus verdünntem Alkohol in weissen, körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 93° erhalten.

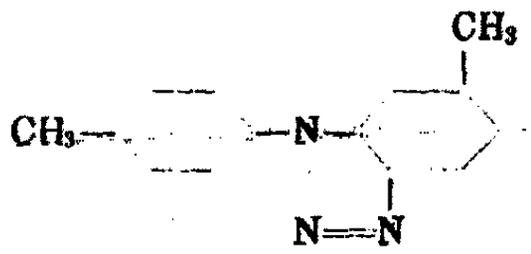
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$
H	6.07	5.83 pCt.
C	75.53	75.34 »
N	19.20	18.83 »

Das Azimid zeigt deutlich basische Eigenschaften. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure; bei vorsichtigem Zusatz von Wasser bleibt es zunächst gelöst, dann fallen bei weiterem Verdünnen weisse Nadeln aus, die offenbar das schwefelsaure Salz darstellen und durch viel Wasser wieder in die amorphe Base übergehen. Auch in 25procentiger Salzsäure ist das Azimid leicht löslich.

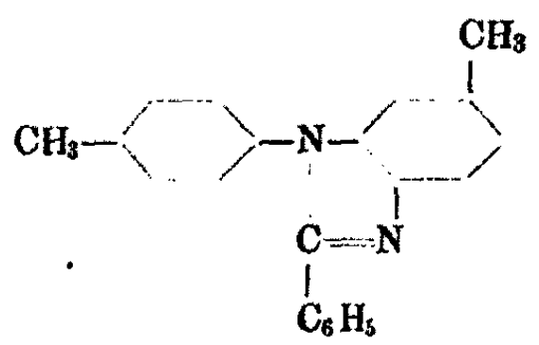
Siedender Alkohol, Aether und Benzol lösen die Verbindung sehr leicht, Petroläther wesentlich schwerer, in Wasser ist sie ganz unlöslich.

Ihre Constitution entspricht zweifellos folgender Formel:



Benzenylbase.

Die Lösungen molecularer Mengen *o*-Amidoditolylamin und Benzaldehyd in der 10fachen Menge Alkohol wurden vereinigt; dabei trat eine grüngelbe Färbung ein, welche wahrscheinlich von der Bildung einer Benzylidenverbindung herrührte. Die Mischung wurde jetzt kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann im offenen Kolben bei Seite gestellt. Im Verlauf mehrerer Tage schieden sich derbe, gelbe Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in nahezu farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 185° übergeführt wurden. Ihre Zusammensetzung entspricht folgender Formel:



Analyse:

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$
H	6.27	6.30	6.04 pCt.
C	84.43	84.65	84.56 »

Die Verbindung ist höchst wahrscheinlich aus der zunächst gebildeten Benzylidenverbindung durch langsame Oxydation entstanden. Sie ist eine deutliche, wenn auch schwache Base und bildet ein schwer lösliches, körnig krystallisirendes salzsaures Salz.

Es war nach den hier niedergelegten Beobachtungen anzunehmen, dass auch andere *p*-substituirte Hydrazoverbindungen einer analogen Umlagerung in Diphenylaminabkömmlinge fähig seien, und dass diejenigen, welche noch eine unbesetzte Parastelle enthalten, Derivate des *p*-Amidodiphenylamins liefern würden.

Die letztere Vermuthung scheint indessen nicht ganz zutreffend zu sein, denn ich finde in dem jüngst erschienenen Sitzungsberichte der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg[1]) eine kurze Mittheilung des Hrn. P. Jacobson, wonach das Phenylazophenetol durch Reduction und Umlagerung gleichfalls einen Abkömmling des *o*-Amidodiphenylamins liefert.

Organ. Labor. d. techn. Hochschule zu Berlin.

---

150. Emil Fischer und Richard S. Curtiss: Ueber die optisch isomeren Gulonsäuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. März; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die d. und l. Gulonsäure, von welchen die erste durch Reduction der Zuckersäure[2]) und die zweite durch Anlagerung von Blausäure an die Xylose[3]) entsteht, bilden schön krystallisirende Lactone, welche optisch und krystallographisch Antipoden sind. Bringt man gleiche Mengen beider Verbindungen in wässriger Lösung zusammen, so ist dieselbe optisch inactiv und beim Verdampfen bleibt eine ebenfalls inactive Krystallmasse, welche 20° niedriger schmilzt, als die activen Componenten. Dieses Präparat wurde deshalb früher für eine Verbindung der beiden activen Lactone gehalten und als i. Gulonsäurelacton beschrieben.[4])

Die weitere Untersuchung hat aber ergeben, dass hier ein Irrthum vorliegt; denn die Krystalle, welche aus der inactiven wässrigen Lösung sich abscheiden, sind nur ein mechanisches Gemenge der activen Lactone.

Durch langsame Krystallisation ist es uns gelungen, die einzelnen Individuen so gross zu erhalten, dass sie mechanisch getrennt und

---

[1]) Cöthener Chemiker-Zeitung 1892, 304.
[2]) Diese Berichte XXIV, 525.
[3]) Diese Berichte XXIV, 529.
[4]) Diese Berichte XXIV, 534.

durch die optische Untersuchung sowie durch den Schmelzpunkt als reine d. und l. Verbindung charakterisirt werden konnten.

Ferner zeigte sich, dass ein aus gleichen Theilen hergestelltes Gemisch von festem d. und l. Lacton ebenfalls etwa 20° niedriger schmilzt wie jeder der beiden Bestandtheile.

Das racemische [1]) Gulonsäurelacton lässt sich mithin durch Krystallisation aus wässriger Lösung nicht gewinnen.

Diese Beobachtung ist von allgemeinerem Interesse.

Nach den älteren Erfahrungen bilden optisch isomere Substanzen sehr leicht racemische Verbindungen, deren Spaltung in die activen Componenten nur durch partielle Vergährung oder durch Krystallisation einzelner Salze bewerkstelligt werden konnte.

Die erste Ausnahme von dieser Regel hat vor einiger Zeit Piutti bei den beiden optisch isomeren Asparaginen, welche aus wässriger Lösung getrennt krystallisiren, beobachtet. Das zweite Beispiel dieser Art bieten die beiden Gulonsäurelactone und man wird bei der weiteren Untersuchung optisch activer Substanzen der gleichen Erscheinung gewiss noch öfter begegnen.[2])

Wir haben nun weiter aus dem inactiven Gemisch der beiden Lactone das Kalksalz, das Phenylhydrazid, ferner den Zucker, sowie dessen Hydrazon und Osazon dargestellt. Diese Producte sind sämmtlich optisch inactiv, aber zum Theil den Derivaten der activen Lactone so ähnlich, dass man nicht sicher sagen kann, ob sie eine racemische Verbindung oder nur ein mechanisches Gemenge sind. Nur beim Kalksalz und beim Osazon konnte durch die Bestimmung der Löslichkeit der Beweis für die Richtigkeit der ersteren Annahme geliefert werden.

Krystallform der activen Lactone.

Das d. Gulonsäureaceton wurde zuerst von Linck[3]) gemessen. Er beobachtete an den von Thierfelder dargestellten Krystallen, welche dem rombischen System angehören, nur die holoëdrischen Formen ∞P, $\breve{P}\infty$, oP, $\infty\breve{P}\infty$.

---

[1]) Das Wort ist in den romanischen Ländern schon länger für die Bezeichnung von Verbindungen, welche ähnlich der Traubensäure aus zwei optisch activen Componenten gebildet sind, in Gebrauch und verdient, allgemein eingeführt zu werden.

[2]) Höchstwahrscheinlich gehört dahin die kürzlich von Zelinsky publicirte Beobachtung (diese Berichte XXIV, 4014), dass die Dimethyldioxyglutarsäure beim Verdunsten der ätherischen Lösung in zweierlei enantimorphen Formen krystallisirt. Die optische Prüfung derselben ist allerdings noch nicht ausgeführt und aus wässriger Lösung konnte Zelinsky die hemiëdrischen Krystalle nicht erhalten.

[3]) Zeitschrift für physiol. Chemie XV, 73.

Die l. Verbindung wurde später von Haushofer[1]) untersucht. Er fand hier dieselben Flächen wie Linck, aber ausserdem das steilere Doma $2\breve{P}\infty$ und ferner als sehr charakteristisch das Auftreten einer Pyramidenhälfte (links vorn oben, rechts vorn unten) als Sphenoëder $-\frac{P}{2}$, x $(1\bar{1}1)$.

Da sich voraussehen liess, das die entsprechenden hemiëdrischen Flächen auch bei der d. Verbindung zu finden seien, so haben wir grössere Krystalle derselben gezüchtet und Hrn. Professor Haushofer um ihre Untersuchung gebeten. Wir verdanken ihm die weitere Mittheilung, dass das d. Gulonsäurelacton in der That dieselbe hemiëdrische Pyramide aber als $+\frac{P}{2}$, x $(\bar{1}11)$ rechts vorn oben, links vorn unten zeigt.

Die Messungen stimmen so genau überein, dass ein Zweifel nicht bestehen könne.

Die beiden Lactone sind mithin auch in Bezug auf die Krystallform genau entgegengesetzt.

Krystallisation der activen Lactone aus der inactiven wässrigen Lösung.

Je 5 g der beiden Lactone wurden zusammen in 50 ccm Wasser gelöst und die optisch ganz inactive Flüssigkeit absichtlich auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft. Als die Lösung dann bei Zimmer-Temperatur stehen blieb, schieden sich im Laufe von mehreren Tagen schön ausgebildete Krystalle ab, von welchen einzelne ein Gewicht von 0.15 g besassen; dieselben konnten nach den hemiëdrischen Flächen sortirt werden; die Bestimmung des Schmelzpunktes und des Drehungsvermögens zeigte, dass die einzelnen Krystalle reines d. respective l. Gulonsäurelacton waren.

Verdampft man dagegen die inactive Lösung auf ein geringeres Volumen, so scheidet sich beim Erkalten sehr bald eine aus kleinen Individuen bestehende Krystallmasse ab, welche von der Mutterlauge getrennt wieder eine optisch inactive wässrige Lösung liefert und gegen 160° schmilzt. Dieselbe ist zweifellos auch ein Gemenge der beiden activen Lactone, welche die gleiche Löslichkeit besitzen und sich deshalb auch ganz gleichmässig aus der Flüssigkeit abscheiden.

Die auffällige Erniedrigung des Schmelzpunktes um 20° erklärt sich durch die Beobachtung, dass ein inniges Gemisch, welches aus gleichen Mengen der fein gepulverten beiden Lactone hergestellt war, ebenfalls bei ungefähr 160° schmilzt; vielleicht entsteht unter diesen Bedingungen die wirkliche racemische Verbindung derselben.

[1]) Diese Berichte XXIV, 530.

Racemische Derivate der Gulonsäuren.

Die freien Gulonsäuren konnten bisher nicht isolirt werden, weil sie ausserordentlich leicht in die Lactone übergehen. Um die Frage zu entscheiden, ob hier überhaupt racemische Verbindungen existiren, haben wir das gut krystallisirende inactive Kalksalz und das Phenylhydrazid untersucht. Die Löslichkeit des ersteren und der Schmelzpunkt, sowie die Art der Krystallisation beim letzteren, sprechen in der That für die Annahme, dass sie einheitliche Verbindungen sind.

i. Gulonsaurer Kalk. Kocht man die inactive Lösung der beiden Lactone mit überschüssigem reinem Calciumcarbonat, so bleibt beim Verdampfen des Filtrats ein leicht lösliches Gummi, welches häufig selbst nach mehrtägigem Stehen nicht krystallisirt; löst man aber eine Probe desselben in etwa 3 Theilen Wasser und fügt in der Wärme Alkohol bis zur bleibenden Trübung zu, so fällt beim Erkalten zunächst wieder ein Gummi aus, welches beim Reiben nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Fügt man nun eine kleine Menge dieses Präparates zu der concentrirten wässrigen Lösung des Salzes, so beginnt hier alsbald die Krystallisation und das Product lässt sich dann leicht aus der drei- bis vierfachen Menge heissem Wasser umkrystallisiren.

Das Salz bildet sehr feine, meist concentrisch zusammen gelagerte Nadeln. Es enthält Krystallwasser, welches beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum sehr langsam entweicht. Nach drei Tagen enthielt das Präparat noch 12 pCt. Wasser, welches beim zweistündigen Erhitzen auf 108° ausgetrieben wird. Bei einer anderen Probe dagegen, welche 3 Wochen im Vacuum über Schwefelsäure gestanden hatte, wurde bei 108° nur noch ein Gewichtsverlust von 0.4 pCt. gefunden.

0.1377 g des trockenen Salzes gaben 0.043 g Calciumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$
Ca	9.18	9.3 pCt.

Für die optische Probe wurde das Salz mit der zehnfachen Menge zehnprocentiger Salzsäure 5 Minuten lang bis nahe zum Sieden erhitzt. Die Lösung war nach dem Erkalten völlig inactiv. Unter denselben Bedingungen entsteht aus dem Kalksalz der beiden activen Säuren das sehr stark drehende Lacton.

Für die Bestimmung der Löslichkeit wurde das feingepulverte Salz mit einer ungenügenden Menge Wasser 8 Stunden lang unter häufigem Umschütteln bei 15° in Berührung gelassen. 11.362 g der filtrirten Lösung gaben beim Abdampfen und späteren Erhitzen auf 108° einen Rückstand von 0.1788 g. Mithin lösen 100 Theile Wasser unter den angegebenen Bedingungen 1.6 Theile trockenes Kalksalz.

Derselbe Versuch mit l. gulonsaurem Kalk ausgeführt ergab, dass 100 Theile Wasser 5.8 Theile des trockenen Salzes bei 15° lösen.

i. Gulonsäurephenylhydrazid. Eine inactive Lösung, welche 2 g Lacton auf 8 g Wasser enthielt, wurde mit 1.5 g reinem Phenylhydrazin 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein dicker Brei von schwach gelb gefärbten Krystallen ab. Das Product wurde abgesogen, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Hydrazid hat die Zusammensetzung: $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$.

0.1691 g gaben 14.4 ccm Stickstoff bei 18° und 745 mm Druck.

	Gefunden.	Berechnet.
N	9.64	9.8 pCt.

Die Verbindung bildet feine Nadeln, welche meist rosettenförmig verwachsen sind. Sie schmilzt unter langsamer Zersetzung zwischen 153 und 155°. In heissem Wasser ist sie sehr leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich; denn aus der fünfprocentigen Lösung scheiden sich bei Zimmertemperatur nach längerer Zeit wieder Krystalle ab.

Eine zehnprocentige wässrige Lösung zeigte im 1 dcm Rohr keine wahrnehmbare Drehung.

Zum Vergleich haben wir dieselbe Probe mit dem l. Gulonsäurephenylhydrazid ausgeführt. Seine 9procentige Lösung drehte bei 20° im 1 dcm. Rohr 1° nach rechts. Dieses Präparat schmilzt ferner etwa 6° niedriger, bei 147 bis 149° und krystallisirt aus absolutem Alkohol schwerer als die inactive Substanz. Bezüglich der Löslichkeit in kaltem Wasser haben wir dagegen keinen erheblichen Unterschied beobachtet.

Mit Rücksicht auf den höheren Schmelzpunkt und die leichtere Krystallisation aus Alkohol halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass das inactive Phenylhydrazid gleichfalls eine racemische Verbindung ist.

Inactive Gulose.

Zur Bereitung des Zuckers wurde die inactive 10procentige wässerige Lösung der beiden Lactone in der üblichen Weise mit Natriumamalgam reducirt und die Abscheidung der Natriumsalze durch Alkohol bewerkstelligt. Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrates bleibt ein farbloser Sirup, welcher noch wenig organische Natriumsalze enthält und nicht krystallisirt.

Zur Charakterisirung des Zuckers wurden deshalb die Hydrazinverbindungen benutzt.

Der Phenylhydrazon scheidet sich aus einem Gemisch von 4 g Syrup, 2 g Wasser, 2 g Phenylhydrazin und einigen Tropfen Essigsäure bald krystallinisch ab. Das Product wird nach einigen Stunden filtrirt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und aus heissem

absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet farblose feine Nadeln, welche bei 143° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5 . N_2H . C_6H_5$ gaben.

	Gefunden	Berechnet
C	53.2	53.33 pCt.
H	6.86	6.66 »

In kaltem Wasser ist es so schwer löslich, dass bei 5 pCt. Gehalt schon nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur die Krystallisation erfolgt.

Für die optische Probe wurde deshalb eine siebenprocentige Lösung von 50° benutzt. Dieselbe zeigte im 1 dcm Rohr keine wahrnehmbare Drehung.

Abgesehen von dem optischen Verhalten ist die Substanz dem l. Gulosephenylhydrazon so ähnlich, dass man nicht mit Sicherheit sagen kann, ob sie als eine racemische Verbindung oder nur als eine mechanisches Gemisch der beiden activen Hydrazone betrachtet werden muss.

Anders liegt die Sache bei dem i. Gulosazon. Dasselbe scheidet sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung des Zuckers mit essigsaurem Phenylhydrazin zunächst als dunkles Oel ab, erstarrt aber beim Erkalten, wobei eine weitere Menge aus der Lösung direkt krystallinisch abgeschieden wird. Zur Reinigung löst man das filtrirte und mit Wasser gewaschene Product in warmem Essigäther. Aus der concentriten Lösung scheidet es sich langsam in feinen Nadeln ab, welche anfangs braun gefärbt sind, aber bei wiederholter Krystallisation rein gelb werden. Das Osazon hat die normale Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4 . (N_2H . C_6H_5)_2$.

0.1526 g gaben 0.0855 g Wasser und 0.3367 g Kohlensäure,
0.1790 g gaben 24.1 ccm Stickstoff bei 19° und 755 mm.

	Gefunden	Berechnet
C	60.18	60.33 pCt.
H	6.22	6.14 »
N	15.38	15.64 »

Die Substanz schmilzt zwischen 157 und 159° (uncorr.) also fast bei der gleichen Temperatur wie das l. Phenylgulosazon. Von dem letzteren unterscheidet sie sich aber durch die viel geringere Löslichkeit in heissem Wasser und durch die Art der Krystallisation. Da ferner ihre 2.5 procentige alkoholische Lösung im 1 dcm Rohr keine wahrnehmbare Drehung[1]) zeigt, so zweifeln wir nicht daran, dass sie eine racemische Verbindung ist.

---

[1]) Wegen der starken Färbung kann man keine concentrirtere Lösung verwenden, ferner sind hier die Ablesungen, wie leicht begreiflich, nicht so scharf wie bei farblosen Flüssigkeiten.

Die i. Phenylgulosazon zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem gleichzusammengesetzten Phenyl-β-Acrosazon, welches synthetisch aus Acroleïnbromid oder Glycerin gewonnen wurde[1]).

Optisches Verhalten, Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit in Wasser stimmen derart überein, dass man beide Substanzen für identisch halten könnte, wenn sie nicht durch die Löslichkeit in Essigäther unterschieden wären.

Aber Gulosazon erfordert etwa 4 mal so viel warmen Essigäther, wie die isomere Verbindung. Die gleiche Beobachtung haben wir bei den p.-Bromphenylosazonen gemacht, welche in der Absicht, die vermeintliche Identität von i. Gulose und β-Acrose genauer zu prüfen, bereitet wurden.

Das eine lässt sich durch Erhitzen der Gulose mit essigsaurem p. Bromphenylhydrazin in wässrig-alkoholischer Lösung auf 100° gewinnen. Beim Verdampfen des Alkohols resultirt es zunächst als dunkles Oel, erstarrt aber beim längeren Stehen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigt bildet es feine gelbe Nadeln, welche beim raschen Erhitzen zwischen 180 und 183° schmelzen und sich bald nachher zersetzen.

Um das entsprechende Derivat der β-Acrose zu gewinnen, wurde das Phenylosazon zunächst in Oson verwandelt.

Erwärmt man die verdünnte wässerige Lösung des letzteren mit p-Bromphenylhydrazin und wenig Essigsäure, so beginnt schon nach einigen Minuten die Abscheidung von dunkelgelben Flocken, deren Menge sich im Verlaufe einer halben Stunde beträchtlich vermehrt. Dieses Product wurde ebenfalls aus Essigäther mehrmals umkrystallisirt. Es besass den gleichen Schmelzpunkt 180—183°, war aber wieder in warmem Essigäther viel leichter löslich, als die isomere Substanz.

Die früher ausgesprochene Vermuthung, dass das β-Acrosazon die inactive Form des Gulosazon sei, hat sich mithin nicht bestätigt.

[1]) Fischer und Tafel, diese Berichte XX, 2573 und 3388.

151. Richard Löwenherz: Zur Kenntniss des Di-meta-ditolyls.

(Eingegangen am 15. März.)

Die Existenz eines Mononitro-*o*-tolidins wurde von E. Täuber gelegentlich einer Mittheilung über einige neue Diphenylabkömmlinge[1]) bereits erwähnt. Seine nähere Untersuchung hat mir Hr. Täuber übertragen, und ich berichte im Folgenden über die Ergebnisse derselben, an welche ich noch die Beschreibung zweier anderer Ditolylabkömmlinge, die bisher unbekannt waren, anschliesse.

Metamononitroorthotolidin.

Unter stetem Umrühren werden 42.4 g Orthotolidin (vom Schmelzpunkt 129°) in der fünfzehnfachen Menge reiner Schwefelsäure gelöst und nach dem Abkühlen 20.2 g Kalisalpeter bei ungefähr 0° in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit, sich langsam erwärmend, die Zimmertemperatur angenommen hat, wird sie in Wasser gegossen. Aus dem ausgeschiedenen Sulfat wird durch Alkali die Base in Freiheit gesetzt und dann in das salzsaure Salz verwandelt. Wird letzteres scharf getrocknet und dann mit viel Wasser gekocht, so dissociirt sich das bei der Nitrirung entstandene salzsaure Dinitrotolidin, während das Mononitrotolidin als salzsaures Salz in der Lösung bleibt, woraus es durch Alkali abgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Mononitrotolidin in rothen der Chromsäure an Farbe ähnlichen Nadeln erhalten, die bei 156° schmelzen, nachdem sie einige Grade tiefer zusammengesintert sind.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3O_2$		Gefunden	
C	65.37	65.09	— pCt.
H	5.84	5.89	— »
N	16.34	—	16.53 »

Die Ausbeute beträgt nur 30 pCt., da die Entstehung von viel Dinitrotolidin und grosse Verluste beim Umkrystallisiren unvermeidlich sind.

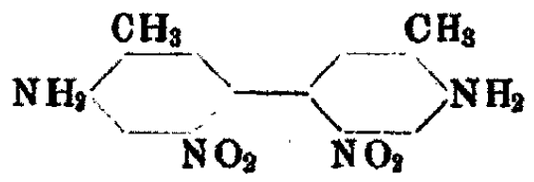
Das Mononitrotolidin ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in siedendem wesentlich leichter löslich ebenso in Benzol. Aus kalt gesättigter alkoholischer Lösung ist es durch Wasser fällbar. In siedendem Wasser ist es spurenweis, in Aether etwas und in siedendem Eisessig leicht löslich, in Ligroïn unlöslich.

Das schwefelsaure Salz, welches nur schwach gelblich ist, löst sich äusserst schwer in heissem Wasser unter starker Gelbfärbung auf, welche von einer theilweisen Dissociation herrührt, und welche

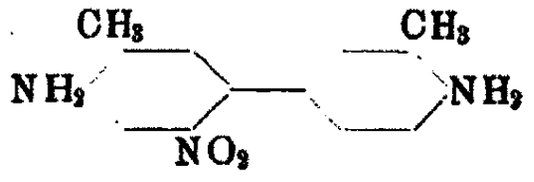
[1]) Diese Berichte XXIII, 794.

durch Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindet. Es scheidet sich in mikroskopischen Blättchen bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer heissen verdünnten Lösung des salzsauren Salzes ab. Letzteres ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das durch Wasser unter Gelbfärbung theilweise zersetzt wird. Es ist schwer löslich in reinem Wasser, leicht löslich in schwach salzsaurem und wird durch viel Salzsäure wieder ausgefällt.

Bei der Anwendung von zwei Molekülen Salpeter anstatt von einem bei der Nitrirung des Tolidins entsteht in fast quantitativer Ausbeute ein Dinitrotolidin, welches mit dem von Gerber[1]) auf ähnliche Weise erhaltenen Metadinitrotolidin identisch ist. Für diese Verbindung ist folgende Constitution bewiesen:



Für das hier beschriebene Mononitrotolidin ist dieselbe Stellung der Nitrogruppe anzunehmen:



Aus diazotirtem Mononitrotolidin wurde durch Combination mit Naphthionsäure der dem Benzopurpurin 4 B[2]) entsprechende Tetrazofarbstoff dargestellt. Die durch die Verbindung des Mononitrotolidins erzielte Färbung von Baumwolle war ein blaustichiges Roth, dessen Affinität zur Baumwollfaser nur wenig geringer ist als diejenige des Tolidinfarbstoffes bei gleicher Empfindlichkeit gegen Säuren.

Diacetylmononitroorthotolidin.

3 g Mononitrotolidin wurden mit 40 g Eisessig ungefähr 10 Stunden lang gekocht. Der beim Erkalten ausgeschiedene Krystallbrei wurde aus Eisessig umkrystallisirt.

Das Diacetylmononitrotolidin krystallisirt in feinen schwach gelblichen Nadeln, die bei 290° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{18}H_{19}N_3O_4$	Gefunden	
C	63.34	63.50	— pCt.
H	5.57	5.54	— »
N	12.32	—	12.50 »

[1]) Gerber, diese Berichte XXI, 746 und Dissertation, Basel 1889.
[2]) D. R.-P. 35615.

Das Diacetylmononitrotolidin ist in heissem Alkohol löslich, in Aether und Benzol sehr wenig löslich.

Dibenzylidenmononitrotolidin.

Mononitrotolidin gelöst in der 8—10fachen Menge Alkohol wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten sich ausscheidende Dibenzylidenmononitrotolidin wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Benzaldehyd in musivgoldähnlichen Blättchen erhalten, welche bei 147° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{28}H_{23}N_3O_2$	Gefunden
N	9.70	10.01 pCt.

Das Dibenzylidenmononitrotolidin ist in Petroleumäther fast, in Wasser vollkommen unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol selbst in der Kälte leicht löslich.

Mononitrodikresol.

Eine wässerige Lösung von Tetrazomononitroditolyl, erhalten aus 1 Molekül Mononitrotolidin, etwas mehr als 2 Molekülen Salzsäure und 2 Molekülen Natriumnitrit wurde mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, darauf gelinde erwärmt und dann gekocht. Von der abgeschiedenen harzigen Masse wird das Mononitrodikresol durch Auskochen mit Wasser getrennt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dasselbe in schönen goldgelben Nadeln, die öfters eine sichelförmige Gestalt haben und die bei 187° schmelzen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_4$	Gefunden
C	64.86	64.51 pCt.
H	5.02	5.27 »

Das Mononitrodikresol ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, etwas schwerer in Benzol, wenig löslich in kaltem Wasser, wesentlich leichter in kochendem. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien rothorange gefärbt.

Metamonoamidoorthotolidin.

Das Metamononitroorthotolidin wurde in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wurde durch Ammoniak das freie Metamonoamidoorthotolidin als farblose, harzige Masse abgeschieden. Es gelang aber nicht es zum Krystallisiren zu bringen. Daher wurde versucht, es mittelst der Acetylverbindung in analysenreine Form zu bringen.

Zu diesem Zwecke wurde das rohe Monoamidotolidin mit der fünffachen Menge Eisessig 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde der Eisessig zur Hälfte verjagt und erkalten gelassen. Die ausgeschiedene und abfiltrirte Krystallmasse wurde durch Waschen mit Eisessig und dann mit Alkohol fast farblos. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden rein weisse Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt oberhalb 290° liegt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{30}H_{23}N_3O_3$	Gefunden	
C	67.99	67.80	— pCt.
H	6.51	6.72	— »
N	11.90	—	12.37 »

Das Triacetylmonoamidotolidin ist in siedendem Alkohol unschwer löslich, in Aether und Benzol kaum löslich.

Die reine Acetylverbindung wurde zur Gewinnung des reinen Monoamidotolidins verseift, indem sie mit 25 pCt. Salzsäure gekocht wurde. Die durch Ammoniak abgeschiedene freie Base konnte nur so gereinigt werden, dass ihre Lösung in Benzol mit Ligroïn versetzt wurde, wodurch der grösste Theil als weisse Flocken wieder ausfiel. Die so erhaltene Base sintert bei 50° zusammen und geht bei weiterem Erhitzen allmählich unter Rothfärbung in den flüssigen Zustand über und ist bei 75° ziemlich dünnflüssig. Die hierauf begründete Vermuthung, dass die Base hartnäckig etwas Benzol oder Ligroïn festhält, da andere Verunreinigungen durch die beschriebene Darstellungsweise ausgeschlossen sind, wurde durch die Stickstoffbestimmungen bestätigt, welche wiederholt ungefähr 1 pCt. weniger Stickstoff als berechnet gaben.

Das salzsaure Salz des *m*-Monoamidotolidins ist in Wasser äusserst leicht löslich, krystallisirt aber durch langsames freiwilliges Eindunsten in sternförmig zusammengewachsenen Prismen aus. Die freie Base konnte nicht analysenrein dargestellt werden, da sie nicht krystallisirte. Sie ist überdies ziemlich luftempfindlich und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine dunkle harzige Masse. Ueber ihre Zusammensetzung giebt die Analyse ihrer Triacetylverbindung schon genügenden Aufschluss.

Die freie Base ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol sehr leicht löslich und fast in jedem Verhältniss mit ihm mischbar. In Aether ist sie äusserst schwer löslich und fällt aus alkoholischer Lösung durch Aether in weissen Flocken und durch Wasser ölig aus.

Mit Natriumnitrit giebt die Lösung des salzsauren Salzes eine rothbraune Färbung. Dagegen tritt mit Diazobenzolsulfosäure keine wesentliche Farbenreaction ein, erst beim Hinzufügen von Natriumacetat entsteht ein hellgelber Niederschlag.

Da meines Wissens weder ein Cyanid noch eine Säure des Ditolyls bekannt ist, wurde ihre Darstellung aus dem *o*-Tolidin vermittels der Sandmeyer'schen [1]) Reaction versucht.

Di-*m*-Ditolyldicyanid.

Zur Darstellung des Ditolyldicyanids wurden 25 g krystallisirtes Kupfervitriol in 150 g Wasser heiss gelöst und in die in einem Kolben befindliche heisse Lösung 28 g 96procent. Cyankalium eingetragen. Darauf wurde auf dem Wasserbade erwärmt und unter beständigem Umschütteln eine Lösung des diazotirten *o*-Tolidins, welche aus 10.6 g Tolidin, 30.7 g 25proc. Salzsäure, 80 g Wasser und 7 g Natriumnitrit, gelöst in 20 g Wasser bereitet wurde, allmählich zugesetzt.

Das Gemisch wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und heiss filtrirt. Der braune Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht. Aus der Lösung wurde das Nitril mit Wasser gefällt und aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{18}N_2H_{12}$	Gefunden
N	12.07	11.75 pCt.

Das Ditolyldicyanid krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 190° schmelzen. Im compacten Zustande zeigt es eine geringe Gelbfärbung, die weder durch Kochen mit Thierkohle, noch durch Umkrystallisiren vollständig entfernt werden konnte und die daher vielleicht die reine Verbindung besitzt.

Das Ditolyldicyanid löst sich ziemlich schwer in Petroleumäther und in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, ziemlich leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Es ist schwer verseifbar.

Ditolyldicarbonsäure.

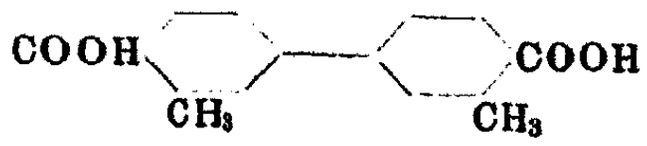
Das gereinigte Ditolyldicyanid wurde durch Kochen mit einer Mischung von drei Volumen Schwefelsäure mit zwei Volumen Wasser verseift. Nach dem Eingiessen in Wasser, wurde die abgeschiedene Ditolyldicarbonsäure abfiltrirt und durch Lösen in Soda, Wiederausfällen durch Salzsäure und durch Auskochen mit etwas Alkohol gereinigt. Der Rückstand wurde in kochendem Alkohol gelöst, und da sich beim Erkalten wenig ausschied, wurde etwas Wasser hinzugefügt, wodurch die Säure in weissen Flocken ausfiel.

Die Analyse gab das erwartete Resultat:

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$	Gefunden
C	71.11	70.74 pCt.
H	5.19	5.68 »

[1]) Diese Berichte XVII, 2653.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt über 300° Bei starkem Erhitzen sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. Sie löst sich nicht in Wasser und schwer in kochendem Alkohol. Sie löst sich leicht in Soda, Kalilauge und Ammoniak. Ihre Constitution ist gemäss ihrer Bildung folgende:



Sie ist die Homologe der von Döbner [1]) dargestellten *p*-*p*-Diphenyldicarbonsäure, welche weder schmilzt, noch sublimirt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

---

152. Adolf Baeyer: Chinit, der einfachste Zucker aus der Inositgruppe.

[Vorläufige Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft in München.]
(Eingegangen am 17. März.)

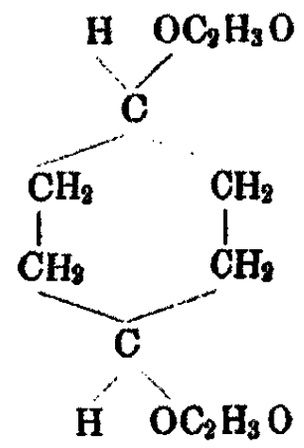
Seitdem Maquenne nachgewiesen hat, dass der Inosit ein sechsfach hydroxylirtes Hexamethylen ist, war zu erwarten, dass auch die sauerstoffärmeren Hydroxylderivate des Hexamethylens zuckerartige Eigenschaften besitzen würden. Ein Weg zu einem solchen Körper zu gelangen bot sich in der Reduction des von Herrmann entdeckten *p*-Diketohexamethylens dar.

In einer im Jahre 1889 mit Noyes veröffentlichten Abhandlung [2]) habe ich eine bessere Methode zur Darstellung des Diketons beschrieben und eine Fortsetzung der Untersuchung angekündigt. Damals versuchte ich schon durch Reduction des Diketons mit Natriumamalgam das Glykol des Hexamethylens zu erhalten, bekam aber immer nur gummiartige Substanzen, welche offenbar einer gleichzeitig verlaufenden Condensation ihren Ursprung verdanken. Dieser Umstand verbunden mit der Mühseligkeit der a. a. O. beschriebenen Darstellungsmethode des Diketons hat die Lösung der Aufgabe verzögert. Beide Schwierigkeiten sind jetzt aber gehoben. Man kann das Diketon hundertgrammweise und in fast quantitativer Ausbeute direct aus dem Succinylobernsteinsäureäther durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und dasselbe

---

[1]) Döbner, diese Berichte IX, 272 und Ann. Chem. Pharm. 172, S. 116.
[2]) Diese Berichte XXII, 2168.

verhältnissmässig leicht mit Natriumamalgam zu dem Glykol des Hexamethylens reduciren. Nur darf die Flüssigkeit dabei nie alkalisch werden. Um dies zu verhindern, wird gleich von vornherein Natriumdicarbonat hinzugefügt, und während des Eintragens des Natriumamalgams, das Anfangs in kleinen Portionen hinzugesetzt wird, ein starker Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Bei Anwendung von 5 g Keton und 260 g 3procentigem Natriumamalgam ist die Reduction in ca. 7 Stunden beendigt. Aus dem so erhaltenen Glykol welches dem Anschein nach in den zwei möglichen geometrischen Formen auftritt, kann der schwerer lösliche Theil leicht durch Umwandlung in das prächtig krystallisirende und bei 105—106° schmelzende Diacetylderivat $C_{10}H_{16}O_4$



und Verseifung des letzteren mit Barytwasser im reinen Zustande erhalten werden. Dieses Glykol, welches demnach als cistrans-para-Dioxyhexamethylen zu bezeichnen wäre, hat ganz das Aussehen und das Verhalten eines Zuckers der Mannitgruppe. Die Lösung ist in der Kälte gegen Permanganat beständig, während die des Ketons sofort oxydirt wird, und reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Erwärmen nicht. Es schmeckt im festen Zustande anfangs süss, dann bitter. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Aus letzterem krystallisirt es beim Verdunsten in Krusten aus. Beim Erhitzen schmilzt es bei 143—145°, sublimirt und destillirt ohne Zersetzung. Seiner Entstehung nach ist es ein Hexahydro-Hydrochinon und liefert in der That auch beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Chinon. Da es ferner zuckerartige Eigenschaften besitzt und der einfachste Repräsentant der Inositgruppe ist, so dürfte der Name Chinit passend erscheinen.

In der Benzolgruppe existirt meines Wissens noch kein synthetisch dargestellter Körper aus dieser Gruppe, denn die Phenose von Carius ist nach den Eigenschaften zu urtheilen kein Hexaoxyhexamethylen oder wenigstens ein stark verunreinigtes. In der Naphtalinreihe sind dagegen hierher gehörige Derivate des Tetrahydronaphtalins von Grimaux, Neuhof und Bamberger und Lodter beschrieben worden.

Das Phloroglucin, welches nach meinen Untersuchungen als ein Triketohexamethylen betrachtet werden kann, wird ebenfalls, aber langsamer von Natriumamalgam reducirt. Die betreffenden Versuche sind noch nicht beendet, indessen steht zu erwarten, dass hierbei ein symmetrisches Trioxyhexamethylen erhalten werden wird. Ebenso ist es nicht unmöglich, dass die Synthese des Quercits und ähnlicher Zuckerarten auf diesem Wege bewerkstelligt werden kann.

Die Entdeckung des Chinits eröffnet den Weg zur Darstellung vieler Hydrobenzolverbindungen, welche noch unbekannt sind. Erwärmt man denselben mit concentrirter Brom- oder Jodwasserstoffsäure, so bilden sich krystallisirende Bromide und Jodide, welche beim Behandeln mit alkoholischem Kali einen eigenthümlich riechenden Kohlenwasserstoff liefern, der nichts anderes als Dihydrobenzol sein kann, ebenso tritt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein besonderer an Terpentinöl erinnernder Geruch auf. Durch Reduction der Halogenverbindungen wird man unzweifelhaft zum Hexamethylen gelangen. Das Chlorhydrin oder das bei der Reduction als intermediäres Product sich bildende Oxyketon wird ebenso unzweifelhaft zu dem Alkohol und dem Keton des Hexamethylens führen, welche dem Menthol und Menthon entsprechen. Auch das dem Menthen zu Grunde liegende Tetrahydrobenzol ist auf diesem Wege erreichbar.

Besonderes Interesse verdienen wegen ihrer Beziehungen zu den Terpenen die in der Parastellung alkylirten Chinite. Der Weg zu diesen Verbindungen ist unschwer zu finden. Man braucht nur aus dem Brenzweinsäureäther den Dimethylsuccinylobernsteinsäureäther darzustellen, um mit Sicherheit zu dem Dimethylchinit zu gelangen. Ein Gemisch von Methyl- und Isopropylbernsteinsäureäther wird vermuthlich einen Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureäther und damit den Methyl-Isopropylchinit liefern, der zu dem Dihydrocymol führen muss.

Von Derivaten dieser Gruppe habe ich ferner noch das Nitril der Dihydroterephtalsäure aus dem Additionsproduct von Blausäure und Diketon dargestellt, welches mit alkoholischem Kali in Blausäure und Benzonitril zerfällt, analog der von Wallach beobachteten Zersetzung des Pinylamins in Ammoniak und Cymol.

Ferner habe ich noch eine Reihe von Untersuchungen begonnen, welche, wie ich hoffe, gestatten werden, alle denkbaren in der Parastellung alkylirten Dihydrobenzole darzustellen. Behandelt man nämlich Terephtalsäurechlorid mit Natriummalonsäureäther, so erhält man mit Leichtigkeit das Methylketon der Terephtalsäure, welches zu *p*-Diäthylbenzol reducirbar sein muss. Verfährt man nun in derselben Weise mit den von mir dargestellten fünf isomeren Dihydroterephtalsäuren, so wird man vermuthlich die fünf möglichen Paradiäthyl-

dihydrobenzole erhalten, deren Kenntniss für die Lehre von den Terpenen von Wichtigkeit sein dürfte.

Endlich habe ich in Bezug auf meine Arbeiten über die hydrirten Benzolcarbonsäuren zu bemerken, dass Hr. Villiger auf meine Veranlassung die Reductionsproducte der Isophtalsäure untersucht und gefunden hat, dass die Hexahydroisophtalsäure identisch mit der von Perkin[1]) durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Pentantetracarbonsäureäthers erhaltenen Säure ist. Hierdurch finden die schönen synthetischen Untersuchungen des Letzteren eine glänzende Bestätigung.

Durch diese vorläufige Mittheilung über die von mir mit Unterstützung des Hrn. Dr. Rupe in Angriff genommenen Untersuchungsgebiete möchte ich mir das Recht der ungestörten weiteren Bearbeitung derselben wahren.

---

153. H. v. Pechmann: Ueber die Constitution des Acetessigäthers und des sogenannten Formylessigäthers.

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

(Eingegangen am 17. März.)

Trotz der zahlreichen Untersuchungen über den Acetessigäther ist die Constitution dieser Verbindung nicht einwandfrei festgestellt. Ich würde nicht wagen, die umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand zu vermehren, wenn ich nicht glaubte, auf einige neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung der Constitution des Acetessigäthers aufmerksam machen zu können.

Seit einem Jahrzehnt sind es vor Allem zwei Ansichten, welche die Discussion über die vorliegende Frage beherrschen. Nach der Meinung der Einen ist der Acetessigäther ein Keton, welches nach der von Frankland und Duppa aufgestellten Formel $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$ zusammengesetzt ist; nach den Anderen ist er eine Hydroxylverbindung, wie es die von Geuther vorgeschlagene Formel $CH_3.C(OH)=CH.COOC_2H_5$, welche kürzlich in Nef[2]) einen warmen Vertheidiger gefunden hat, veranschaulicht.

Der Grund der Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln herbeizuführen, scheint

---

[1]) Journ. of the chem. soc. 1891, pag. 798.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 266, 52.

mir hauptsächlich darin zu liegen, dass man die Constitution des Acetessigäthers meist lediglich durch das Studium des Acetessigäthers selbst aufzuklären versucht hat, während, wie ich glaube, ein vergleichendes Studium des Acetessigäthers und des ihm nahestehenden sogenannten Formylessigäthers leicht zu der gewünschten Entscheidung führt.

Der Anstoss zu der nachfolgenden Untersuchung wurde durch die Beobachtung gegeben, dass ein Abkömmling der Cumalinsäure, welcher gemäss seiner Entstehung für einen substituirten Formylessigäther, $COH.CHX.COOC_2H_5$, gehalten wurde, mit grosser Leichtigkeit nach der Schotten-Baumann'schen Methode in alkalischer Lösung benzoylirt werden konnte. Diese Wahrnehmung führte dazu, zunächst den von W. Wislicenus entdeckten Formylessigäther selbst und dann auch den Acetessigäther in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid zu behandeln.

Es zeigte sich sofort, dass beide Aether unter den genannten Bedingungen den Benzoylrest aufnehmen: Sie unterscheiden sich aber in folgenden Punkten:

1. Der Acetessigäther vermag sowohl einen als zwei, der Formylessigäther dagegen nur einen Säurerest zu binden.

2. Der Acetessigäther zeigt nach dem Eintritt des ersten Benzoyls noch die Eigenschaften der Muttersubstanz, insofern er dann noch die Natur einer Säure besitzt, und verliert dieselben erst durch den Eintritt des zweiten Säureradicals. Der Formylessigäther dagegen büsst seinen sauren Charakter schon durch den Eintritt eines einzigen Säurerestes ein. Daraus folgt, dass der Acetessigäther zwei saure, durch Säurereste substituirbare Wasserstoffe, der Formylessigäther dagegen nur ein solches Wasserstoffatom enthält.

3. In den Acetessigäther tritt der Benzoylrest unter Kohlenstoffbindung ein, was daraus hervorgeht, dass die bekannten Benzoyl- und Dibenzoylacetessigäther entstehen.[1]) Der Formylessigäther liefert dagegen ein Benzoat, indem, was weiter unten bewiesen wird, der Säurerest an die Stelle eines Hydroxylwasserstoffes tritt, also mit Sauerstoff verbunden ist.

Wie Benzoylchlorid verhalten sich Essigsäureanhydrid und Chlorameisenäther.[1])

Nachdem festgestellt war, dass Formyl- und Acetylessigäther unter den angeführten Bedingungen ein ganz verschiedenes Verhalten an den Tag legen, war es nothwendig, den bisher wenig bekannten Formylessigäther etwas näher kennen zu lernen. Diese Untersuchung hat bestätigt, was nach dem Angeführten vorauszusehen war, dass

[1]) Vergl. die vorletzte Mittheilung, diese Berichte XXV, 410.

nämlich Acetessigäther und Formylessigäther Verbindungen von ganz verschiedener Constitution sind.

Der sogenannte Formylessigäther besitzt nicht die ihm von W. Wislicenus[1]) ertheilte Formel $COH.CH_2.COOC_2H_5$, sondern enthält eine Hydroxylgruppe und ist nichts Anderes als β-Oxyacrylsäureäther $CH(OH)=CH.COOC_2H_5$, — eine Folgerung, zu welcher übrigens Claisen[2]) auf anderem Wege auch gekommen ist. Der Acetessigäther ist dagegen sowohl in freiem Zustande als in seinen Salzen das Keton $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$, in den letzteren ist das Metall an Kohlenstoff gebunden; er kann keine Hydroxylgruppe enthalten, auch nicht in alkalischer Lösung, weil er sich sonst wie der hydroxylhaltige Formylessigäther verhalten müsste.

Das Vorstehende wird theils durch das schon geschilderte Verhalten der beiden Verbindungen gegen Benzoylchlorid in alkalischer Lösung, theils durch folgende Wahrnehmungen bestätigt:

1. Wenn der Formylessigäther eine Hydroxylgruppe enthält, so muss er direct benzoylirt oder acetylirt werden können, eine Eigenschaft, welche der Acetessigäther bekanntlich nicht besitzt. Der Versuch misslang zwar bei dem Formylessigäther selbst, aber zweifellos nur deshalb, weil dieser Aether dabei zu Trimesinsäureäther condensirt wird — eine Umwandlung, welche ja sogar in Abwesenheit von Substanzen, die wasserentziehend wirken können, mit der grössten Leichtigkeit stattfindet. Derivate des Formylessigäthers aber wie Formylpropionsäureäther, $CHOH=CH(CH_3).COOC_2H_5$, oder Formylphenylessigäther, $CHOH=CH(C_6H_5).COOC_2H_5$, welche nach W. Wislicenus[3]) eine derartige Condensation nicht erleiden können, lassen sich durch Essigsäureanhydrid ohne weiteres acetyliren. Aus Formylpropionsäureäther erhält man das Acetat, $CHO(COCH_3)=CH(CH_3).COOC_2H_5$, aus Formylphenylessigäther nach einer älteren, vorläufigen Mittheilung von Claisen[4]) eine analog zusammengesetzte Acetylverbindung.

2. Die in der neuen Formel des Formylessigäthers postulirte doppelte Kohlenstoffbindung folgt aus seiner Fähigkeit Brom zu addiren, was der Acetessigäther bekanntlich nicht im Stande ist. Der Versuch wurde nicht an der Verbindung selbst, sondern am Benzoat und Acetat ausgeführt; letzteres führte zu dem Dibromid $CH_3COOCHBr.CHBr.COOC_2H_5$.

3. Formylessigäther liefert mit Anilin Anilidoacrylsäureäther, $C_6H_5.NH.CH=CH.COOC_2H_5$, mit *p*-Toluidin $C_6H_4.CH_3.NH.CH=CH.COOC_2H_5$. Dieselben Verbindungen entstehen einerseits aus

---

[1]) Diese Berichte XX, 2930.
[2]) Sitzungsber. d. K. Bayer. Akademie der Wissenschaften 20, 464.
[3]) a. a. O. [4]) a. a. O.

Säureäthern des Formylessigäthers, anderseits aus β-Chloracrylsäureäther, was selbstverständlich erscheint, wenn man die folgenden Formeln betrachtet:

$HOCH=CH-COOC_2H_5$, Formylessigäther.
$CH_3COOCH=CH-COOC_2H_5$, Acetat des Formylessigäthers.
$ClCH=CH-COOC_2H_5$, β-Chloracrylsäureäther.

Die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen; für Formylessigäther:

$$C_6H_5NH_2+HOCH:CH.COOC_2H_5=C_6H_5NH.CH:CH.COOC_2H_5+H_2O,$$

für das Acetat:

$$2C_6H_5NH_2+CH_3COOCH:CH.COOC_2H_5=C_6H_5NH.CH:CH.COOC_2H_5+C_6H_5NHCOCH_3+H_2O,$$

für Chloracrylsäureäther:

$$2C_6H_5NH_2+ClCH:CH.COOC_2H_5=C_6H_5NHCH:CH.COOC_2H_5+C_6H_5NH_2,\ HCl.$$

Das entstehende Anilinderivat muss die angeführte Zusammensetzung ferner auch deshalb besitzen, weil es ein zweites Formylessigäthermolekül aufzunehmen vermag unter Bildung eines Anilidodiacrylsäureäthers nach der Gleichung:

$$C_6H_5NHCH:CH.COOC_2H_5+HOCH:CH.COOC_2H_5=C_6H_5N<\begin{matrix}CH:CH.COOC_2H_5\\CH:CH.COOC_2H_5\end{matrix}+H_2O.$$

Dieselbe Verbindung entsteht aus β-Chloracrylsäureäther. Statt des angeführten Anilinderivates wurde indessen die analoge p-Toluidinverbindung dargestellt und studirt, weil sie leichter krystallisirt.

4. Wenn der Formylessigäther ein Aldehyd wäre, so müsste er zu der entsprechenden Säure, d. h. zu Malonsäure, oxydirt werden können. Dies gelang aber weder mit Salpetersäure, noch mit ammoniakalischer Silberlösung, noch mit Permanganat; statt dessen entsteht Glyoxylsäure.

Da es Schwierigkeiten machte, diese Säure zu fassen, wurde der Versuch auch mit Formylphenylessigsäureäther ausgeführt, welcher dabei nicht zu Phenylmalonsäure sondern quantitativ zu Benzoylameisensäure oxydirt wird. Dies erscheint selbstverständlich, wenn man den genannten Verbindungen die Formeln:

$CHOH:CH.COOC_2H_5$
und $CHOH:C(C_6H_5).COOC_2H_5$

beilegt, wobei dann einfach Spaltung an der doppelten Bindung stattfindet:

$$CHOH : C(C_6H_5) . COOC_2H_5 + 3O = C_6H_5 . CO . COOC_2H_5 + CO_2 + H_2O.$$

Dieses Verhalten steht in Uebereinstimmung mit der von Claisen [1]) nachgewiesenen Thatsache, dass der sog. Formylcampher, welcher ebenfalls keine Aldehyd-, sondern eine Oxymethylengruppe enthält, bei der Oxydation nicht Camphocarbonsäure sondern Campherchinon liefert.

Nachdem gezeigt worden ist, dass der Formylessigäther als β-Oxyacrylsäureäther betrachtet werden muss, ferner dass er in seinem chemischen Verhalten gänzlich vom Acetessigäther abweicht, kann die Geuther'sche Hydroxylformel des Acetessigäthers nicht mehr aufrecht erhalten werden, womit auch die sich darauf beziehenden Ausführungen Nef's widerlegt sind. Dann muss aber der Acetessigäther die bekannte Ketonformel besitzen — ein Schluss, zu welchem kürzlich auch Brühl [2]) auf physikalischem Wege gekommen ist. Dagegen kann man sich der Ansicht Nef's, dass bei dem Acetessigäther Tautomerie nicht stattfindet, wohl anschliessen — nicht aber, weil diese Erscheinung überhaupt geleugnet werden soll, sondern weil die Reactionen des Acetessigäthers, darunter auch die von Nef nachgewiesene Bildung des symmetrischen Hydrazins mittelst Phenylhydrazin, auch mit Zugrundelegung der Ketonformel allein und ohne Zuhülfenahme einer Umlagerung verständlich erscheinen, was nicht weiter ausgeführt zu werden braucht.

Die Resultate über die Constitution der angeführten sogenannten Formylverbindungen bestätigen die Schlüsse, welche Claisen aus seinen schönen Untersuchungen über den Formylcampher und die β-Ketoaldehyde gezogen hat, dass nämlich Verbindungen, welche aus Acetaldehyd durch Eintritt von Säureradicalen in die Methylgruppe entstanden gedacht werden können, nicht mehr als Aldehyde sondern als Vinylalkohole zu betrachten sind. Die Erlenmeyer'sche Regel verliert dadurch ihre Allgemeingültigkeit. Die in offenen Ketten mit doppelt gebundenem Kohlenstoff verbundene Hydroxylgruppe besitzt nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen schwach sauren Charakter wie die Phenole, was aus der Alkalilöslichkeit jener Verbindungen und ihrer Fähigkeit beständige Salze zu bilden hervorgeht — eine Eigenschaft, welche nach den Beobachtungen von Poleck und Thümmel [3]) auch die Muttersubstanz dieser ungesättigten Alkohole, der Vinylalkohol selbst, zu besitzen scheint.

---

[1]) a. a. O. Seite 460.
[2]) Diese Berichte XXV, 366.
[3]) Diese Berichte XXII, 2863.

Experimentelles.

I. Versuche mit Acetessigäther.

Acetessigäther, Natronlauge und Benzoylchlorid.

20 g Acetessigäther wurden in 80 ccm Wasser und 35 ccm 15procentiger Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit kaltem Wasser sieben Mal mit je 10 g Benzoylchlorid und 30 ccm Natronlauge jedesmal so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Temperatur stieg nicht über 25°; während der Operation, welche etwa 1 Stunde dauerte, schied sich ein Oel ab, dessen Menge allmählich zunahm. Es wurde stets Sorge getragen, dass in der Flüssigkeit namentlich auch nach Beendigung der Operation freies Alkali vorhanden war. Vier solcher Portionen wurden vereinigt und drei Mal mit Aether extrahirt, welcher den gebildeten Dibenzoylacetessigäther, dessen Gewicht roh 35.5 g betrug, aufnahm. Die alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt, bis sie Curcumapapier nicht mehr bräunte, und das mittlerweile ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Die ätherischen Auszüge gaben durch fünfmaliges Schütteln mit Sodalösung an dieselbe den gebildeten Benzoylacetessigäther (39 g) ab, während eine geringe Menge Acetessigäther im Aether zurückbleibt. Als Darstellungsmethode bietet das Verfahren keine Vortheile.

Dibenzoylacetessigäther. Die ätherische Lösung des Rohproductes wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, so lange sie durch Eisenchlorid roth gefärbt wurde, und scharf getrocknet. Der nach der Entfernung des Aethers hinterbleibende Syrup, welcher auch im Vacuum nicht destillirt werden kann, wurde im Vacuum bei 100° getrocknet und analysirt.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_5$	Gefunden
C	71.0	70.7 pCt.
H	5.3	5.2 »

Farbloser, alkaliunlöslicher Syrup, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

Dibenzoylacetessigäther wird nach Nef[1]) durch Phenylhydrazin gespalten unter Bildung von Benzoylphenylhydrazin, Benzoësäure und Acetessigäther. Zur Identificirung wurde das Product nach den Angaben Nef's mit Phenylhydrazin behandelt und lieferte ebenfalls Benzoylphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 169° und Benzoësäure. Statt Acetessigäther, welchen auch Nef in diesem Falle nicht identificiren konnte, war ein krystallisirender, nicht näher untersuchter Körper entstanden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 266, 101.

Benzoylacetessigäther. Der aus seiner Lösung in Soda (s. O.) durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether gewonnene Benzoylacetessigäther kann durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt werden, worüber sich in der Literatur[1]) keine Angabe findet. Bei 50 mm ging die Hauptmenge bei 202° über.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gefunden
C	66.7	66.7 pCt.
H	6.0	6.0 »

Der Körper zeigt alle Eigenschaften des Benzoylacetessigäthers. Er ist eine starke Säure, löst sich in fixen und kohlensauren Alkalien, wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid braunroth gefärbt und liefert ein prächtiges **Kupfersalz**, welches man beim Schütteln mit Kupferacetat leicht als hellblaues Krystallpulver erhält. Aus kochendem Benzol krystallisirt es in schön blauen Nadeln, welche bei 224° schmelzen. James' Angabe, wonach der Schmelzpunkt bei 180—190° liegt, ist irrthümlich. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Ber. für $(C_{13}H_{13}O_4)_2Cu$	Gefunden
Cu	11.9	12.1 pCt.

Zum Identitätsbeweis wurde der Aether endlich noch nach **E. Fischer** und **Bülow** durch Kochen mit Wasser und Destillation im Wasserdampfstrom in **Benzoylaceton** vom Schmelzpunkt 58 bis 59° verwandelt, welches auch die charakteristische bordeauxrothe Eisenreaction gab.

Acetessigäther, Natronlauge und Essigsäureanhydrid.

Lässt man Essigsäureanhydrid auf eine stets alkalisch gehaltene Lösung von Acetessigäther einwirken, so tritt die Acetylgruppe in die Methylengruppe des letzteren einmal oder zweimal ein und das Reactionsproduct enthält gleichzeitig unveränderten Acetessigäther, **Diacetyl-** und **Triacetylessigäther**, deren Mengenverhältnisse nach den Bedingungen variiren. Als Beispiel sei folgender Versuch angeführt.

Zu 26 g Acetessigäther in 80 ccm Wasser und 50 ccm 15procentiger Natronlauge tropften unter Kühlung mit Eiswasser und fortwährendem Schütteln aus einer Bürette allmählig 55 ccm Essigsäureanhydrid, gleichzeitig wurden nach je 5 ccm Anhydrid immer 25 ccm Natronlauge hinzugefügt. Als zuletzt der Geruch nach Essigsäureanhydrid verschwunden war, wurden noch 50 ccm Natronlauge hinzugefügt und der aufschwimmende **Triacetylessigäther** durch vier-

---

[1]) **Bouné**, Ann. Chem. Pharm. **187**, 1. **James**, daselbst **226**, 220. **E. Fischer** und **Bülow**, diese Berichte XVIII, 2131. **Nef**, Ann. Chem. Pharm. **266**, 99.

maliges Schütteln mit Aether entfernt. Die alkalische Flüssigkeit wurde wie oben mit Kohlensäure angesäuert, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und dem ätherischen Auszug durch Schütteln mit Sodalösung der Diacetylessigäther entzogen, während der unveränderte Acetessigäther zurückblieb.

An Triacetylessigäther wurden 8 g gewonnen, welche nach der Reinigung durch Waschen mit Alkali und Destillation die von Nef[1]) beschriebenen Eigenschaften dieser Verbindung besassen. Der erhaltene Diacetylessigäther (roh 9 g) war identisch mit der aus Natriumacetessigäther und Acetylchlorid dargestellten Verbindung; die schön krystallisirte blaue Kupferverbindung schmilzt, wie auch James[2]) findet, bei 148°.

Als Darstellungsmethode bietet das beschriebene Verfahren keine Vortheile. Triacetylessigäther kann auch durch Erwärmen von Natriumacetessigäther mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad dargestellt werden, doch dürfte die Nef'sche Methode aus Kupferacetessigäther und Acetylchlorid zweckmässiger sein.

Acetessigäther, Natronlauge und Chlorameisenäther.

Als eine alkalische Lösung von Acetessigäther (26 g) unter den oben angegebenen Bedingungen mit Chlorameisensäureäther (75 g) behandelt wurde, konnten aus dem Reactionsproduct drei Verbindungen isolirt werden: Eine indifferente Substanz, deren Menge roh 20 g betrug, und welche vermuthlich der Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers ist; Spuren eines sodalöslichen Körpers (Acetylmalonsäureäther) und unveränderter Acetessigäther.

So unvollständig die vorstehenden Versuche auch sind, so beweisen sie doch, dass die angegebene Methode zur Darstellung acylsubstituirter β-Diketoverbindungen brauchbar ist.

II. Versuche mit Formylessigäther (β-Oxyacrylsäureäther).

Als Material für die nachfolgend beschriebenen Versuche diente die Natriumverbindung des Formylessigäthers, welche nach dem von W. Wislicenus[3]) beschriebenen Verfahren in beliebigen Quantitäten aus Ameisenäther, Essigäther und Natriumdraht dargestellt werden kann. Die Reaction ist nach 48 Stunden in der Kälte vollendet. Das über Flanell und Papier abgesaugte Natriumsalz wurde auf Thontellern getrocknet, zerrieben und zur Reinigung nochmals mit Aether ausgelaugt. Man erhält so ein nahezu farbloses, staubendes Pulver, welches circa 70 Procent Reinsubstanz enthält.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 266, 102.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 226, 213.
[3]) Diese Berichte XX, 2931.

Ueberschichtet man die klare wässrige Lösung des Salzes mit Aether, säuert unter Umschütteln mit verdünnter Schwefelsäure an, trocknet die ätherische Lösung und verjagt den Aether bei niederer Temperatur, so hinterbleibt der β-Oxyacrylsäureäther als farbloses Oel. Dieser löst sich nicht nur in Alkalien sondern auch in Alkalicarbonaten; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt (W. Wislicenus). Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung und vorsichtigem Zusatz weniger Tropfen Ammoniak entsteht ein krystallinisches Kupfersalz, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelbgrünen Nadeln, aus Benzol in ebensolchen Blättchen krystallisirt, welche bei 168° schmelzen.

Benzoat des Oxyacrylsäureäthers,
$C_6H_5COOCH:CH.COOC_2H_5$.

Diese Verbindung entsteht als einziges Product, wenn man eine stets alkalisch zu haltende Lösung von Formylessigäther mit Benzoylchlorid schüttelt. Dieses Verfahren bildet auch die zweckmässigste Darstellungsmethode.

50 g Natriumformylessigäther werden in 150—200 ccm Wasser gelöst und 15 Mal mit je 30 ccm 15 procentiger Natronlauge und 10 g Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch nach dem letzteren verschwunden ist. Durch Kühlung mit kaltem Wasser wird Sorge getragen, dass die Temperatur 25° nicht übersteigt, auch überzeugt man sich von Zeit zu Zeit von der Anwesenheit freien Alkalis. Das im Reactionsproduct suspendirte Oel wird durch zweimaliges Ausschütteln in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers im luftverdünnten Raum destillirt. Unter einem Druck von 50 mm geht fast Alles bei 205—210° über. Durch zweimalige Rectification erhält man 38 g reines Benzoat.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$	Gefunden	
C	65.45	65.1	65.2 pCt.
H	5.45	5.4	5.4 »

Farbloses, öliges Liquidum von schwach ätherischem Geruch, welches beim Abkühlen zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 5° liegt. Im luftverdünnten Raum, nicht unter gewöhnlichem Luftdruck, ohne Zersetzung destillirbar. Siedepunkt 203° bei 40 mm, 208—209° bei 50 mm. Unlöslich in Alkalien, auch in der Wärme nur langsam verseifbar. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und beim Schütteln mit Kupferacetat entsteht kein Kupfersalz.

Bei dem Versuch, das Benzoat durch Erwärmen von freiem Oxyacrylsäureäther mit Benzoylchlorid darzustellen, erhält man nur Trimesinsäureäther.

Bromadditionsproduct. Das Benzoat vermag ein Molekül Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung zu binden. Die Componenten wurden in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Kühlung zusammengebracht, am Schluss der Operation trat etwas Bromwasserstoff auf. Das nacheinander mit schwefliger Säure und sehr verdünnter Natronlauge gewaschene und im Vacuum von dem Lösungsmittel befreite Additionsproduct bildet ein farbloses, dickes Oel. Beim Aufbewahren fängt es an zu rauchen, während Benzoësäure sublimirt. Es kann selbst im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Es scheint sich dabei in Benzoylbromid und Formylbromessigäther, welcher sich in Oxybromacrylsäureäther umlagert, zu zerfallen nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO\,O\,CH\,Br\cdot CH\,Br\cdot CO\,OC_2H_5 = C_6H_5CO\,Br + CO\,H\cdot CH\,Br\cdot CO\,OC_2H_5,$$

$$CO\,H\cdot CH\,Br\cdot CO\,OC_2H_5 = CH\,OH:C\,Br\cdot CO\,OC_2H_5.$$

Diese Spaltung erinnert an das analoge Verhalten des Acetates des Dibenzoylbromcarbinols, $CH_3\,CO\,OC\,Br\,(CO\,C_6H_5)_2$, welches dabei in Acetylbromid und Diphenyltriketon, $CO\,(CO\,C_6H_5)_2$, zerfällt.[1])

Von der Analyse konnte Umgang genommen werden, weil das analoge Bromadditionsproduct des Acetates dazu geeigneter war.

Acetat des β-Oxyacrylsäureäthers,
$CH_3\,CO\,OC\,H:CH\,.\,CO\,OC_2H_5$.

Dieser Aether entsteht zwar beim Schütteln einer alkalischen Formylessigätherlösung mit Essigsäureanhydrid, kann jedoch auf diese Weise nicht gut dargestellt werden, weil er durch Alkali sehr leicht verseift wird. Auch beim Erwärmen von trocknem Natriumformylessigäther mit Essigsäureanhydrid bildet sich nur eine geringe Menge, während in der Hauptsache Trimesinsäureäther entsteht. Letzterer entsteht fast ausschliesslich, wenn man Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf den freien Formylessigäther einwirken lässt. Zur Darstellung des Acetates verfährt man am besten folgendermassen:

100 g trockner, fein zerriebener Natriumformylessigäther werden in 400 g Aether suspendirt und unter Kühlung mit kaltem Wasser tropfenweise mit 57 g Acetylchlorid versetzt. Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, so ist am nächsten Tage die Reaction vollendet, was man daran erkennt, dass eine Probe des Niederschlages nach dem Ansäuern an Aether nichts mehr abgiebt, was durch Eisenchlorid violet gefärbt wird. Nun wird die Hälfte des

[1]) de Neufville u. v. Pechmann, diese Berichte XXIII, 3378.

Aethers abdestillirt und der Rückstand zuerst mit Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Sodalösung oder gar Natronlauge dürfen wegen der Leichtigkeit, womit das Acetat dadurch verseift wird, nicht verwendet werden. Schliesslich wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und bei 50 mm fractionirt. Zwischen 125 und 135° gehen 25 g einer farblosen Flüssigkeit über, während nicht unerhebliche Mengen Trimesinsäureäther zurückbleiben. Nach zweimaligem Rectificiren ist die Substanz rein und siedet dann bei 126°.

Ber. für $C_7H_{10}O_4$		Gefunden	
C	53.16	52.97	53.2 pCt.
H	6.33	6.26	6.3 »

Farbloses, schwach ätherisch riechendes Oel, Sdp. 126° bei 46 mm. Unlöslich in Wasser und Alkalien, jedoch schon in der Kälte beim Schütteln mit fixen und kohlensauren Alkalien verseift. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction, Kupferacetat kein Salz. Durch Addition von Brom entsteht folgendes Dibromid:

Acetat des $\alpha\beta$-Dibrom-β-oxypropionsäureäthers,
$CH_3COOCHBr.CHBr.COOC_2H_5$.

Zu 10 g mit ebensoviel Chloroform verdünntem Acetat lässt man unter Kühlung mit kaltem Wasser eine Mischung von 10 g Brom und 10 g Chloroform tropfen. Das Halogen verschwindet zuerst schnell, dann langsamer, zuletzt bleibt die braune Farbe stehen und es entweicht etwas Bromwasserstoff. Nach einer Viertelstunde wird nacheinander mit schwefliger Säure und verdünnter Sodalösung gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und bei möglichst niedrigem Druck destillirt. Bei 34 mm (ein schwächerer Druck stand gerade nicht zur Verfügung), wobei nur eine geringfügige Zersetzung stattfindet, geht die Flüssigkeit bei 153—155° über.

Obwohl die folgenden analytischen Zahlen namentlich für Kohlenstoff zu wünschen übrig lassen, kann kein Zweifel über die Zusammensetzung der Substanz herrschen, welche sich übrigens auch schon beim Aufbewahren zersetzt, das Material für die Analysen I, III und IV war destillirt, letzteres 3 Tage alt; das Material für II war bei 120° im Vacuum getrocknet.

Ber. für $C_{10}H_{10}Br_2O_4$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	26.4	27.4	27.3	—	—	pCt.
H	3.1	3.5	3.4	—	—	»
Br	50.3	—	—	50.6	49.7	»

Farbloses dickes Oel von schwach ätherartigem Geruch, welches nach wenigen Tagen zu rauchen beginnt. Bei 34 mm siedet es unter geringer Zersetzung bei 154°.

Acetat des β-Oxymethacrylsäureäthers (Formylpropionsäureäther), $CH_3COOCH:C(CH_3).COOC_2H_5$.

Der sogenannte Formylpropionsäureäther wurde nach W. Wislicenus[1]) aus Ameisenäther, Propionsäureäther und Natriumalkoholat dargestellt. Er muss als β-Oxymethacrylsäureäther, $CHOH:C(CH_3).COOC_2H_5$, aufgefasst werden, weil er mit dem Oxyacrylsäureäther homolog ist und durch Essigsäureanhydrid acetylirt werden kann.

Formylpropionsäureäther wurde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid im Oelbade 2 Stunden lang auf 140° erhitzt, hierauf die Hälfte der Flüssigkeit aus dem Oelbad abdestillirt und der Rückstand im luftverdünnten Raum fractionirt. Das Acetat ging unter einem Druck von 46 mm bei 130° über, worauf es mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt wurde.

Ber. für $C_8H_{12}O_4$		Gefunden	
C	55.8	55.3	55.3 pCt.
H	6.9	7.1	6.9 «

Farbloses Liquidum von ätherartigem Geruch. Siedepunkt 132° bei 48 mm. Unlöslich in Alkalien, Eisenchlorid giebt keine Reaction.

Benzoat des β-Oxymethacrylsäureäthers, $C_6H_5COOCH:C(CH_3).COOC_2H_5$.

Das Benzoat wird am bequemsten durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Formylpropionsäureäther mit Benzoylchlorid dargestellt, wobei man es in Form farbloser Nadeln erhält.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$		Gefunden
C	66.67	66.7 pCt.
H	5.98	5.98 »

Lange seidenglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 55°. In allen Lösungsmitteln ausser Wasser und Ligroïn leicht löslich. Unlöslich in Natronlauge. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction.

β-Anilidoacrylsäureäther, $C_6H_5NHCH:CH.COOC_2H_5$.

Lässt man zu einer Lösung von 7 g Anilin in 40 g verdünnter Essigsäure und 160 g Wasser unter Umrühren eine Auflösung von 10 g Natriumformylessigäther in 100 g Wasser fliessen, so scheidet sich augenblicklich ein gelblichweisser die ganze Flüssigkeit erfüllender krystallinischer Niederschlag ab, welcher nach einer halben Stunde abgesaugt, gewaschen und noch feucht in wenig 96 procentigem Alkohol gelöst wird. Am nächsten Tag ist die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben Blättchen erstarrt, welche durch häufig wiederholtes

[1]) Diese Berichte XX, 2931.

Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden können, ohne ihren Schmelzpunkt dadurch weiter zu verändern. Die vacuumtrockene, dreimal umkrystallisirte Substanz wurde analysirt.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	69.1	69.0 pCt.
H	6.8	6.6 »
N	7.3	7.6 »

Glänzende Blättchen, Schmp. 106°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht in den übrigen Leistungsmitteln. Löslich in concentrirter Salzsäure, woraus Wasser farblose, alkalilösliche Flocken fällt, die schwer krystallisiren. Unlöslich in Natronlauge. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothgelb gefärbt. Durch Auflösen in alkoholischem Kali und Wiederausfällen durch Wasser entstehen bei 136° schmelzende Blättchen, wahrscheinlich von derselben Zusammensetzung wie der Anilidoäther — eine Reaction, welche näher untersucht wird. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Verseifung ein.

Nach ihrer Entstehung und ihren an der entstehenden *p*-Toluidinverbindung eingehender studirten Eigenschaften kann die Substanz nichts Anderes als *β*-Anilidoacrylsäureäther sein. Merkwürdigerweise ist sie indessen nicht identisch mit dem Körper, welchen Reissert[1]) unter demselben Namen beschrieben und aus Dibrombernsteinsäure und Anilin erhalten hat. Ich unterlasse es vorläufig, Vermuthungen über diese Verschiedenheit auszusprechen.

Die beschriebene Anilinverbindung war dargestellt worden, um sie mit dem Reactionsproduct von Anilin auf das Benzoat des *β*-Oxyacrylsäureäthers und auf *β*-Chloracrylsäureäther zu vergleichen. Als sich aber zeigte, dass die entsprechenden Derivate des *p*-Toluidins leichter krystallisiren, wurde die Untersuchung mit den letzteren fortgesetzt.

β-*p*-Toluidoacrylsäureäther, $C_6H_4(CH_3)NHCH:CH.COOC_2H_5$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Toluidin auf Formylessigäther oder dessen Acetat einwirken lässt, in letzterem Falle neben Acettoluid (Schmp. 147°).

Zur Darstellung bringt man unter den vorgehend angegebenen Bedingungen 8 Theile *p*-Toluidin und 10 Theile Natriumsalz zusammen; das Product wird auch ebenso gereinigt.

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	70.2	70.3 pCt.
H	7.3	7.2 »
N	6.8	7.25 »

[1]) Diese Berichte XX, 3108.

Gelbliche Blättchen, Schmp. 116°. Löslichkeit und Verhalten wie der Anilidoäther. Mit alkoholischem Kali entstehen bei 144° schmelzende Blättchen. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Acettoluïd. Geht durch Einwirkung von Formylessigäther sehr leicht in Toluidodiacrylsäureäther über.

β-*p*-Toluidodiacrylsäureäther,

$$C_6H_4(CH_3)N<\begin{matrix}CH:CH.COOC_2H_5\\CH:CH.COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Diese Verbindung, deren Constitution aus ihren Bildungsweisen folgt, ist auf viererlei Weise erhalten worden:

1. Aus Toluidoacrylsäureäther und Formylessigäther. Eine ätherische Lösung des letzteren, welche aus 1 Theil Natriumverbindung hergestellt ist, wird mit 1 Theil Toluidoacrylsäureäther kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, der Aether verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und in der Kälte mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Das sich ausscheidende Oel und die überstehende Flüssigkeit erstarren nach einiger Zeit zu den charakteristischen verfilzten gelblichen Nadeln der neuen Verbindung.

2. Aus *p*-Toluidin und Formylessigäther. Zur Darstellung am zweckmässigsten. Formylessigäther aus 4 Theilen Natriumsalz wird mit 1 Theil Toluidin in der oben beschriebenen Weise behandelt.

3. Aus *p*-Toluidin und β-Chloracrylsäureäther. 3.5 g des zufällig zur Verfügung stehenden Aethers wurden in ätherischer Lösung mit 5 Theilen Toluidin eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich salzsaures Toluidin abschied. Das Reactionsproduct wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann der Aether verdunstet. Als der in Alkohol aufgenommene Rückstand vorsichtig mit Wasser versetzt wurde, krystallisirte nach einiger Zeit der charakteristische Toluidodiacrylsäureäther aus. Die einfachere Verbindung mit einem Acrylsäureätherrest war merkwürdigerweise nicht entstanden.

4. Aus *p*-Toluidin und dem Benzoat des Formylessigäthers. Gleiche Gewichtsmengen Benzoat und Toluidin wurden mit wenig Aether eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich farblose Nadeln von Benz-*p*-toluid (Schmp. 155°) ausschieden, welche sich beim Erkalten noch vermehrten. Als das Filtrat mit etwas Ligroïn versetzt wurde, entstand nochmals eine Krystallisation von Acettoluid. Nun wurde das Filtrat auf dem Wasserbade im Vacuum vollständig eingedunstet und der zurückbleibende gelbe Syrup in Holzgeist gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich mit Oeltröpfchen versetzte lange feine Nadeln ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden

und unvermutheter Weise wieder das doppelt substituirte Toluidin statt des erwarteten einfachen waren.

Der Toluidodiacrylsäureäther ist eine äusserst charakteristische Verbindung. Während er aus verdünntem Alkohol in hellgelben, seidenglänzenden Nadeln, welche zu weichen, schwammartigen Conglomeraten vereinigt sind, krystallisirt, erhält man aus absolutem Alkohol, am besten aus Methylalkohol, wohlausgebildete, schwefelgelbe durchsichtige Prismen. Beide Formen schmelzen bei 73°. Die mehrfach umkrystallisirte Verbindung wurde vacuumtrocken analysirt. Die Analyse I wurde mit Prismen aus dem Benzoat, die Analyse II mit Nadeln aus Formylessigäther ausgeführt.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$	Gefunden I.	II.	
C	67.3	66 9	66.5	pCt.
H	6.9	6.9	7.0	»
N	4.6	5.4	4.8	»

Oxydation des α-Phenyl-β-oxyacrylsäureäthers (Formylphenylessigäther).

Durch Oxydation mit Permanganat entsteht aus dieser Verbindung nicht Phenylmalonsäure, sondern, wie es ihre Auffassung als Acrylsäurederivat verlangt, Benzoylameisensäure.

1 g Aether wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit einer Auflösung von 1.5 g Permanganat in der 25fachen Menge Wasser versetzt. Nach eingetretener Entfärbung wurde vom Braunstein abfiltrirt und aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat die Benzoylameisensäure durch Phenylhydrazin ausgefällt. Der gelbe, krystallinische Niederschlag wurde nach einiger Zeit abfiltrirt und nach Elbers[1]) aus Eisessig und etwas Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene Phenylhydrazon der Benzoylameisensäure bildete gelbe Nadeln, welche bei 153° zu schmelzen anfangen und bei 160 – 164° unter Kohlensäureentwicklung vollständig schmelzen. Ebenso verhielt sich ein aus Benzoylameisensäure zum Vergleich dargestelltes Präparat, mit dem es sich auch im Uebrigen als identisch erwies. Beide Präparate wurden in concentrirter Schwefelsäure durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Zum Schluss danke ich Hrn. Dr. K. Jenisch, welcher den experimentellen Theil dieser Arbeit ausgeführt hat, auch an dieser Stelle für seine werthvolle Unterstützung.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 341.

154. Richard Möhlau: Ueber Oxazinfarbstoffe.

(Eingegangen am 18. März.)

I. Zur Nomenclatur der Oxazinfarbstoffe.

Die Zahl der Oxazinfarbstoffe, deren Constitution durch die Untersuchungen von Nietzki und dessen Mitarbeitern aufgeklärt worden ist, hat sich im Laufe der Jahre stetig vermehrt und es lässt sich eine weitere Zunahme derselben voraussehen.

Zur Benennung derartiger neuer Verbindungen ist man entweder genöthigt, Trivialnamen zu wählen, wie dies bei den bisher beschriebenen Gliedern dieser Farbstoffklasse geschah, oder man muss sich zu einer rationellen Namengebung entschliessen.

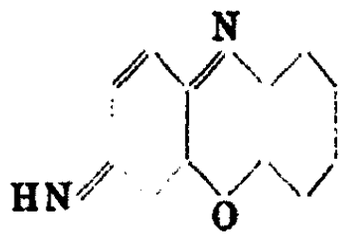
Eine solche Nomenclatur wird zweckmässig auf die diesen Farbkörpern zu Grunde liegenden Chromogene Bezug nehmen.

Ein Ueberblick lehrt nämlich, dass die Oxazinfarbstoffe in zwei Gruppen zerfallen, welche zu einander in dem Verhältniss der Indamine zu den Indophenolen stehen.

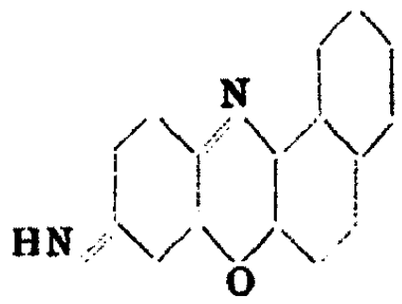
Die Glieder der den Indaminen entsprechenden Gruppe, für welche ich den Collectivnamen

Chinoxazine

vorschlage, lassen sich auf die Chromogene



und



zurückführen, die man mit dem Namen Phenochinoxazin (oder kürzer Chinoxazin) und Naphtophenochinoxazin belegen kann.

Während das Chinoxazin bisher noch nicht erhalten worden ist, wurde das Naphtophenochinoxazin von Nietzki und Otto[1]) durch Einwirkung von Chinondichlordiimid auf β-Naphtol dargestellt.

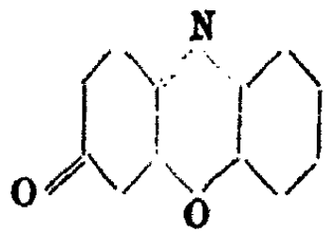
Von diesen beiden Chromogenen leiten sich die folgenden, auch zu praktischer Anwendung gelangten Farbstoffe ab: einerseits Gallocyanin und Prune, andererseits Meldola's Blau, Muscarin und Nilblau.

Den Gliedern der zweiten Gruppe, die in ihrer Zusammensetzung den Indophenolen entsprechen, würde der Collectivname

Chinoxazone

zu ertheilen sein. Sie deriviren von dem noch darzustellenden Chromogen:

[1]) Diese Berichte XXI, 1744.



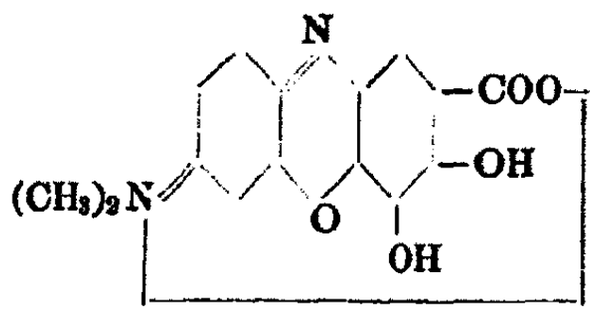
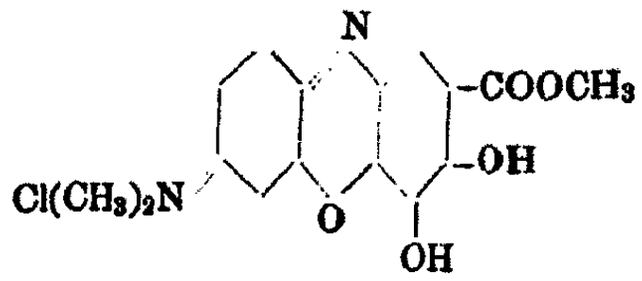
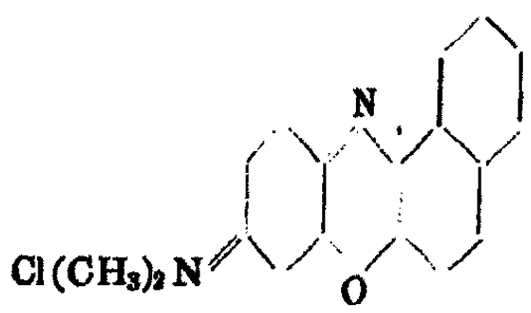
dem Phenochinoxazon oder Chinoxazon und diesem ähnlich constituirten Verbindungen.

Zu dieser Gruppe gehören das Resorufin mit seinen Abkömmlingen, u. a. das Resorcinblau, ferner das Resorufamin, das Orcirufin und das Orcirufamin.

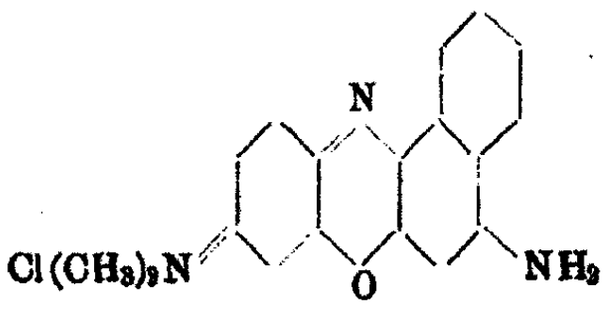
Bei Anwendung der vorgeschlagenen Nomenclatur wird allerdings auf die genauere Angabe der Stellung der Substituenten in den Chromogenen verzichtet, dieselbe dürfte jedoch aus den beizufügenden übersichtlichen Skelettformeln in weit einfacherer und schnellerer Weise sich erkennen lassen.

Die folgende Zusammenstellung einiger Oxazinfarbstoffe mit alter und neuer Bezeichnung soll zur Erläuterung des Gesagten dienen.

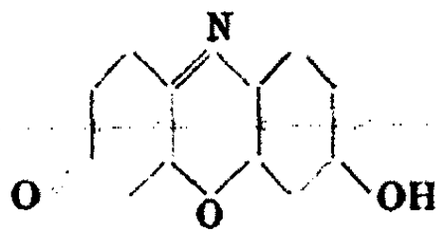
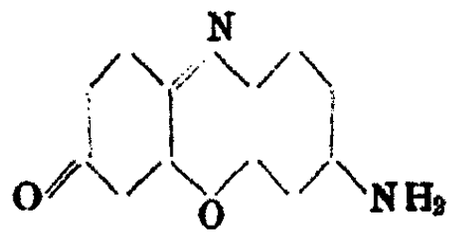
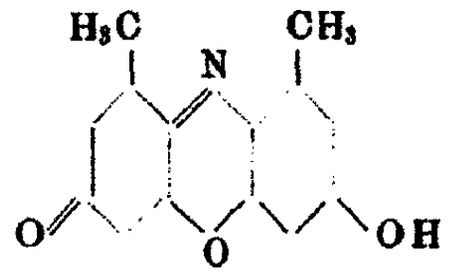
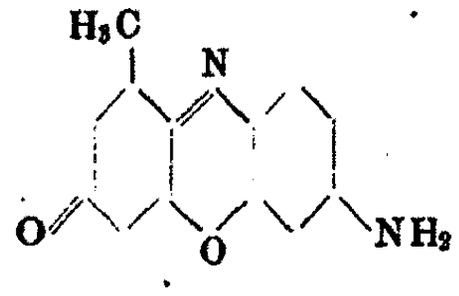
I. Chinoxazine.

Alter Name:		Neue Bezeichnung:
Gallocyanin[1])		Inneres Anhydrid der Dimethylammoniumdioxychinoxazincarbonsäure.
Prune[2])		Chlorhydrat des Dimethylammoniumdioxychinoxazincarbonsäuremethyläthers.
Medola's Blau[3])		Chlorhydrat des Dimethylammoniumnaphtophenochinoxazins.

[1]) Nietzki und Otto, diese Berichte XXI, 1740.
[2]) Nietzki und Otto, diese Berichte XXI, 1742.
[3]) Meldola, diese Berichte XII, 2066; XIV, 532. Nietzki und Otto, diese Berichte XXI, 1744.

Alter Name:		Neue Bezeichnung:
Nilblau[1])		Chlorhydrat des Dimethylammoniumamidonaphtophenochinoxazins.

II. Chinoxazone.

Resorufin[2])		Oxychinoxazon.
Resorufamin[3]		Amidochinoxazon.
Orcirufin[4])		Oxytoluchinoxazon.
Orcirufamin[5])		Amidophenotoluchinoxazon.

II. Ueber die Oxydation von *m*-Oxy-*p*-amidodialkylanilin.

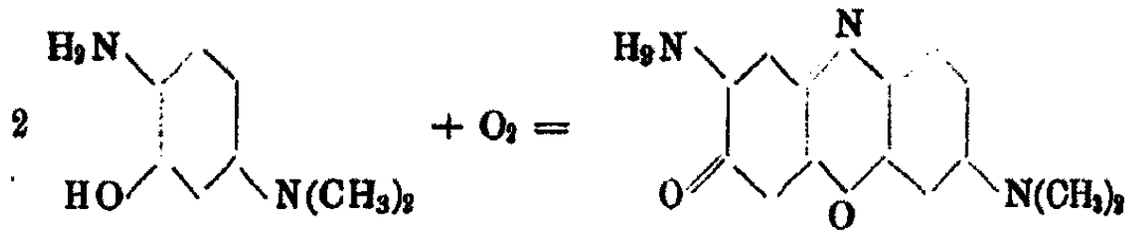
Wird eine schwach alkalische Lösung von *m*-Oxy-*p*-amidodialkylanilin der Einwirkung oxydirender Agentien, am besten dem Luft-

---

[1]) D. R. P No. 45268 und P. A. B. No. 12089.
[2]) Nietzki, Dietze und Mäckler, diese Berichte XXII, 3020.
[3]) Nietzki und Mäckler, diese Berichte XXIII, 723.
[4]) Nietzki und Mäckler, diese Berichte XXIII, 720.
[5]) Nietzki und Mäckler, diese Berichte XXIII, 724.

sauerstoff, ausgesetzt, so findet sofort Farbstoffbildung statt. Dieselbe ist begleitet von dem Auftreten von Dialkylamin und von Ammoniak, welch' letzteres jedoch als das Product einer weiteren Umwandlung der aromatischen Base bezw. des Farbstoffes anzusehen ist.

Der aus Oxyamidodimethylanilin entstehende Farbkörper hat sich bei näherer Untersuchung als asym. Dimethyldiamidochinoxazon erwiesen. Derselbe bildet sich nach der Gleichung



Die Verbindung ist eine dreisäurige Base. Ihre einsäurigen Salze sind in Lösung blau, ihre zweisäurigen orangeroth, ihre dreisäurigen blauviolett. Sie enthält eine Amidogruppe, welche durch Wasserstoff ersetzbar ist.

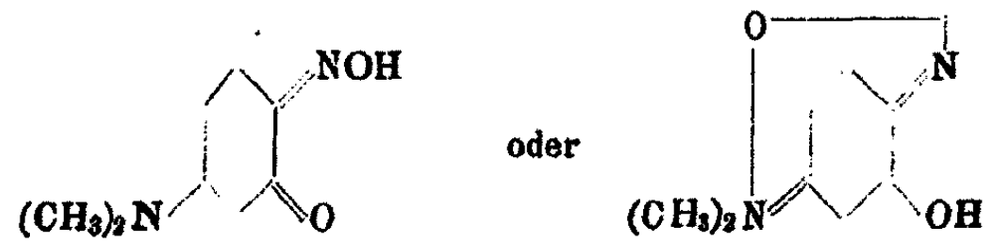
Der neue Körper ist eine zweisäurige Base, welche sich in verdünnten Mineralsäuren mit fuchsinrother, in concentrirten mit blauer Farbe löst. Ihrer Bildungsweise entsprechend würde sie das Dimethylderivat des von Nietzki und Mäckler[1]) beobachteten Resorufamins repräsentiren und als Dimethylamidochinoxazon zu bezeichnen sein.

Mit dieser Auffassung steht in Uebereinstimmung, dass dieselbe Verbindung sich beim Erhitzen von Nitrosoresorcin mit Dimethyl-*m*-amidophenol in schwefelsaurer Lösung bildet, und dass sie in dem zuerst von Meldola[2]) beobachteten Einwirkungsproduct von Nitrosodimethylanilin auf Resorcin enthalten ist.

Experimenteller Theil.

Die Darstellung des zu der vorliegenden Untersuchung nöthigen Ausgangsmaterials, des Nitrosodimethyl- und -diäthyl-*m*-amidophenols findet sich in dem deutschen Patent No. 45268 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik beschrieben.

Nitrosodimethyl-*m*-amidophenol.



Dasselbe wurde nach der daselbst gegebenen Vorschrift erhalten, nur wurde es zweckmässig gefunden, etwas mehr Wasser anzuwenden.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 723.

[2]) Diese Berichte XII, 2066.

10 Theile Dimethyl-*m*-amidophenol wurden in 30 Theilen Salzsäure von 32 pCt. und 10 Theilen Wasser gelöst. In die mit Eis gekühlte Lösung liess man unter Rühren eine gekühlte Lösung von 5.3 Theilen Natriumnitrit in 50 Theilen Wasser langsam einfliessen. Alsbald schied sich aus der gelbrothen Lösung das salzsaure Salz des Nitrosokörpers krystallinisch ab.

Es wurde aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt.

0.53275 g im Exsiccator getrocknete Substanz lieferten 0.3505 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2 . HCl$	Gefunden
Cl	17.53	17.41 pCt.

Das salzsaure Nitrosodimethylamidophenol krystallisirt in gelben Prismen, welche sich in Wasser mit gelbrother Farbe lösen. Die Lösung wird auf Zugabe von Salzsäure rein gelb, ein Zeichen, dass sich das Salz in wässriger Lösung dissociirt. Beim Erhitzen zersetzt es sich spontan bei 184°.

Die freie Base wird aus der kalten, wässrigen Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung als brauner Niederschlag abgeschieden. Aus Alkohol krystallisirt sie in bräunlichgelben, federförmigen, zu einem Filz vereinigten Krystallen.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde im Exsiccator getrocknet.

0.295 g Substanz lieferten 0.6245 g Kohlensäure und 0.1655 g Wasser.

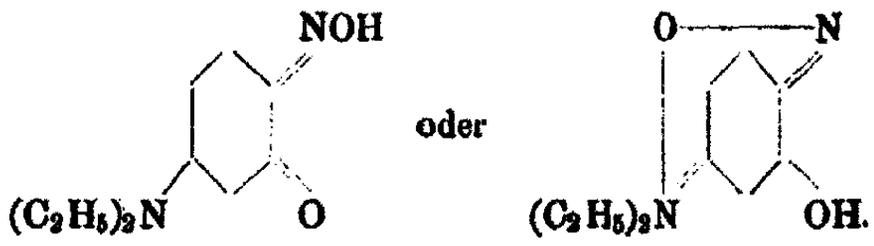
	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C	57.83	57.73 pCt.
H	6.02	6.23 »

Das Nitrosodimethylamidophenol ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und schmilzt bei 169°.

Es gehört zu den öxydische Beizen anfärbenden Farbstoffen, denn es verbindet sich mit Thonerde zu einem rostgelben, mit Eisenoxyd zu einem hellbraunen, mit Chromoxyd zu einem gelbbraunen Lack. Diese Lacke sind auch auf der Faser fixirbar und die beiden letzteren besitzen auf ihr eine ziemliche Seifenbeständigkeit.

Diese Thatsachen dienen der obigen ersten Formel zur Stütze, nach welcher das Nitrosodimethylamidophenol als ein Orthonitrosophenol (Orthochinonoxim) aufzufassen ist, während sich mit Hülfe der zweiten Formel die Bildung des sogenannten Nilblau einfacher erklären lässt.

Nitrosodiäthyl-*m*-amidophenol,



Zur Darstellung des salzsauren Salzes dieser Base wird wie bei derjenigen des Dimethylkörpers verfahren, nur reducirt man die Menge des Natriumnitrits auf 4.3 Theile.

Aus angesäuertem Wasser umkrystallisirt, bildet das salzsaure Nitrosodiäthylamidophenol gelbe prismatische Krystalle, welche sich beim Erhitzen auf 170° plötzlich zersetzen.

0.5305 g exsiccatortrockene Substanz lieferten 0.34 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O_2 . HCl$	Gefunden
Cl	15.40	15.85 pCt.

Das freie Nitrosodiäthylamidophenol scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zugabe von Natriumcarbonatlösung krystallinisch ab. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, rothen Prismen, welche sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen und bei 84° schmelzen.

0.2609 g exsiccatortrockene Substanz lieferten 0.591 g Kohlensäure und 0.1776 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	61.86	61.77 pCt.
H	7.22	7.56 »

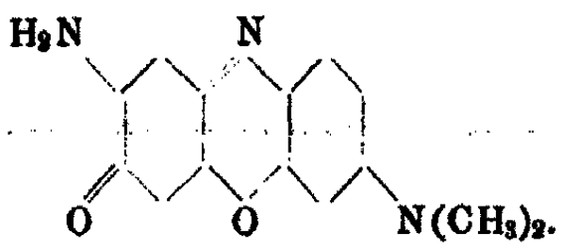
Ueber seine krystallographischen Eigenschaften hatte Hr. Prof. Vater die Güte mir Folgendes mitzutheilen.

»Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Krystallen, deren grösste in der Prismenzone ein breites Pinakoïd und ein sehr schmales Prisma erkennen lassen. Die grösseren Krystalle liegen auf dem Pinakoïd. Endflächen konnten nicht aufgefunden werden. Die Auslöschungsrichtung bildet auf der Pinakoïdfläche einen Winkel von 20° mit der Verticalaxe des Prismas. Die kleinen Krystalle haben beliebige Lage und zeigen Auslöschungsschiefen, welche zwischen 0° und 20° schwanken. Eine Spaltbarkeit oder Absonderung ist nicht vorhanden. Die dünneren Krystalle zeigen einen sehr starken Pleochroïsmus. Die in der angegebenen Auslöschungsrichtung schwingenden Strahlen sind hellorange bis nahezu farblos, die hierzu senkrecht schwingenden Strahlen tief röthlich orange. Die intensivere Färbung der dickeren Krystalle lässt den Pleochroïsmus weniger scharf hervortreten. Aus dem Schmelzfluss der Verbindung entstehen radial geordnete Aggregate von bandförmigen Prismen ohne

krystallographische Endigung. Die Prismen werden durch zahlreiche, zur Längerichtung senkrecht stehende Flächen, wahrscheinlich Absonderungsflächen, gegliedert«.

Das Nitrosodiäthylamidophenol färbt oxydische Beizen gleichfalls und zwar lebhafter als der Dimethylkörper an. Von dem rostgelben Thonerdelack, dem tabakbraunen Eisenlack und dem gelblichbraunen Chromlack ist der erstere nicht, der zweite ziemlich, der Chromlack sehr seifenbeständig.

Asymm. Dimethyldiamidochinoxazon.



Zur Gewinnung dieser Base wurde die aus 10 Theilen Dimethyl-*m*-amidophenol erhaltene Menge salzsaures Nitrosodimethylamidophenol (13 Theile) in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und durch Zugabe einer Lösung von 20 Theilen Zinnsalz in 20 Theilen Salzsäure von 32 pCt. in der Wärme reducirt. Anfangs scheidet sich eine orangerothe Zinnverbindung des Nitrosokörpers ab, die aber bald unter Entfärbung verschwindet.

Die nun salzsaures *m*-Oxy-*p*-amidodimethylanilin enthaltende Lösung wurde mit Eis stark gekühlt und mit Natronlauge schwach übersättigt.

Die dabei momentan eintretende Farbstoffbildung wurde durch mehrstündiges Einleiten von Luft vollendet.

Während dessen macht sich das Entweichen von Dimethylamin durch den Geruch deutlich bemerkbar. Ein zu langes Verweilen des gebildeten Farbkörpers in der alkalischen Flüssigkeit muss vermieden werden, da dieselbe eine zersetzende Wirkung ausübt.

Indessen ist auch bei Beachtung dieses Umstandes Ammoniak neben Dimethylamin in der Mutterlauge stets nachweisbar. Zu diesem Zwecke wurde das von dem Farbstoff getrennte alkalische Filtrat erhitzt und wurden die flüchtigen Basen in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung wurde die Trennung des Salmiaks vom salzsauren Dimethylamin nach der Methode von **Behrend** mittelst Chloroform bewirkt.

Eine Platinbestimmung in der Platindoppelverbindung des letzteren Salzes führte zu folgendem Resultat.

0.5035 g Substanz lieferten 0.197 g Platin.

	Berechnet für $[HN(CH_3)_2 . HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	38.99	39.12 pCt.

Zur Reinigung der Farbbase wurde der auf dem Filter gesammelte dunkelbraune Niederschlag ausgewaschen, auf Thontellern getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung schied sich die Verbindung krystallinisch ab und wurde durch nochmaliges Krystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{13}N_3O_2$.

I. 0.2285 g exsiccatortrockene Substanz lieferten 0.555 g Kohlensäure und 0.108 g Wasser.

II. 0.1215 g Substanz lieferten 0.2925 g Kohlensäure und 0.059 g Wasser.

III. 0.1695 g Substanz lieferten 23 ccm Stickstoff bei 13° und 772 mm Druck.

IV. 0.226 g Substanz lieferten 31.1 ccm Stickstoff bei 11° und 753 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	65.88	66.23	65.65	—	—	pCt.
H	5.10	5.25	5.39	—	—	»
N	16.47	—	—	16.28	16.28	»

In Uebereinstimmung mit dieser Formel befindet sich das Ergebniss der Moleculargewichtsbestimmung, welche nach der Raoult'schen Methode in der Modification von Eykmann mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt wurde. Der Körper löst sich in Phenol leicht mit blauer Farbe.

0.45 g Substanz in 6.50525 g Phenol gelöst ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.9°.

	Berechnet	Gefunden
Mol.-Gew.	255	277

Das Dimethyldiamidochinoxazon bildet aus Alkohol krystallisirt messingglänzende, rhombische Krystalle mit langprismatischem Habitus. Es schmilzt bei 223°, jedoch findet schon unterhalb dieses Schmelzpunktes partielle Sublimation statt.

In siedendem Wasser löst es sich schwierig mit blauer Farbe; beim Erkalten scheidet es sich in mikroskopisch kleinen, metallisch glänzenden, prismatischen Krystallen wieder aus. Alkohol löst es ziemlich leicht mit rothvioletter Farbe, die Lösung zeigt eine schwache, braunrothe Fluorescenz. Aether löst es schwierig mit rosarother Farbe und gelbrother Fluorescenz.

Auf Seide fixirt sich der Farbstoff im essigsauren Bade mit blauvioletter Farbe und bräunlichrother Fluorescenz.

In Alkalien ist die Verbindung unlöslich, auch wird ihre alkoholische Lösung auf Zugabe von alkoholischem Kali hinsichtlich der Farbe nicht im geringsten verändert. Dagegen zeigt sie basische Eigenschaften. In Essigsäure löst sie sich mit grünlichblauer Farbe. Wird ihre alkoholische Lösung vorsichtig mit Salz- oder Schwefelsäure ver-

setzt, so entsteht gleichfalls eine blaue Lösung des einsäurigen Salzes, welche aber eine tief röthlichbraune Fluorescenz zeigt. Die Lösung in einem Ueberschuss von verdünnten Mineralsäuren ist orangeroth, in concentrirter Schwefelsäure blauviolett. Letztere Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser orangeroth. Das zweisäurige Salz der Base besitzt demnach gegenüber Wasser die grössere Beständigkeit. Das entsprechende Sulfat lässt sich im krystallinischen Zustande erhalten, wenn man der concentrirten alkoholischen Lösung der Farbbase so lange concentrirte Schwefelsäure allmählich hinzufügt, bis die Farbe anfängt in Violett überzugehen. Alsdann erstarrt die Lösung zu einem Brei von Krystallen des zweisäurigen Sulfates.

Charakteristisch sind die Absorptionsspectra der Lösungen der Base und ihrer Salze.

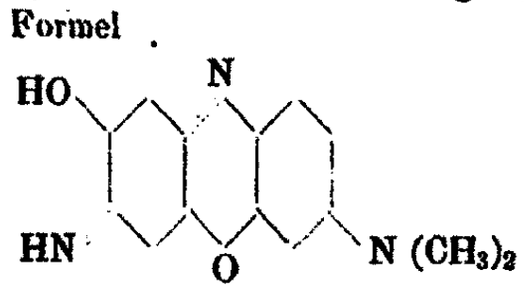
Die alkoholische Lösung der Farbbase zeigt einen breiten Absorptionsstreifen im Gelb (Maximum in der Mitte zwischen D und E). Die grünlichblaue Lösung in Eisessig weist ein einseitiges Spectrum auf, indem in demselben Roth, Orange und drei Viertel des Gelb gelöscht erscheinen. Aehnliches gilt, nur in umgekehrtem Sinne, für die orange Lösung in concentrirter Salzsäure, indem hier das Spectrum vom Gelb ab vollständig ausgelöscht ist. Die blauviolette Lösung in concentrirter Schwefelsäure ergiebt zwei Absorptionsstreifen, einen stärkeren im Gelb und einen schwächeren im ersten Theil des Blau bei F.

Reductionsmittel verwandeln das Dimethyldiamidochinoxazon in eine leicht reoxydirbare, in Säuren und Alkalien lösliche Leukoverbindung, das Dimethyldiamidooxyphenoxazin, welches aus ersterem durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff entsteht.

0.18875 g Farbbase in stark salzsaurer, siedender Lösung bedurften zur völligen Entfärbung 19 ccm Zinnlösung (1 ccm = 0.00769 g $Sn\,Cl_2$).

	Berechnet	Gefunden
H	0.78	0.82 pCt.

Für die Constitution einer aus *m*-Oxy-*p*-amidodimethylanilin entstehenden Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}\,H_{13}\,N_3\,O_2$ ergiebt sich die durch die Formel

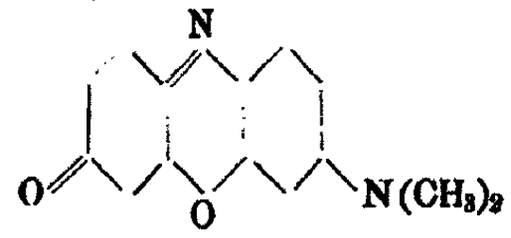


wiedergegebene als zweite Möglichkeit, nach welcher ein Chinoxazinderivat vorliegen würde.

Gegen diese Auffassung spricht die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien, und wenn auch der Versuch einer Acetylirung, als deren

Resultat statt einer Mono- eine Diacetylverbindung zu erwarten gewesen wäre, an ihrer Zersetzlichkeit scheiterte, so ist der Nachweis einer Amidogruppe und damit auch der Berechtigung der oben vertretenen Formel nach der Methode von Griess gelungen.

Dimethylamidochinoxazon,



Je 20 Theile *as*-Dimethyldiamidochinoxazon wurden in einem Gemisch von 200 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 400 Theilen absoluten Alkohols gelöst, worauf die mit Eis gut gekühlte violettrothe Lösung mit einer Mischung von 15 Theilen Isoamylnitrit und 100 Theilen absolutem Alkohol allmählich vereinigt wurde. Die Farbe schlägt alsbald in dunkelgelb um. Das Gemisch wurde nun eine halbe Stunde der Ruhe überlassen und dann auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die eingetretene Stickstoffentwicklung aufhörte und eine herausgenommene Probe auf Zugabe von concentrirter Schwefelsäure eine blaue und beim Verdünnen mit Wasser eine carmoisinrothe Farbe annahm. Alsdann wurde die nunmehr rothviolette Lösung in das mehrfache Volumen eiskalten Wassers gegossen, die rothe Lösung von unlöslichen Beimengungen abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Der entstehende dunkelviolette Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mehrfach mit verdünntem Alkohol extrahirt und das aus den heissen Lösungen beim Erkalten zum Theil in kleinen, braunen, meist centrisch gruppirten Nädelchen auskrystallisirende Chinoxazon aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält es so in tief braunen, fast schwarzen, glänzenden Krystallen, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{19}N_2O_2$ besitzen.

I. 0.2935 g Substanz lieferten 0.75425 g Kohlensäure und 0.14 g Wasser.
II. 0.2155 g Substanz lieferten 21.5 ccm Stickstoff bei 12° und 752 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	70.00	70.08	—	pCt.
H	5.00	5.30	—	»
N	11.67	—	11.73	»

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist schwer zu bestimmen, weil sie unterhalb desselben sublimirt und dadurch die Wand des Glasröhrchens undurchsichtig macht. Er liegt aber jedenfalls oberhalb 250°.

Das Dimethylamidochinoxazon löst sich in siedendem Wasser mit rothvioletter Farbe und braunrother Fluorescenz. Alkohol löst es leichter mit carmoisinrother Farbe und prächtig ziegelrother Fluorescenz.

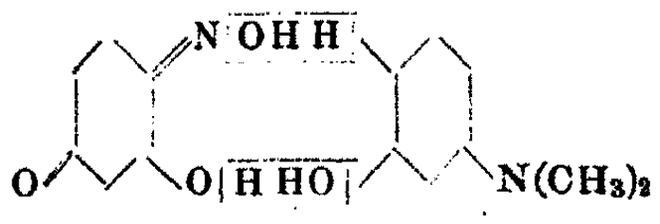
Dieselbe Farbe und Fluorescenz ertheilt es der Seide, welche in der neutralen, siedenden, wässrigen Lösung ausgefärbt wird. Aether löst es schwieriger mit rosarother Farbe und starker, gelber Fluorescenz. Die Lösung in Benzol ist orange und besitzt ebenfalls eine gelbe Fluorescenz.

Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren lösen die Farbbase mit fuchsinrother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure nehmen sie mit blauer Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser werden die Lösungen roth. Diese Färbungen entsprechen den zweisäurigen und einsäurigen Salzen, welch' letztere wasserbeständig sind. Das einsäurige Sulfat krystallisirt aus der mit Schwefelsäure versetzten, concentrirten, alkoholischen Lösung der Farbbase in Prismen.

In alkoholischer Lösung zeigt letztere durch das Spectroskop betrachtet ein verlaufendes Absorptionsband mit dem Maximum an der Grenze von Orange und Gelb.

In besserer Ausbeute wird das Dimethylamidochinoxazon durch Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Dimethyl-*m*-amidophenol in concentrirt-schwefelsaurer Lösung gewonnen.

Es bildet sich hierbei nach dem Schema



Man erhitzt eine Lösung von 1 Theil Nitrosoresorcin und 1.1 Theilen Dimethyl-*m*-amidophenol in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur eintretenden Reaction.

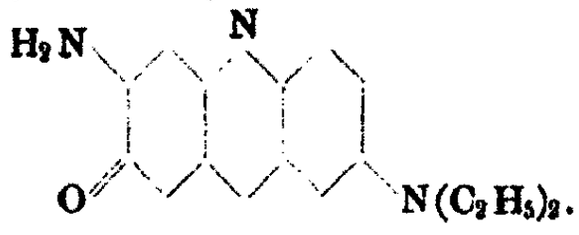
Dieselbe erfolgt unter Aufschäumen bei etwa 95°; während derselben steigt die Temperatur der Lösung schnell auf 180°. Die blaue Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die rothe Lösung nach einiger Zeit von unlöslichen Beimengungen abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, wodurch die Verbindung in dunklen Flocken abgeschieden wird. Ihre weitere Reinigung geschieht am besten in oben angegebener Weise.

Auch in dem Product der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Resorcin in essigsaurer Lösung ist das Dimethylamidochinoxazon enthalten. Es entsteht hier offenbar nach der Gleichung

$$3\,NO\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\,.\,HCl + 2\,C_6H_4(OH)_2 = 2\,C_{14}H_{12}N_2O_2\,.\,HCl + NH_2\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\,.\,HCl + 3\,H_2O.$$

Indessen ist seine Menge gegenüber derjenigen des von mir nicht näher untersuchten Hauptproductes eine sehr kleine.

Asym. Diäthyldiamidochinoxazon,



Diese Verbindung wird durch Reduction des Nitrosodiäthyl-*m*-amidophenols und nachfolgende Oxydation des dadurch entstandenen *m*-Oxy-*p*-amidodiäthylanilins auf eine der geschilderten Darstellung des Dimethylkörpers genau entsprechende Weise gewonnen.

Sie wird aus Alkohol in messingglänzenden, prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_{16}H_{17}N_3O_2$ erhalten.

I. 0.2535 g exsiccatortrockene Substanz lieferten 0.6285 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

II. 0.3325 g Substanz lieferten 42.2 ccm Stickstoff bei 19° und 756 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	67.85	67.61	—	pCt.
H	6.00	5.76	—	»
N	14.84	—	14.83	»

Das Diäthyldiamidochinoxazon schmilzt bei 211°, fängt jedoch schon bei 200° an zu sublimiren. Es löst sich in siedendem Wasser schwierig mit violettblauer Farbe und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, feinen, glänzenden Nadeln.

In Alkohol löst es sich mit rothvioletter Farbe und schwach braunrother Fluorescenz. Auf Zugabe von wenig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bläut sich diese Lösung und nimmt eine tief röthlichbraune Fluorescenz an.

Aether löst die Farbbase schwierig mit rosarother Farbe und gelbrother Fluorescenz.

Sie löst sich in Essigsäure mit blauer, in einem Ueberschuss von verdünnten Mineralsäuren mit bräunlichrother und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Die verschiedenen Lösungen zeigen fast genau dieselben Absorptionsspectren wie die entsprechenden Lösungen des asym. Dimethyldiamidochinoxazons.

Auf Seide befestigt sich der Farbstoff im essigsauren Bade mit violettblauer Farbe und bräunlichrother Fluorescenz.

Dresden, im März 1892.

Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Kgl. Technischen Hochschule.

155. Franz Feist: Ueber chlorirte Diacetylacetone.

(Eingegangen am 18. März.)

Die Angabe von Oppenheim und Precht[1]), dass Dehydracetsäure gegen Mineralsäuren beständig sei, hat sich in mehrfacher Hinsicht als unrichtig herausgestellt. So erzeugt concentrirte Jodwasserstoffsäure aus der Dehydracetsäure Dimethylpyron[2]); auch Schwefelsäure bewirkt diese Umwandlung[3]), unter bestimmten Bedingungen entsteht jedoch dabei das Methylpyronon (Lacton der Triacetsäure)[3]). Mittelst concentrirter Salzsäure schliesslich gewann Collie[4]) aus der Dehydracetsäure einen chlorhaltigen Körper, dessen Bildung und Zusammensetzung aus dem Schema

$$C_8H_8O_4 + H_2O + HCl = C_7H_{11}O_3Cl + CO_2$$

ersichtlich ist. Die Formel der Verbindung belegt Collie durch eine Verbrennung und eine Chlorbestimmung, über die Eigenschaften berichtet er folgendes:

»Nach dem Kochen von Dehydracetsäure mit Salzsäure hinterlässt die Flüssigkeit beim Eindampfen prächtige Gruppen von Krystalltafeln, die denen des Kreatinins sehr ähneln. Diese Verbindung wurde zuerst bei einem Versuch, Dehydracetsäure mit Zinn- und Salzsäure zu reduciren, erhalten. Nach Entfernung des Zinnchlorids und des Salzsäureüberschusses setzte die eingeengte Lösung Krystalle ab, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Ber. auf $C_7H_{11}O_3Cl$	Gefunden
C	47.06	46.97 pCt.
H	6.16	6.55 »
Cl	19.88	19.95 »

Die Substanz wurde deshalb für ein Hydrochlorid des Diacetylacetons $C_7H_{10}O_3$ gehalten. Indessen färbt es sich nicht mit Eisenchlorid, während Diacetylaceton ein tiefes Kirschroth liefert, noch kann Diacetylaceton durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen werden. Wird die wässrige Lösung mit Silberoxyd behandelt, so fällt Chlorsilber aus, und die Flüssigkeit wird neutral; dann kann durch Chloroform Dimethylpyron extrahirt werden. Bei der Destillation der Verbindung geht zuerst Salzsäure und Wasser, dann Dimethylpyron über. Sie schmilzt bei 83—85°; die wässrige Lösung

---

[1]) Diese Berichte IX, 324.
[2]) Feist, Ann. Chem. Pharm. 257, 253.
[3]) Collie, Chem. Soc. 1891, 60.
[4]) ibid 619.

reagirt stark sauer. Sie kann (ferner) aus Diacetylaceton durch Lösen in Salzsäure, Eindunsten oder Eindampfen dargestellt werden. Dimethylpyron scheint bei gleicher Behandlung den Körper nicht zu liefern.«

Alle genannten Widerlegungen Oppenheim's und besonders die Beobachtungen Collie's liessen nun Zweifel an der Richtigkeit einer andern Oppenheim'schen Angabe in mir aufsteigen, wonach nämlich das Dehydracetchlorid $C_8H_6O_2Cl_2$ erst bei 200° mit Wasser Dehydracetsäure zurückliefern soll [1]). Das Chlorid [2]) ist seitdem als Zwischenkörper zwischen der Dehydracetsäure und der eigentlichen Dimethylpyroncarbonsäure erkannt worden, ferner, dass es seiner ganzen Natur nach nicht als ein Säurechlorid zu betrachten ist. Bei seiner Zersetzung mit Wasser bei hoher Temperatur konnte also recht gut ein echtes Pyronderivat entstehen, oder eine Verbindung mit offner Kohlenstoffkette, wie sie sich ja beim Uebergang von einem Pyrononzu einem Pyronderivat intermediär bilden muss, nicht aber, oder doch nur in sehr untergeordnetem Masse, dürfte Dehydracetsäure gebildet werden, denn diese müsste sich mit der gleichzeitig frei werdenden Salzsäure nach Collie's Resultaten in Kohlensäure und die Verbindung $C_7H_{11}O_3Cl$ umsetzen. Nicht ausgeschlossen ist natürlich, dass dieser Körper auch direct ohne Vermittlung von Dehydracetsäure aus dem Chlorid entsteht:

$$C_8H_6O_2Cl_2 + 3\,H_2O = HCl + CO_2 + C_7H_{11}O_3Cl.$$

Neu angestellte Versuche entsprachen völlig meinen Erwartungen. Röhren mit Dehydracetchlorid (je 2 g) und Wasser (25 ccm) mehrere Stunden auf 200° erhitzt, öffneten sich mit beträchtlichem Druck und enthielten an Stelle der schwerlöslichen Chloridkrystalle eine klare gelbe Lösung, welche freie Salzsäure enthielt. Durch Aether konnte der Flüssigkeit nur eine sehr geringe Menge einer chlorfreien Substanz entzogen werden, die sich durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten als Dehydracetsäure erkennen liess. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung aber schieden sich grosse glänzende, sehr leichtlösliche Krystalle ab, meist in Form platter rechtwinklicher Tafeln, seltener als schiefwinkliche gestreifte Zwillingskrystalle. In jedem Falle war der Körper identisch mit Collie's Verbindung, zeigte aber manche Eigenschaften, die aus der Beschreibung Collie's nicht zu entnehmen sind. Wohl ist der Schmelzpunkt 83—85° und die Behandlung mit Silberoxyd führt zu Dimethylpyron, wie Collie angiebt.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1100.

[2]) Feist, Ann. Chem. Pharm. **257**, 282.

aber die Verbindung ist nicht als Salzsäureverbinduug des Diacetylacetons sondern umgekehrt als krystallwasserhaltiges Dimethylpyronhydrochlorid zu betrachten und zwar sind die Krystalle um ein Wassermolekül reicher, als Collie angiebt, zusammengesetzt, nämlich $C_7H_{13}O_4Cl$ resp. $C_7H_9O_2Cl + 2H_2O$. Im Vacuumexsiccator nämlich verlieren die Krystalle (Schmelzpunkt 83—85°) schnell ihren Glanz; sie verwittern indem sie ihr gesammtes Krystallwasser abgeben. Der zurückbleibende Körper besitzt den Schmelzpunkt 154° und ist äusserst hygroskopisch, sodass er nicht in offenen Gefässen abgewogen werden kann. Die Zusammensetzung dieses Körpers nun ist $C_7H_9O_2Cl$.

I. 1.0535 g lufttrockne Krystalle (Schmelzpunkt 83—85°) verloren 0.1937 g Wasser.

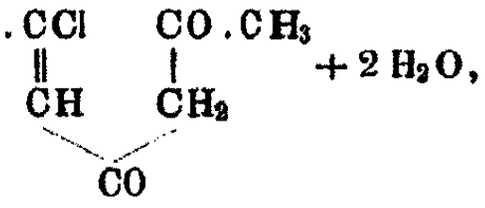
II. 0.1641 g entwässerte Substanz gaben 0.0864 g Wasser und 0.3124 g Kohlensäure.

III. 0.1202 g entwässerte Substanz, mit Silbernitrat gefällt, gaben 0.1073 g Chlorsilber.

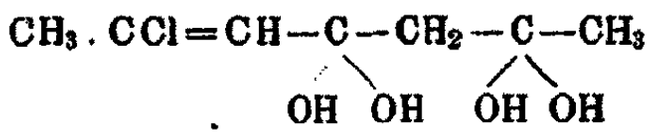
Ber. auf $C_7H_9O_2Cl + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	18.32	18.38 pCt.

Ber. auf $C_7H_9O_2Cl$		Gefunden	
C	52.33	51.92	— pCt.
H	5.60	5.85	— »
Cl	22.11	—	22.08 »

Die Constitution der Verbindung ist jedenfalls diese:

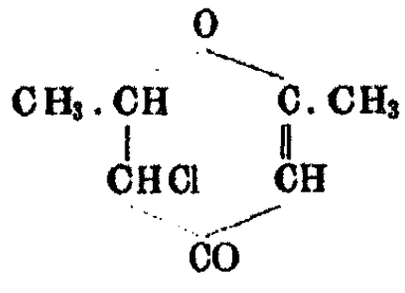


vielleicht als Hydrat



zu schreiben.

Weniger wahrscheinlich ist eine andere Formel mit geschlossenem Ring



denn dann wäre nicht einzusehen, weshalb der Körper sich nicht auch aus Dimethylpyron und Salzsäure bildet. Der Körper entfärbt Bromwasser und liefert damit ein Oel, demnach ist er ungesättigt.

Da Collie nichts von Verwittern seiner Krystalle, ihrer darauffolgenden Hygroskopicität und der Erhöhung ihres Schmelzpunktes auf 154° erwähnt und die Zusammensetzung um ein Molekül Wasser geringer angiebt, habe ich nach seiner Methode durch Kochen von Dehydracetsäure mit concentrirter Salzsäure das Product dargestellt, welches sich nun in jeder Beziehung mit den aus Dehydracetchlorid und Wasser bei 200° bereiteten Krystallen identisch erwies. Die so gewonnenen Krystalle verloren im Exsiccator 18.43 pCt. Wasser, berechnet 18.32 pCt. = 2 Moleküle.

Die wasserfreie Verbindung ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. auf $C_7H_9O_2Cl$	(Ber. auf $C_7H_{11}O_3Cl$)
Cl	21.594	22.11 pCt.	(19.88 pCt.)

Ob Collie sein Präparat nicht völlig getrocknet hat, oder ob wirklich ausserdem eine stabile Verbindung $C_7H_{11}O_3Cl$ besteht, das zu entscheiden, überlasse ich dem Studium des Hrn. Collie.

Zürich, Chem. analyt. Labor. des Polytechnikums.

(Prof. A. Hantzsch.)

156. E. Laves: Berichtigung.

(Eingegangen am 5. März.)

Beim Abdruck meiner Mittheilungen: »Ueber Orthothioameisensäureäther und verwandte Körper, sowie über deren Oxydationsproducte[1])« und »Ueber die Bildung von Trisulfonen aus Disulfonen und über Versuche zur Darstellung von Tetrasulfonen[2])« sind die folgenden Zeilen ausgelassen:

S. 356 Z. 12 v. o. lies: »Die früher beschriebenen Versuche zeigen, dass die Oxydation der Orthothioameisensäureäther anders verläuft als die der

[1]) Diese Berichte XXV, 347.

[2]) Diese Berichte XXV, 361.

Orthothioessigsäureäther; letztere werden direct zu Trisulfonen oxydirt; aus ersteren entstehen Disulfonsulfid, wenn Phenylgruppen vorhanden sind, — Disulfon, wenn Aethylgruppen vorhanden sind.«

S. 366, Z. 6 v. o. lies: »Ferner liess ich auf Halogentrisulfon Natrium und Bleimercaptid und benzolsulfinsaures Natrium einwirken, sowie Benzolsulfochlorid auf Trisulfonsalze.«

Nächste Sitzung: Montag, 28. März 1892, 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. März 1892.

Vorsitzender: Hr. C. A. Martius.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Schmidt, P., Pallasstr. 16,
Rehländer, P., stud. phil., Magdeburgerstr. 22,
Posner, Th., Potsdamerstrasse 54, } Berlin;

Oates, William Henry, Bromhall Park, Sheffield;

Couleru, Marcel, Wildemanngasse 11, Mülhausen i. Els.;

Fulda, Dr. H., rue Favel 12,
Büttner, Carl, rue Versonne 3, } Genf;

Rossiber, E. C., 5. Magdala Cottages Langley Green, Birmingham;

Heinen, Franz,
Waldenburg, M.,
Diepolder, E.,
Volkening, C., } Chem. Universitäts-Laborat., Erlangen;

Diefenbach, R., Chem. Laborat. der Techn. Hochschule, Stuttgart;

Callum, Mac, Chemie-Schule, Mülhausen i/E.;

Hodes, Franz,
Schmidt, Paul v.,
Helmert, Bruno,
Mogenburg, Jul.,
Neff, Paul,
Stallberg, Aug., } Chem. Institut, Marburg;

Rauter, Dr. Gustav, Münzgasse 6, Tübingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Matr, Dr. Franz, Weststr. 58 I, Leipzig,
Leerburger, Sigmund, in Firma Fritsche Brothers, Barclay-street 34, New-York, } (durch J. Bertram und Ed. Gildemeister);

Ferreviado, A. J., Oporto (durch A. W. v. Hofmann und Ferd. Tiemann);
Rosell, C. A. O., Patent Office, Washington, U. S. A., D. C. (durch St. W. Wiley und E. A. v. Schweinitz);
Adam, Dr., 1 Rue de Narbonne, Paris (durch A. Etard A. Verneuil);
Thugutt, Stanislaus, Marienhof'sche Strasse 5, Dorpat (durch G. Tammann und S. Gabriel);
Neimann, Howard, S., case of the Albany Coal Tar Dye Chemical Co., Albany, N. Y., P. O. Box 35 (durch J. H. Stebbins und Ferd. Tiemann).

Der Vorsitzende: C. A. Martius. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

157. L. Gattermann und R. Hölzle: Ueber den Ersatz des Hydrazinrestes durch die Halogene.

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

Nach Untersuchungen von Bayer resp. Zincke lassen sich primäre aromatische Hydrazine durch Oxydation mittelst Kupfervitriol resp. Eisenchlorid leicht in die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe überführen. Als wir die Bayer'sche Reaction anstatt mit freiem Phenylhydrazin mit dessen salzsaurem Salz ausführten, erhielten wir nur minimale Mengen von Benzol, jedoch in fast theoretischer Ausbeute Chlorbenzol. Beim Verfolg dieser Beobachtung ergab sich, dass sich ganz allgemein der Hydrazinrest wie durch Wasserstoff so auch durch die Halogene ersetzen lässt.

Chlorbenzol aus Phenylhydrazin.

In einem geräumigen Kolben ($1^1/_2$ Liter Inhalt), welcher mit einem Tropftrichter und absteigendem Kühler verbunden ist, wird eine Lösung von 100 g Kupfervitriol in 100 ccm Wasser bis zum beginnenden Sieden erhitzt und dann eine heisse Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 25 ccm concentrirter Salzsäure (40 pCt.) und 100 ccm Wasser hinzufliessen gelassen. Unter äusserst lebhafter Stickstoffentwicklung

und Abscheidung von metallischem Kupfer destillirt mit den Wasserdämpfen ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches im Wasser zu Boden sinkt. Dasselbe erwies sich durch seinen Siedepunkt von 132° als Chlorbenzol. Die Ausbeute an destillirtem Product betrug 9 g = 86.4 pCt. der Theorie.

In der gleichen Weise konnten wir aus Phenylhydrazin Brom- resp. Jodbenzol gewinnen. Die Ausbeuten sind hier jedoch schlechter, indem wir bei ersterem nicht über 60 pCt., bei letzterem nicht über 20 pCt. der Theorie erhielten.

In der Reihe der Tolylhydrazine etc. liess sich die Reaction mit gleichem Erfolge ausführen.

Auch durch Cyan konnten wir den Hydrazinrest ersetzen; wir erhielten jedoch aus Phenylhydrazin nur bis zu 10 pCt. Benzonitril.

Was den Verlauf der Reaction anbelangt, so bildet sich durch Oxydation des salzsauren Phenylhydrazines höchst wahrscheinlich zuerst Diazobenzolchlorid:

$$C_6H_5 . NH - NH_2 . HCl + 2O = 2H_2O + C_6H_5 . N = N . Cl,$$

welches dann nach bekannten Reactionen entweder durch entstandenes Kupferchlorür oder metallisches Kupfer unter Abspaltung von Stickstoff in Chlorbenzol übergeht.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

158. L. Gattermann, Ed. S. Johnson und R. Hölzle: Zur Kenntniss der Säurehydrazide.

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

Im vorletzten Hefte dieser Berichte, pag. 413, berichtet Julius Tafel unter obigem Titel über Oxydationsproducte der Säurehydrazide, welche er aus letzteren durch Behandlung mit Kupferacetat gewonnen hat. Auch wir haben seit fast einem Jahre diese Reaction, wenngleich mit einer geringen Modification, untersucht und wollen im Nachfolgenden unsere Resultate mittheilen.

Unsere Versuche gingen von der folgenden Ueberlegung aus: Wie bekannt, lassen sich primäre Amine resp. Diazoverbindungen in eine grosse Anzahl von anderen Körperklassen überführen. Es ist jedoch noch nicht gelungen, die Amido- resp. Diazogruppe durch die Aldehydgruppe resp. einen Ketonrest zu ersetzen. Nun ist bereits in der Literatur ein Körper beschrieben, welcher die Umwandlung von Anilin in Acetophenon wohl ermöglichen könnte. E. Fischer erhielt näm-

lich durch Oxydation von Acetylphenylhydrazin mit Quecksilberoxyd eine Substanz, die aller Wahrscheinlichkeit nach Acetyldiazobenzol, $C_6H_5 . N = N . CO . CH_3$, darstellt. In dieser Verbindung wäre nur der Stickstoff zu eliminiren und das oben gesteckte Ziel wäre erreicht. Aus den entsprechenden Formylverbindungen müssten sich dann Aldehyde gewinnen lassen. Wir haben mit diesen Verbindungen eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, dieselben z. B. mit Kupferpulver, Kupferoxydul etc. behandelt, *jedoch ohne Erfolg*. Wir haben dann versucht, die Oxydation unter solchen Bedingungen auszuführen, unter denen sich sofort Stickstoff abspalten konnte. Da diese letztere Reaction durch Kupferoxydul resp. Kupfer sehr erleichtert wird, so lag der Gedanke nahe, ein Kupferoxydsalz als Oxydationsmittel anzuwenden. Bei Gelegenheit dieser Versuche wandten wir auch ammoniakalische Kupferlösungen an; wir erhielten hierbei zwar nicht die gewünschten Aldehyde und Ketone, sondern die Reaction verlief in einer anderen, jetzt näher zu beschreibenden Weise.

Die Oxydation der Hydrazide

wurde in der Weise ausgeführt, dass auf 1 g Hydrazid 5—10 g Kupfervitriol in Wasser gelöst, mit 15 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt, in einer Schale zum Sieden erhitzt wurden. Lässt man hierzu eine Lösung des Hydrazides in heissem Wasser hinzufliessen, so entweicht Stickstoff, während sich das Oxydationsproduct gemischt mit Kupferverbindungen entweder geschmolzen oder auch krystallinisch abscheidet. Ist das Hydrazid in heissem Wasser nicht löslich, so kocht man es in fein pulverisirtem Zustande längere Zeit mit der Kupferlösung. Durch Filtriren und Auskochen mit Alkohol lassen sich die Oxydationsproducte leicht rein gewinnen.

Oxydation des Formylphenylhydrazins.

Formylphenylhydrazin lässt sich am besten durch Kochen von Phenylhydrazin mit Formamid darstellen. Das Oxydationsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 116.5°. Es ist schwer löslich in heissem Wasser und Ligroïn. Leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Um die Constitution dieses Oxydationsproductes aufzuklären, wurde dasselbe mit concentrirter Kalilauge erwärmt und das erhaltene Verseifungsproduct mit Wasserdämpfen überdestillirt. Wir erhielten so ein farbloses Oel, welches sich bei der Destillation unter Entwickelung von Ammoniak zersetzte. Als Zersetzungsproduct entstand in reichlicher Menge Diphenylamin. Da das asymmetrische Diphenylhydrazin diese Eigenschaft zeigt, so folgte daraus, dass bei der Oxydation Derivate von diesem entstehen, und in der That erwies sich das Oxydationsproduct als Formyldiphenylhydrazin.

I. 0.2095 g gaben 0.5666 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.
II. 0.1937 g gaben 23.6 ccm Stickstoff bei 25° und 754 mm Barom.

Ber. für $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>N-NH.CHO$		Gefunden
C	73.58	73.75 pCt.
H	5.66	6.01 »
N	13.21	13.48 »

Einen weiteren Beweis für die angenommene Constitution vermochten wir dadurch zu erbringen, dass das Oxydationsproduct sich auch synthetisch durch Erhitzen von Diphenylhydrazin mit Ameisensäure erhalten liess.

Wie alle noch zu beschreibenden secundären Hydrazide löst sich auch dieser Körper in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf; beim Erwärmen geht die Färbung in Blau über.

Oxydation des Acetylphenylhydrazins.

Das hierbei erhaltene Acetyldiphenylhydrazin krystallisirt aus *verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt* 185° (uncorr.). Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es die gleichen Farbenerscheinungen, wie soeben beschrieben.

I. 0.1475 g gaben 0.403 g Kohlensäure und 0.0881 g Wasser.
II. 0.1435 g gaben 16 ccm bei 21° und 754 mm Barom.

Ber. für $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>NH.NHCO.CH_3$		Gefunden
C	74.33	74.5 pCt.
H	6.24	6.64 »
N	12.39	12.59 »

Diese Richtigkeit der aufgestellten Constitutionsformel ergab sich wiederum daraus, dass der gleiche Körper auch aus Diphenylhydrazin und Acetylchlorid erhalten werden konnte. Die von Tafel beschriebene Farbstoffbildung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure haben wir ebenfalls beobachtet.

Oxydation des Propionylphenylhydrazins.

Das Propionyldiphenylhydrazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 178°.

I. 0.2126 g Substanz gaben 0.5865 g Kohlensäure und 0.1410 g Wasser.
II. 0.2480 g Substanz gaben 25.4 ccm Stickstoff bei 13.5° und 741.5 mm. Barom.

Ber. für $(C_6H_5)_2N.NH.CO.C_2H_5$		Gefunden
C	75.01	74.73 pCt.
H	6.67	6.74 »
N	11.67	11.78 »

Oxydation des Benzoylphenylhydrazins.

Durch mehrstündiges Kochen erhält man ein Oxydationsproduct, welches in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 189° krystallisirt. E. Fischer, welcher diesen Körper aus Benzoylchlorid und Diphenylhydrazin darstellte, giebt für denselben den Schmelzpunkt 192° an.

0.1576 g gaben 13.2 ccm Stickstoff bei 14° und 754 mm Barom.

Ber. für $(C_6H_5)_2.N.NHCO.C_6H_5$		Gefunden
N	9.72	9.77 pCt.

Formyl-o-Tolylhydrazin

wurde aus dem Hydrazin durch Erhitzen mit Formamid gewonnen. Es bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose flache Nadeln, die bei 121° schmelzen.

0.2512 g Substanz gaben 39.5 ccm Stickstoff bei 12.5° und 765 mm Barom.

Ber. für $CH_3.C_6H_4.NH.NH.COH$		Gefunden
N	18.66	18.75 pCt.

Bei der Oxydation erhielten wir einen aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 139° krystallisirenden Körper.

I. 0.2038 g Substanz gaben 0.5604 g Kohlensäure und 0.1267 g Wasser.
II. 0.2685 g Substanz gaben 26.6 ccm Stickstoff bei 12.5° und 752 mm. Barom.

Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2N.NH.CHO$		Gefunden
C	75.01	74.98 pCt.
H	6.67	6.90 »
N	11.67	11.61 »

Acetyl-o-Tolylhydrazin,

durch zweistündiges Erhitzen des Hydrazins mit der doppelten Gewichtsmenge Eisessig erhalten, krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, welche bei 104° schmelzen.

I. 0.1614 g gaben 0.3872 g Kohlensäure und 0.103 g Wasser.
II. 0.0772 g gaben 12 ccm Stickstoff bei 21° und 751 mm Barom.

Ber. für $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.CH_3$		Gefunden
C	65.8	65.42 pCt.
H	7.37	7.09 »
N	17.07	17.46 »

Das Oxydationsproduct krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 191°.

I. 0.1408 g gaben 0.3888 g Kohlensäure und 0.0931 g Wasser.
II. 0.1403 g gaben 13.4 ccm Stickstoff bei 17° und 749 mm Barom.

Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2N.NH.CO.CH_3$		Gefunden
C	75.58	75.32 pCt.
H	7.08	7.3 »
N	11.02	10.94 »

Propionyl-*o*-Tolylhydrazin,

aus Propionsäure und *o*-Tolylhydrazin durch zweistündiges Kochen erhalten, krystallisirt aus Wasser in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 83—84°.

0.2309 g gaben 31.2 ccm Stickstoff bei 11.5° und 752 mm Barom.

Ber. für $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.C_2H_5$		Gefunden
N	15.73	15.91 pCt.

Das Oxydationsproduct bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 167°.

I. 0.1848 g gaben 0.5164 g Kohlensäure und 0.1328 g Wasser.
II. 0.2034 g gaben 18.7 ccm Stickstoff bei 12.5° und 743 mm Barom.

Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2N.NH.CO.C_2H_5$		Gefunden
C	76.12	76.17 pCt.
H	7.46	7.98 »
N	10.45	10.61 »

Benzoyl-*o*-Tolylhydrazin

aus dem freien Hydrazin und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung erhalten, bildet lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 180°.

0.3850 g gaben 41.9 ccm Stickstoff bei 13.5° und 742 mm Barom.

Ber. für $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.C_6H_5$		Gefunden
N	12.39	12.52 pCt.

Bei der Oxydation erhielten wir einen in flachen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 209°.

I. 0.2082 g gaben 0.6077 g Kohlensäure und 0.1281 g Wasser.
II. 0.1677 g gaben 13.05 ccm Stickstoff bei 12.5° und 742 mm Barom.

Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2N.NH.CO.C_6H_5$		Gefunden
C	79.75	79.60 pCt.
H	6.32	6.82 »
N	8.86	8.99 »

Formyl-*p*-Tolylhydrazin

liefert bei der Oxydation einen aus verdünntem Alkohol in dünnen, seidenglänzenden Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 146°.

I. 0.2446 g Substanz gaben 0.6751 g Kohlensäure und 0.1549 g Wasser.
II. 0.2676 g Substanz gaben 26.5 ccm Stickstoff bei 13.5° und 764 mm Barom.

Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2.N.NH.CHO$		Gefunden
C	75.01	75.26 pCt.
H	6.67	7.03 »
N	11.67	11.75 »

Acetyl-*p*-Tolylhydrazin,

aus dem Hydrazin und Eisessig erhalten, bildet Blättchen vom Schmelzpunkte 121°.

I. 0.1295 g gaben 0.314 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser.
II. 0.1322 g gaben 20.2 ccm Stickstoff bei 20° und 750 mm Barom.

Ber. für $CH_3 . C_6H_4 . NH . NH . CO . CH_3$		Gefunden
C	65.8	66.1 pCt.
H	7.37	7.36 »
N	17.07	17.27 »

Oxydationsproduct: Aus Alkohol silberglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 176°.

I. 0.1555 g gaben 0.4325 g Kohlensäure und 0.0365 g Wasser.
II. 0.121 g gaben 12.3 ccm Stickstoff bei 22° und 749 mm Barom.

Ber. für $(CH_3 . C_6H_4)_2N . NH . CO . CH_3$		Gefunden
C	75.58	75.86 pCt.
H	7.08	6.83 »
N	11.04	11.44 »

Propionyl-*p*-Tolylhydrazin

krystallisirt aus Wasser in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 170°.

0.2190 g gaben 30.2 ccm Stickstoff bei 17° und 759.5 mm Barom.

Ber. für $CH_3 . C_6H_4 . NH . NH . CO . C_2H_5$		Gefunden
N	15.73	16.0 pCt.

Das Oxydationsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 171.5°.

I. 0.1989 g gaben 0.5560 g Kohlensäure und 0.140 g Wasser.
II. 0.2819 g gaben 25.4 ccm Stickstoff bei 12.5° und 754 mm Barom.

Ber. für $(CH_3 . C_6H_4)_2 . N . NH . CO . C_2H_5$		Gefunden
C	76.12	76.23 pCt.
H	7.46	7.81 »
N	10.45	10.58 »

Benzoyl-di-*p*-Tolylhydrazin

ist bereits in der Literatur beschrieben worden und zwar ist dasselbe aus Ditolylhydrazin mit Benzoylchlorid gewonnen. Bei der Oxydation des Benzoyltolylhydrazins erhielten wir den gleichen Körper vom Schmelzpunkte 186°.

Chloracetylphenylhydrazin

wurde durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenylhydrazin in ätherischer Lösung gewonnen. Es krystallisirt aus Aether in derben Krystallen, welche bei 115° schmelzen.

I. 0.1921 g gaben 0.1502 g Chlorsilber.

II. 0.1826 g gaben 23.6 ccm Stickstoff bei 9.5° und 757.5 mm Barom.

Ber. für $C_6H_5 . NH . NH . CO . CH_2Cl$		Gefunden
Cl	19.22	19.34 pCt.
N	15.18	15.46 »

Da dieser Körper sich bereits beim Kochen mit Wasser zersetzt, so gelang es uns hier nicht, das gewünschte Oxydationsproduct zu erhalten. Es scheint vielmehr, als ob das Chloratom mit einem Orthowasserstoffatom des Benzolkernes unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes austritt. Mit der Untersuchung dieser Reaction sind wir beschäftigt.

Wir haben dann fernerhin auch andere Derivate des Hydrazins der Oxydation unterworfen, so z. B. das Reactionsproduct von Chlorkohlensäureäthyläther auf Phenylhydrazin. Auch dieses giebt leicht ein Oxydationsproduct, welches sich vom Diphenylhydrazin ableitet. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 140°.

0.1644 g gaben 15.8 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm Barom.

Ber. für $(C_6H_5)_2 . N . NH . COOC_2H_5$		Gefunden
N	10.94	11.14 pCt.

Auch in der Reihe des Naphtalins liess sich der gleiche Oxydationsvorgang durchführen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

159. L. Gattermann und O. Neuberg: Eine Synthese des Dehydrothiotoluidins.

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

Die Constitution des Dehydrothiotoluidins ist von W. Pfitzinger und dem Einen von uns dadurch ermittelt, dass wir jenen Körper in der Kalischmelze in Substanzen von bekannter Constitution zerlegten und ausserdem ein Derivat desselben, welches durch Ersatz der Amidogruppe des Dehydrothiotoluidins durch Wasserstoff entsteht, mit Hülfe durchsichtiger Reactionen synthetisch aufbauten.[1]) Da, wie aus zahlreichen Patentschriften hervorgeht, sowohl das Primulin selbst wie überhaupt die Einwirkungsproducte von Schwefel auf aro-

[1]) Diese Berichte XXII, 1063.

matische Basen fortdauernd das Interesse der technischen Chemiker in Anspruch nehmen, so schien es uns wünschenswerth, die für das Dehydrothiotoluidin aufgestellte Constitutionsformel dadurch noch zu erhärten, dass wir jenes selbst nach einer neuen Methode, aus welcher die Constitution unzweideutig hervorgeht, synthetisch darstellten. Wir gingen zu diesem Zwecke von dem *p*-Nitrobenz-*p*-toluid

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CO\end{matrix}.NH.C_6H_4.CH_3$$

aus, in welchem zunächst der Carbonylsauerstoff durch Schwefel zu ersetzen war. Dies wurde dadurch erreicht, dass wir zunächst das Amid in das Amidchlorid überführten und dieses entweder durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in das Thioamid verwandelten oder daraus zunächst ein Amidin und aus diesem durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff das gleiche Thioamid darstellten. Durch Oxydation des so erhaltenen Thioamides erhielten wir die dem Dehydrothiotoluidin entsprechende Nitroverbindung, welche wir durch Reduction in jenes selbst überführten.

Das

p-Nitrobenztoluid

wurde durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf *p*-Toluidin dargestellt. Wir vermischten zu diesem Zwecke die ätherischen Lösungen von 1 Moleculargewicht Nitrobenzoylchlorid und 2 Moleculargewichten *p*-Toluidin, indem wir, um die heftige Reaction zu mildern, dabei mit kaltem Wasser kühlten. Um das Nitrobenztoluid rein zu gewinnen, dampften wir von dem Reactionsgemisch den Aether ab und behandelten den Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Toluidins zunächst mit verdünnter Salzsäure und darauf zur Entfernung des nicht angegriffenen Chlorids resp. der aus diesem entstandenen *p*-Nitrobenzoësäure mit Sodalösung. Das rohe Nitrobenztoluid wurde aus Alkohol, in dem es in der Wärme mässig leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt und so in Form von hellgelben Nadeln, welche bei 197° schmelzen, erhalten. Eine Analyse ergab:

0.2078 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm Barom. 20.7 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CO\end{matrix}.NH.C_6H_4.CH_3$	Gefunden
N	10.94	11.03 pCt.

Amidchlorid des Nitrobenztoluids.

Aequimoleculare Mengen des Nitrobenztoluids und fein zerriebenen Phosphorpentachlorids wurden in einem geräumigen Fractionirkolben mit einander vermischt, wobei in der Kälte zunächst keine Reaction eintrat.

Erwärmt man jedoch vorsichtig mit freier Flamme, so tritt nach kurzer Zeit Verflüssigung des Reactionsgemisches ein und ein gelindes Sieden zeigt die Reaction an. Ist diese beendet, so destillirt man das Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade im Vacuum ab. Der beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Rückstand wurde in trocknem Aether gelöst und die Lösung einige Stunden in einem Vacuumexsiccator, der fortwährend durch die Wasserstrahlpumpe evacuirt wurde, über Schwefelsäure stehen gelassen. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich dann grosse goldgelbe Prismen ab, welche bei 119° schmelzen, im Exsiccator längere Zeit haltbar sind, an feuchter Luft sich jedoch bald trüben und zersetzen.

Die Analyse ergab das unerwartete Resultat, dass in dem beschriebenen Körper nicht das erwartete Imidchlorid, sondern ein Amidchlorid vorlag.

0.183 g lieferten 0.17 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6H_4<^{NO_2}_{CCl_2 . NH . C_6H_4 . CH_3}$	Gefunden
Cl	22.83	22.95 pCt.

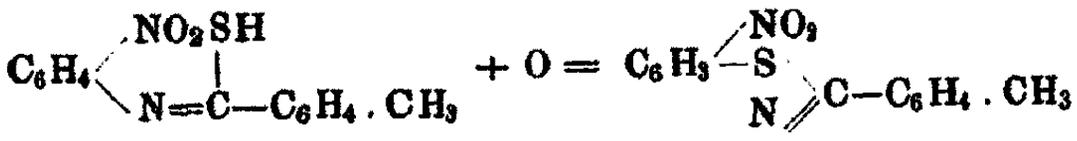
Thio-Nitrobenztoluid.

Die Umwandlung des Amidchlorides in das Thioderivat ist uns nur sehr unvollständig gelungen. Leitet man in die Lösung des Chlorides in Benzol trocknen Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich nur eine kleine Quantität des Thioamides in Form einer gelblichrothen Kruste ab. Um dasselbe zu reinigen, wurde es mit verdünnter Natronlauge verrieben und damit einige Zeit in Berührung gelassen. Beim Filtriren erhält man eine klare gelbe Lösung des Natronsalzes, welche auf Zusatz von Säuren einen flockigen Niederschlag des freien Thioamides abscheidet. Auch noch in etwas anderer Weise versuchten wir die Umwandlung des Chlorids in das Thioamid auszuführen. Wir versetzten die ätherische Lösung des Ersteren mit der theoretischen Menge von alkoholischem Schwefelnatrium, erwärmten kurze Zeit auf dem Wasserbade und dampften schliesslich den Aether und Alkohol ab. Der Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge verrieben und wir gewannen so wie vorher eine klare gelbe Lösung des Natronsalzes, welche sich vollkommen wie die auf dem ersten Wege erhaltene verhielt. Da die Ausbeute an Thioamid eine sehr unbefriedigende war und der Körper an und für sich uns nicht besonders interessirte, so verarbeiteten wir denselben sofort auf Dehydrothiotoluidin.

Dehydrothiotoluidin.

Die Oxydation des Thioamides wurde nach der Methode von Jacobson mit Ferricyankalium ausgeführt. Die alkalische Lösung

des Ersteren wurde in der Kälte in eine 20procentige Ferricyankaliumlösung eingetragen und die Mischung 24 Stunden stehen gelassen. Es schied sich hierbei sofort ein gelbrother Körper ab, dessen Menge bei längerem Stehen noch zunahm. Aus Eisessig konnte er in Form von gelbrothen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Ohne Zweifel lag hier die dem Dehydrothiotoluidin entsprechende Nitroverbindung vor, welche nach folgender Gleichung entstanden war:



Da uns in Folge der schlechten Ausbeuten an Thioamid auch von diesem Körper keine grösseren Mengen zu Gebote standen, so führten wir denselben direct in sein Amidoderivat über, welches unserer Anschauung nach mit dem Dehydrothiotoluidin identisch sein musste. Zu diesem Zwecke wurde der Nitrokörper mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und die Base durch Alkali aus der sauren Lösung ausgefällt. Da dieselbe so nicht krystallisirt erhalten werden konnte, so unterwarfen wir sie zur Reinigung der Destillation und erhielten sie hiernach aus Alkohol in Form gelber Nadeln, die sich durch die charakteristische Fluorescenz ihrer Lösung sowie durch ihren Schmelzpunkt als Dehydrothiotoluidin erwiesen.

Die Umwandlung des Amidchlorides in die Thioverbindung haben wir noch auf einem andern Wege ausgeführt, indem wir nämlich ersteres zunächst in ein Amidin und dieses dann durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff nach Bernthsen's Methode in das Thioamid verwandelten.

Amidchlorid und Anilin.

Bei unseren ersten diesbezüglichen Versuchen liessen wir Anilin auf das Chlorid einwirken. Bereits beim Vermischen beider Körper tritt eine lebhafte Reaction ein, welche durch ½ stündiges Erwärmen auf 150° vollendet wurde. Das Reactionsgemisch wurde durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure von etwas überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin befreit und der Rückstand aus Alkolol umkrystallisirt. Wir erhielten so farblose Nadeln, welche bei 260° schmolzen.

Die Analyse ergab:

0.1730 g Substanz gaben bei 15° und 763 mm Barom. 18.7 ccm. Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
N	12.73	12.70 pCt.

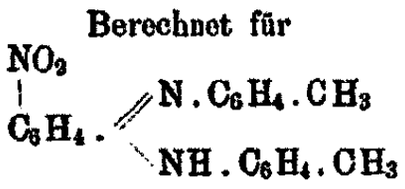
Da es uns bei der Natur dieses Körpers nicht ausgeschlossen erschien, dass bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in Folge einer Umlagerung nicht der Anilinrest sondern möglicherweise der Toluidinrest abgespalten werden konnte so zogen wir es vor, um diese Möglichkeit auszuschliessen, ein *p*-Tolylamidin darzustellen und aus diesem das Thioamid zu gewinnen.

Amidchlorid und *p*-Toluidin.

Die Reaction zwischen dem Amidchlorid und *p*-Toluidin wurde in gleicher Weise wie soeben beschrieben ausgeführt. Das Amidin, welches in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Krystallen, die gegen 300° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab:

0.1848 g Substanz lieferten bei 11° und 756 mm Barom. 18.8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für 	Gefunden
N	12.17	12.1 pCt.

Amidin und Schwefelkohlenstoff.

5 g des Amidins wurden mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohre 2 Tage auf 200° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reactionsproduct mit Wasserdampf destillirt, wobei das neben dem Thioamid entstandene Tolylsenföl überging. Der Rückstand wurde in Natronlauge gelöst, wie oben bereits beschrieben, die alkalische Lösung der Oxydation und das hierbei erhaltene Product der Reduction unterworfen. Auch auf diesem Wege erhielten wir, wie zu erwarten, einen Körper, der sich in allen Eigenschaften als Dehydrothiotoluidin erwies. Wenngleich einige der beschriebenen Reactionen auch nur wenig glatt verlaufen, so darf die neue Synthese des Dehydrothiotoluidins doch immerhin als ein weiterer Beweis für die von uns aufgestellte Formel jenes Körpers angesehen werden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

160. L. Gattermann und A. Cantzler: Zur Kenntniss der aromatischen Isocyanate.

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

Im 23. Jahrgang dieser Berichte 1218 u. f. haben wir gezeigt, wie man mit Hülfe von fein vertheiltem Kupferpulver die Diazogruppe durch die verschiedensten Reste ersetzen kann. Das auffallendste Resultat dieser Versuche war, dass es auch gelingt, in wässeriger Lösung die Diazogruppe durch den Rest der Isocyansäure zu ersetzen und über die Fortsetzung der diesbezüglichen Versuche möchten wir heute berichten.

Phenylcyanat.

Die bei der Umwandlung von Anilin in Phenylcyanat zur Anwendung gelangenden Mengenverhältnisse der verschiedenen Reactive haben wir in der oben citirten Mittheilung S. 1225 bereits angegeben. Es erwies sich als zweckmässig, die Reaction nicht in einem Glase sondern, um ein Umgiessen zu vermeiden, in einem geräumigen Scheidetrichter vorzunehmen. Nach beendigter Reaction schüttelt man das Cyanat nicht wie früher angegeben, mit Aether, sondern mit Chloroform aus. Da in Folge des in der Flüssigkeit suspendirten Kupfers die zwei Schichten sich nur unvollständig trennen, so filtrirt man das Reactionsgemisch sammt der Chloroformschicht zunächst an der Saugpumpe am Besten durch einen Bücher'schen Trichter ab, trocknet die Chloroformschicht mit Chlorcalcium, destillirt das Lösungsmittel ab und unterwirft den Rückstand der Rectification. Aus 10 g Anilin erhielten wir auf diese Weise bis zu 2.5 g reines Phenylcyanat, welches zwischen 163—165° siedete. Diese etwas mangelhafte Ausbeute kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dass das Cyanat durch Wasser ja schon in der Kälte zersetzt wird; es erscheint vielmehr immerhin noch überraschend, dass man einen solchen Körper überhaupt in wässeriger Lösung darstellen kann. — Es ist selbstverständlich, dass zum Gelingen der Reaction möglichst schnelles Arbeiten unerlässlich ist.

o-Tolylcyanat

wurde in der gleichen Weise wie Phenylcyanat dargestellt, nur gelangten dabei 11 g *o*-Toluidin zur Anwendung. Die Ausbeute ist hier eine bedeutend bessere als beim Anilin, denn aus obiger Menge erhielten wir bei einer erstmaligen Rectification 7 g Tolylcyanat, welches bei einer nochmaligen Destillation 5 g reines, zwischen 184 bis 187° siedendes Product lieferte. Da somit das *o*-Tolylcyanat ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, so haben wir eine Anzahl von Synthesen mit demselben ausgeführt, welche man bislang mit

dem nach den alten Methoden am leichtesten erhältlichen Phenylcyanat auszuführen pflegte.

Zunächst sei nur kurz erwähnt, dass *o*-Tolylcyanat sich unter lebhafter Erwärung mit Anilin, *o*-Toluidin u. s. w. zu disubstituirten Harnstoffen, welche bereits auf andere Weise erhalten sind, verbindet.

o-Tolylcyanat und *o*-Kresol

reagiren bereits in der Kälte auf einander; zweckmässig erwärmt man jedoch das Reactionsgemisch einige Stunden auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung von unverändertem Cyanat und Kresol mit kaltem Ligroïn gewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Wir erhielten so farblose Nadeln, welche bei 126° schmolzen und sich bei der Analyse als *o*-Tolylcarbaminsäure-Tolyläther erwiesen.

0.3666 g Substanz lieferten bei 16° C und 758 mm Barom. 18·6 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
für $(CH_3.C_6H_4.OOC.NH.C_6H_4.CH_3$		
N	5.81	5.90 pCt.

Beim Erhitzen zerfällt dieser Körper wieder in die Componenten, aus denen er entstanden ist.

o-Tolylcyanat und *β*-Naphtol

wurden in äquimolecularen Mengen in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Stunden auf 160° erhitzt. Das Reactionsproduct, der *o*-Tolylcarbaminsäure-*β*-Naphtyläther, krystallisirte aus Eisessig in farblosen Blättern vom Schmelzpunkte 149°.

0.2954 g Substanz lieferten bei 17° C und 754 mm Barom. 13.1 ccm Stickstoff.

Ber. für $CH_3.C_6H_4.COOC_{10}H_7$		Gefunden
N	5.05	5.13 pCt.

In der gleichen Weise haben wir dann weiterhin aus den verschiedensten einwerthigen Phenolen Carbaminsäureäther dargestellt, auf deren nähere Untersuchung jedoch verzichtet, da es uns nur darum zu thun war, die Anwendbarkeit des *o*-Tolylcyanates zur Charakterisirung derartiger Körper zu erweisen.

o-Tolylcyanat und Benzylalkohol

vereinigen sich nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade oder in der Wasserbadkanone zu *o*-Tolylcarbaminsäurebenzyläther, welcher aus Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 83 bis 84° krystallisirt.

0.1371 g Substanz lieferten 6.9 ccm Stickstoff bei 17° und 755 mm Barom.

Ber. für $CH_3 . C_6H_4 . NH . COO CH_2 . C_6H_5$	Gefunden
N 5.81	5.80 pCt.

o-Tolylcyanat und Resorcin

vereinigen sich bei 6stündigem Erhitzen von 2 Mol. Gewichten des ersteren mit 1 Mol. Gewicht des letzteren in einer Bombe auf 120° zu dem *o*-Tolylcarbaminsäure-*m*-Phenylenäther. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern, welche bei 153—154° schmelzen.

0.2441 g Substanz lieferten 16.1 ccm Stickstoff bei 16° und 741 mm Barom.

Ber. für $(CH_3 . C_6H_4 . COO)_2 C_6H_4$	Gefunden
N 7.44	7.45 pCt.

o-Tolylcyanat und Hydrochinon,

4 Stunden auf 150° erhitzt, liefern den aus Eisessig in langen Nadeln krystallisirenden und bei 206.5° schmelzenden β-Phenylenäther.

0.2288 g Substanz lieferten 15 ccm Stickstoff bei 14° C und 744 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	7.44	7.51 pCt.

o-Tolycyanat und Benzoïn,

zu gleichen Molekülen zunächst 12 Stunden in der Wasserbadkanone und dann noch 6 Stunden auf 125° erhitzt, lieferten ein harziges Reactionsproduct, welches mit kaltem Ligroïn behandelt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so farblose Säulen, welche bei 125° schmolzen und bei höherer Temperatur in ihre Componenten zerfielen.

0.1653 g Substanz lieferten 5.9 ccm Stickstoff bei 17° C und 754 mm Barom.

Berechnet für $CH_3 . C_6H_4 . NH . COO . CH(C_6H_5) . CO—C_6H_5$	Gefunden
N 4.06	4.12 pCt.

Ueber die Einwirkung des *o*-Tolylcyanates auf Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn hat Herr Dr. Auwers (voriger Jahrgang dieser Berichte S. 1778) bereits berichtet.

o-Tolylcyanat und Benzamid

vereinigen sich beim Erwärmen auf 125° zu Benzoyl-*o*-Tolylharnstoff, welcher aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 210° krystallisirt.

0.3242 g Substanz lieferten 31.3 ccm Stickstoff bei 18° und 756 mm Barom.

Ber. für $CO<^{NH.C_6H_4.CH_3}_{NH.CO.C_6H_5}$		Gefunden
N	11.02	11.10 pCt.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass das *o*-Tolylcyanat wie das Phenylcyanat sich mit den verschiedensten Phenolen, Alkoholen, Amiden u. s. w. zu wohlcharakterisirten und leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Verbindungen vereinigt.

m-Tolylcyanat

wurde in der gleichen Weise wie sein oben beschriebenes Isomere erhalten; nur ist hier wie beim Anilin die Ausbeute keine so befriedigende. Der Siedepunkt dieses Cyanates liegt bei 195—198°. Um diesen Körper als Cyanat zu erweisen, wurde derselbe mit *m*-Toluidin versetzt und unter lebhafter Erwärmung erhielten wir so eine aus Eisessig in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 203° schmolz und sich bei der Analyse als der noch unbekannte Di-*m*-Tolylharnstoff erwies.

0.1818 g Substanz lieferten 18.6 ccm Stickstoff bei 16° und 749 mm Barom.

Ber. für $CO<^{NH.C_6H_4.CH_3}_{NH.C_6H_4.CH_3}$		Gefunden
N	11.66	11.75 pCt.

Auch das bereits bekannte *p*-Tolylcyanat konnte in der gleichen Weise erhalten und durch Ueberführung in den bei 255° schmelzenden Di-*p*-Tolylharnstoff charakterisirt werden.

m-Xylylcyanat

wurde aus symmetrischen *m*-Xylidin (1:3:5) dargestellt und zwar erhielten wir aus 12 g der Base bis zu 2 g des Cyanates, welches bei 205° siedete. Dasselbe reagirt direct mit Xylidin unter Bildung des Dixylylharnstoffes, welcher aus Eisessig in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 250—251° krystallisirt.

0.1732 g Substanz lieferten 16 ccm Stickstoff bei 18° und 748 mm Barom.

Ber. für $CO\left(NH.C_6H_3<^{CH_3}_{CH_3}\right)_2$		Gefunden
N	10.45	10.49 pCt.

Pseudocumylcyanat

siedet bei ca. 225—230° und liefert mit Pseudocumidin den bei 274° schmelzenden Di-Pseudocumylharnstoff.

0.1602 g Substanz lieferten 13.4 ccm Stickstoff bei 16° und 746 mm Barom.

Ber. für $CO<^{NH.C_6H_2.(CH_3)_3}_{NH.C_6H_2.(CH_3)_3}$		Gefunden
N	9.46	9.57 pCt.

p-Bromphenylcyanat

liess sich, wenngleich in wenig befriedigender Ausbeute, nach der gleichen Methode aus *p*-Bromanilin gewinnen. Dasselbe siedet bei 215—220°. Mit Anilin vereinigt es sich unter lebhafter Erwärmung zu Bromdiphenylharnstoff, welcher aus Eisessig in silberglänzenden Blättern, die bei 180° zu sublimiren anfangen, krystallisirt.

0.0802 g Substanz lieferten 6.7 ccm Stickstoff bei 16° und 751 mm Barom.

0.1414 g Substanz lieferten 0.0927 g Bromsilber.

Ber. für $CO<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_4.Br}$		Gefunden
N	9.33	9.39 pCt.
Br	27.49	57.89 »

Nitrotolylcyanat.

Diazotirtes *m*-Nitro-*p*-Toluidin reagirte mit Kaliumcyanat und Kupferpulver in normaler Weise, indem sich unter Stickstoffentwicklung ein Oel abschied, welches die charakteristischen Eigenschaften der Isocyanate besass. Als dasselbe jedoch zum Zweck der Reinigung der Destillation unterworfen wurde, zersetzte sich dasselbe plötzlich unter gelinder Explosion. Da es uns so nicht gelang, das Cyanat selbst in reinem Zustande zu erhalten, so haben wir uns darauf beschränkt das erhaltene Rohproduct dadurch zu identificiren, dass wir dasselbe durch Erwärmen mit Nitrotoluidin in den bereits bekannten Di-Nitrotolylharnstoff überführten. Wir erhielten denselben in Form von rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 235°, während Perkin denselben bei 233° liegend angiebt.

p-Aethoxyphenylcyanat

liess sich aus *p*-Phenetidin erhalten und zeigte einen Siedepunkt von 230—235°. Dasselbe vereinigt sich mit *p*-Phenetidin zu Diäthoxydiphenylharnstoff, welcher aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 225—226° krystallisirt.

0.3109 g Substanz lieferten 25.8 ccm Stickstoff bei 19° und 751 mm Barom.

Ber. für $CO.(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$		Gefunden
N	9.33	9.39 pCt.

In der Literatur ist bereits von Köhler (Journal für prakt. Chemie 29 [2], 259) das gleiche Cyanat beschrieben. Dasselbe wurde durch Destillation von Aethoxyphenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid erhalten und soll einen Schmelzpunkt von 219° besitzen. Nach Köhler reagirte dasselbe selbst bei zweistündigem Erhitzen nicht mit Alkohol; ferner wird dasselbe durch fünfstündiges Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Substanz Köhler's kein Cyanat war; möglicherweise war dieselbe der oben beschriebene Harnstoff.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass sich in den verschiedensten Reihen Diazoverbindungen in Cyanate überführen lassen. Allerdings betragen die Ausbeuten in den meisten Fällen nur 20 bis 30 pCt. der Theorie; allein in der Reihe des *o*-Toluidins verläuft die Reaction glatter und wenn es sich darum handeln sollte, schnell eine kleine Menge eines Isocyanates zu gewinnen, so dürfte es sich empfehlen nach obiger Methode das *o*-Tolylcyanat darzustellen [1]).

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Bezüglich der Wirkung des Kupferpulvers hat mein Freund T. Sandmeyer im 23. Jahrgang dieser Berichte S. 1881 die Ansicht ausgesprochen, dass speciell bei dem Ersatz der Diazogruppe durch Chlor nicht das Kupfer sondern vielmehr das Kupferchlorür, welches sich zum Theil aus dem oberflächlich oxydirten Kupfer und der Salzsäure, zum Theil aus dem Kupfer und dem Chlor der Diazoverbindung bildet, das wirksame Agens sei und dass unsere Methoden deshalb im Princip übereinstimmen. Auf Grund der soeben beschriebenen Versuche kann ich mich dieser Ansicht nicht vollkommen anschliessen. Wäre Sandmeyer's Annahme richtig, so müsste auch hier das Kupferoxydul, welches ohne Zweifel stets an der Oberfläche des leicht oxydirbaren Kupferpulvers sich befindet, die wirksame Substanz sein. Nun ist bekanntlich aber Kupferoxydul bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht beständig, dasselbe wird vielmehr sofort zu Kupferoxyd und Kupfer umgesetzt; da nun ersteres auf Diazoverbindungen nicht einwirkt, so muss dem fein vertheilten metallischen Kupfer die gleiche Eigenschaft wie dem Kupferoxydul zugeschrieben werden. Bei Gegenwart von Salzsäure wirkt ohne Zweifel das Kupferchlorür mit; allein es erscheint mir nach den oben beschriebenen Versuchen wahrscheinlich, dass auch nebenher das freie Kupfer im gleichen Sinne an der Reaction theilnimmt. Gattermann.

161. O. Hinsberg: Ueber Benzolsulfonnitramid.

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

Es sind bisher nur wenige Abkömmlinge des hypothetischen Salpetersäureamids bekannt. Romburgh[1]) beschreibt das Nitrobenzolsulfonmethylamid $C_6H_5SO_2-N<^{NO_2}_{CH_3}$, welches durch Auflösen von Benzolsulfonmethylamid in concentrirter Salpetersäure entsteht; auf dieselbe Weise bekam Romburgh die entsprechende Aethylverbindung. Ferner erhielt Franchimont[2]) ein Methylderivat des Nitramids, die Verbindung $(CH_3)_2N-NO_2$ durch Behandeln von Dimethylacetamid mit höchst concentrirter Salpetersäure. Wenn man Methylanilin oder Dimethylanilin mit Salpeterschwefelsäure behandelt, wird nach Romburgh[3]) ein Phenylderivat des Salpetersäureamids, das sog. Tetranitromethylanilin $C_6H_2(NO_2)_3-N<^{CH_3}_{NO_2}$ gebildet. Als Derivat des Nitramids kann ferner die Substanz betrachtet werden, welche Jousselin[4]) durch Behandeln von Guanidin mit rauchender Salpetersäure darstellte und für welche Thiele die Formel $C{=}N-NO_2$ (mit NH_2, NH_2) nachgewiesen hat.

Alle diese Substanzen haben das Gemeinsame, dass das mit der Nitrogruppe verbundene Stickstoffatom tertiär ist und man könnte hieraus schliessen, dass solche Derivate des Nitramids, welche noch ein Wasserstoffatom mit Stickstoff verbunden enthalten, überhaupt nicht existenzfähig sind.

Dem ist aber nicht so. Wie die vorliegende Abhandlung zeigt, geht das Benzolsulfamid beim Behandeln mit Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure glatt in die Verbindung $C_6H_5SO_2NHNO_2$ über; andere Säureamide, z. B. Acetamid, verhalten sich nach vorläufigen Versuchen ähnlich. Ferner lässt sich Diazobenzol durch Oxydation in eine Verbindung überführen, welcher wahrscheinlich die Formel des Phenylnitramids $C_6H_5NHNO_2$ zukommt.[5])

---

[1]) Romburgh, Rev. des trav. chim. 3, 16.

[2]) Franchimont, Rec. des trav. chim. 2, 343.

[3]) Jousselin, Bull. de la soc. chim. 34, 496.

[4]) Vortrag auf der 64. Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte.

[5]) Ich erhielt beim Behandeln von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) mit überschüssiger Kalilauge und Ferricyankalium (2 Mol.) das Phenylnitramidkalium $C_6H_5N<^{K}_{NO_2}$, farblose Blättchen vom Schmp. 233°, dessen Analyse stimmende Zahlen ergab; durch Behandeln mit Salzsäure geht dasselbe in das freie Phenyl-Nitramid, leicht zersetzliche Blättchen vom Schmp. 42° über. Ich

Hiernach sind also im Allgemeinen solche Derivate des Salpetersäureamids beständig, welche eine Alkylgruppe oder einen Säurerest mit dem Imidstickstoff verbunden tragen. Dagegen ist es mir noch nicht gelungen, durch Spaltung des Benzolsulfonnitramids das freie Nitramid $NH_2 - NO_2$ herzustellen, sodass dessen Existenzfähigkeit vorläufig als fraglich gelten muss.

Benzolsulfonnitramid, $C_6H_5SO_2NHNO_2$.

Zur Herstellung der Verbindung trägt man 50 g feingepulvertes Benzolsulfamid in 200 g concentrirter Salpetersäure (specif. Gewicht 1.48), welche durch Zusatz von etwas Harnstoff entfärbt ist, ein; zweckmässig kühlt man während des Eintragens mit Eis. Dann fügt man 100 bis 150 g concentrirte Schwefelsäure, welche auf 0° abgekühlt ist, zu der Auflösung und giesst das Ganze in viel kaltes Wasser. Die Operationen dürfen unter nur geringer Gasentwicklung verlaufen. Aus der wie eben angeführt erhaltenen stark sauren Lösung lässt sich das benzolsulfonirte Nitramid leicht durch Ausschütteln mit Aether abtrennen. Die Aetherlösung wird zur Entfernung von aufgelöster Salpetersäure einige Mal mit einer Kochsalzlösung geschüttelt und sodann vorsichtig auf dem Wasserbade verdunstet; die letzten Reste des Aethers lässt man zweckmässig im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur entweichen; ist dieser Punkt erreicht, so erstarrt das zurückbleibende Nitramid nahezu vollständig zu einer weissen Masse; es wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol völlig rein und zwar in grossen durchscheinenden Tafeln erhalten.

Analysen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6N_2O_4S$
C	36.3	35.64 pCt.
H	3.28	2.97 »
N	13·71	13.81 »

Die Verbindung hat folgende Eigenschaften: Sie ist äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; durch starke Mineralsäure wird sie aus ihrer wässerigen Lösung als krystallinische Masse ausgefällt. Sie schmeckt stark sauer. Erhitzt man den Stoff im Schmelzröhrchen, so tritt bei ungefähr 100° Schmelzen und zugleich stürmische Gasentwicklung ein.

Dieser Vorgang lässt sich leicht quantitativ verfolgen, wenn man eine abgewogene Menge (es wurden angewendet 0.1887 g) Substanz

---

gedenke meine im Januar d. J. ausgeführten Versuche nicht fortzusetzen, da laut einer vorläufigen Mittheilung (Chem.-Ztg. XVI, 185) Bamberger und Storch ein umfassendes Studium der Oxydationsproducte des Diazobenzols begonnen haben.

im Kohlensäurestrom auf 100° erwärmt und das stürmisch entweichende Gas über Kalilauge auffängt. Dasselbe zeigte das Verhalten des Stickoxyduls, nämlich einen glimmenden Span lebhaft zu entzünden. Das Volumen betrug bei 6° und 729 mm Druck 20.6 ccm, während für 1 Mol. Stickoxydul 22.5 ccm berechnet werden. Da Stickoxydul wahrscheinlich in Kalilauge etwas löslich ist, stimmt der Versuch genügend mit der Theorie überein. Das beim Erhitzen des Nitramids zurückgebliebene, etwas braun gefärbte Oel zeigte die Reactionen der Benzolsulfosäure. Die Umsetzung ist demnach nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2NHNO_2 = C_6H_5SO_2OH + N_2O$$

verlaufen.

Ganz dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man das Benzolsulfonnitramid mit concentrirter Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid im Reagensrohr erwärmt, oder wenn man es mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt[1]). Die Verbindung NH_2-NO_2 scheint hiernach in saurer Lösung bei 150° nicht mehr existenzfähig zu sein.

Kocht man die Verbindung mit conc. Jodwasserstoffsäure (specif. Gewicht 1.9), so findet eine sehr heftige Reaction statt, als deren Endproducte nur Phenyldisulfid und Ammoniak nachgewiesen werden konnten.

Gegen salpetrige Säure ist das Benzolsulfonnitramid beständig. Bei Zusatz von Schwefelammonium wird das Ammoniaksalz des Nitramids gebildet, welches nicht weiter reducirt wird; andere Reductionsmittel, wie Zinnchlorür, bewirken sehr leicht Rückbildung von Benzolsulfamid.

Kalisalz des Benzolsulfonnitramids, $C_6H_5SO_2-N<^{K}_{NO_2}$.

Dasselbe entsteht, wenn man die freie Säure mit Kalilauge neutralisirt. Das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, in heissem Wasser leicht lösliche Salz krystallisirt in weissen Prismen von schwach bitterem Geschmack. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_2SO_4K$
N	11.70	11.55 pCt.
K	16.1	16.45 »
S	12.7	13.3 »

Bemerkenswerth ist die Beständigkeit des Kalisalzes, sowie der übrigen Salze des Benzolsulfonnitramids gegenüber der geringen Beständigkeit der freien Säure. Während letztere sich schon bei 100°

---

[1]) Mit Bromwasserstoff und Salzsäure entstehen in Wasser unlösliche Nebenproducte, jedoch nur in sehr kleiner Menge; dieselben wurden nicht näher untersucht.

zersetzt, lässt sich das Kalisalz bis zu seinem Schmelzpunkt, 275°, erhitzen, ohne eine Umänderung zu erleiden; bei dieser Temperatur tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Bei Gegenwart von freiem Alkali ist das Salz sogar noch bei 280° beständig, dies beweist ein bei jener Temperatur im Einschmelzrohr ausgeführter Versuch.

Es lässt sich erwarten, dass auch die übrigen Derivate des Nitramids, welche noch ein freies Wasserstoffatom enthalten, vielleicht auch das Nitramid selbst, in alkalischer Lösung bedeutend beständiger sind wie in saurer oder neutraler Lösung. Man wird also die sämmtlichen Vertreter dieser Körperklasse, von welchen das Salpetersäureamid die meiste Beachtung verdient, wenn möglich in alkalischer Lösung darzustellen und zu isoliren haben.

Einige Beachtung verdient ferner die stark saure Natur des Benzolsulfonnitramids; aus seiner Auflösung in viel starker Schwefelsäure fällt schon der erste Tropfen Kalilauge das Kalisalz in seinen charakteristischen Formen aus. Dies Verhalten ist der Schwerlöslichkeit des Salzes, sowie dem Umstand, dass die Gruppe NH mit den stark negativen Radicalen SO_2 und NO_2 verbunden ist, zuzuschreiben.

Gegen Oxydationsmittel, wie Brom und Alkali oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure ist das Kalisalz beständig.

Constitution des Benzolsulfonnitramids.

Fügt man zu dem schön krystallisirenden, in Wasser schwer löslichen Silbersalz des benzolsulfonirten Nitramids Jodmethyl und Alkohol, so findet alsbald eine Reaction statt, welche sich durch die Bildung von Jodsilber documentirt. Um die übrigen Umsetzungsproducte zu isoliren, filtrirt man vom Jodsilber ab und verdunstet im Vacuum; als Rückstand hinterbleibt wesentlich das Romburgh'sche Benzolsulfonmethylnitramid von der Formel $C_6H_5SO_2-N<^{CH_3}_{NO_2}$.

Dasselbe wurde an Schmelzpunkt (gefunden 40° statt 43°), Eigenschaften und Analyse erkannt:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_2SO_4$
N	12.79	12.96 pCt.

Hierdurch ist zunächst die Constitution des Silbersalzes festgelegt. Wahrscheinlich reagiren auch die übrigen Salze, sowie die freie Verbindung nach der Formel $C_6H_5SO_2-NH-NO_2$; es ist jedoch immerhin möglich, dass unter bestimmten Bedingungen auch die tautomere Form $C_6H_5SO_2N=NOOH$ auftritt. Solche Verschiebungen, Wanderungen eines Wasserstoffatoms unter dem Einfluss gewisser Reagentien sind ja in ähnlichen Fällen, z. B. bei der Gruppe NH — CO — sehr oft beobachtet worden.

Ich bemerke noch, dass das Acetamid sich fast ebenso leicht wie Benzolsulfamid nitriren lässt. Die entstehende Verbindung ist aber in freiem Zustande recht unbeständig, sie wird sich aber wahrscheinlich in Form ihrer Salze leicht fassen lassen.

Freiburg i. B., im März 1892.

Universitätslaboratorium (Prof. Baumann).

---

162. C. Liebermann und F. Damerow: Ueber Phenylacetylensilber.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Für die Silberverbindung des Phenylacetylens geben die chemischen Lehrbücher, auf die Untersuchungen Glaser's [1]) gestützt, allgemein die Formel $2\,(C_8H_5Ag) + Ag_2O$, einer Verbindung von Phenylacetylensilber mit Silberoxyd, an, während man, nach den Untersuchungen des Einen von uns über die Silberverbindungen des Allylens und Propargyläthers, [2]) sowie Henry's [3]) über die des Propargylalkohols, auch für das Phenylacetylensilber die einfache Formel $C_6H_5C{\equiv}CAg$ erwarten sollte. Die Formel der Glaser'schen basischen Verbindung würde sich allerdings wohl damit erklären lassen, dass die Silberfällung aus ammoniakalischer Lösung stattfindet; aber das Gleiche ist ja auch für alle übrigen obengenannten Verbindungen der Fall, welche trotzdem ohne Weiteres die Formel der Ausgangssubstanz, in der ein Wasserstoff- durch ein Silberatom ersetzt ist, ergaben.

Eine genauere Durchsicht von Glaser's Arbeit hat nun ergeben, das Glaser's Formel des Phenylacetylensilbers lediglich auf einem nicht näher aufgeklärten rechnerischen Irrthume beruht. Glaser hat nämlich für das Silbersalz gefunden:

Ag	51.65	51.63	51.53 pCt. [4])

und berechnet für die Formel $2\,(C_8H_5Ag) + Ag_2O$ 51.54 pCt. Silber. Diese Formel erfordert indessen gar nicht den von ihm berechneten Werth,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 155.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 135, 266.

[3]) Diese Berichte V, 571.

[4]) Dieselbe Zahl ergab auch eine von uns ausgeführte Analyse von aus ammoniakalischer Lösung gefälltem Phenylacetylensilber: gef. 51.43 pCt. Silber.

sondern 66.46 pCt. Silber. Dagegen ist 51.54 pCt. Silber (richtiger 51.65) die für C_8H_5Ag berechnete Zahl und letztere Formel daher die einzig zulässige.

Hiermit schwindet wieder eine der Schwierigkeiten, welche die Formulirung der Silber- und Kupferverbindungen des Acetylens und seiner Homologen und Derivate bisher aufweist und die sich namentlich in den complicirten und recht verschiedenartigen Formeln ausdrückt, welche für die Silber- und Kupferverbindung des Acetylens selbst angegeben werden. Diese Formulirungsschwierigkeiten scheinen uns jedoch hauptsächlich nur daraus zu entspringen, dass man den Schwierigkeiten, welche einige dieser Verbindungen der Analyse darbieten, zu wenig Rechnung trägt. Bedenkt man nämlich, dass das höchst explosive Acetylensilber das Trocknen nur im Exsiccator und keine sehr genaue Analyse gestattet, und dass auch das weniger explosive Acetylenkupfer nur im Exsiccator getrocknet analysirt worden ist, so lässt sich aus der Gesammtheit der ermittelten Thatsachen kein ernstlicher Grund für die Annahme finden, dass dem aus ammoniakalischer Lösung gefällten Acetylensilber und -Kupfer eine andere Formel als C_2Ag_2 resp. C_2Cu_2 mit Krystallwasser oder besser mehr oder weniger anhaftender Feuchtigkeit zukäme.

Miasnikoff[1]) hat bereits für

Acetylensilber 88.2 88.3 87.2 89.0 88.4 pCt. Ag

gefunden, welche Zahl der für die Formel C_2Ag_2 berechneten 89.97 pCt. Silber recht nahe kommt.[2]) Blochmann[3]) fand dagegen nur 84.3 und 84.6 pCt. Silber, etwas mehr als der Formel $C_2Ag_2 + H_2O$ entspricht (83.7 pCt. Silber). Für über Schwefelsäure getrocknetes Acetylenkupfer findet Blochmann im Mittel von 4 Analysen 74.8 pCt. Kupfer; $C_2Cu_2 + H_2O$ erfordert 75.1 pCt. Kupfer. Dagegen giebt bei denjenigen Acetylenderivaten (Homologen etc.), deren durch den Hinzutritt inerter Gruppen erheblich geschwächte Explosivität das Trocknen in der Wärme gestattet, sogleich auch die Analyse der Silber- und Kupferverbindungen Zahlen, welche der einfachen Metallsubstitution entsprechen. Ganz allgemein lautet daher die Regel wohl so, dass aus ammoniakalischer Lösung aller Acetylenderivate immer solche Silber- resp. Kupferoxydulverbindungen gefällt werden, in denen soviel Wasserstoffe der Ausgangssubstanz durch Silber resp. Kupfer im Oxydulzustand äquivalent ersetzt sind, als dieselbe intacte ≡CH Gruppen enthielt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 118, 332.

[2]) Miasnikoff leitet aus diesen Analysen die Formel $C_2H_2Ag_2$ ab, während Blochmann irrthümlicher Weise angiebt, dass Miasnikoff die Formel C_4H_4Ag aufgestellt habe.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 173, 177.

Phenylacetylensilber-Silbernitrat, $C_8H_5 . C{\equiv}CAg, AgNO_3$.

Ehe wir den Irrthum in Glaser's Rechnung erkannten, versuchten wir, statt des vermeintlichen basischen Silbersalzes die normale Verbindung dadurch zu gewinnen, dass wir die Fällung des Phenylacetylens in neutraler Lösung vornahmen. Allerdings war zu vermuthen, dass hierbei in Folge der grossen Neigung dieser Verbindungen, Doppelsalze zu bilden, und in Analogie zu dem von dem Einen von uns und Kretschmer[1]) am Propargyläther Festgestellten, sich eine Doppelverbindung des Phenylacetylensilbers mit Silbernitrat bilden würde. Letzteres ist in der That der Fall. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Phenylacetylen mit einer alkoholischen Silbernitratlösung, so fällt zuerst, wie bei Glaser, eine amorphe Silberverbindung aus, die sich aber, sowohl unter der Flüssigkeit, wie auch für sich, nach ganz kurzer Zeit durchweg in hübsche weisse Nädelchen verwandelt. Dieselben, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ergaben:[2])

	Gefunden		Ber. für $C_8H_5Ag + AgNO_3$
Ag	57.37	57.19	57.00 pCt.
C	24.31	—	25.33 »
H	2.05	—	1.32 »
N	4.63	—	3.71 »

Mit verdünntem Ammoniak und etwas Alkohol übergossen, zerfallen die Krystalle zu den schleimigen Flocken der Glaser'schen Verbindung, während Silber und Salpetersäure in das Filtrat übergehen. In letzterem war, nach der Fällung des Silbers mit Salzsäure, Salpetersäure leicht in grossen Mengen nachzuweisen. Die bei der Spaltung entstandene unlösliche amorphe Silberverbindung enthielt ganz richtig:

	Gefunden	Ber. für C_8H_5Ag
Ag	51.04	51.65 pCt.

Die in das Filtrat übergegangene Silbermenge

	Gefunden	Ber. für 1 Mol. $AgNO_3$
Ag	27.41	28.45 pCt.

entsprach 1 Mol. Silbernitrat auf 1 Mol. Phenylacetylensilber, C_8H_5Ag. Die Formel der Doppelverbindung ist also: $C_8H_5Ag, AgNO_3$.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158.

[2]) Beim Erhitzen verpufft die Substanz zwar ziemlich heftig, doch lässt sie sich, wenn man sie für die Analyse mit einer genügenden Menge pulvrigen Kupferoxyds mischt, ganz gut verbrennen.

163. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingeg. am 20. Februar.)

I. Theil. Schwefelsäure.

Vor kurzer Zeit veröffentlichte ich[1]) eine Reihe von Werthen für die Gefrierpunkte von verdünnten Schwefelsäurelösungen, durch welche meiner Ansicht nach Krümmungswechsel an gewissen Punkten angezeigt wurden, und welche mithin einen Beweis lieferten, der jeder rein physikalischen Theorie der Lösungen widerspricht. Darauf zeigte Herr Arrhenius,[2]) dass die thatsächliche Grösse der experimentellen Werthe bis zu einer Depression von 0.4° sehr nahe mit den nach der van t'Hoff'schen Theorie sich berechnenden Werthen übereinstimmt, wenn man bei den letzteren eine Correction für die sogenannte Dissociation anbringt, berechnet aus den Werthen für die Leitfähigkeit der Säure. Es gewinnt dadurch eine grosse Wichtigkeit, festzustellen, ob diese Uebereinstimmung derartig ist, dass sie meine Annahme von dem Vorhandensein plötzlicher Richtungswechsel in der Krümmung in dieser Region widerlegt. Ich bin jetzt in der Lage, die Resultate in einer mehr zufriedenstellenden Weise zu prüfen, als ich es zur Zeit ihrer Veröffentlichung konnte, da ich jetzt eine neue und zuverlässige Methode zur Prüfung des experimentellen Fehlers und auch des Fehlers irgend einer Zeichnung, welche zur Darstellung der Resultate dient, besitze.

Meine Bestimmungen setzten sich aus zwei Reihen zusammen, welche mit verschiedenen Lösungen, verschiedenen Thermometern und nach etwas abweichenden Methoden hergestellt waren; und zwar war die erste Reihe zugegebenermaassen weniger genau als die zweite. Behufs einer Prüfung der Resultate zum Zweck der Entscheidung darüber, ob sie Krümmungswechsel anzeigen oder nicht, ist es daher offenbar unrichtig, den experimentellen Fehler in der Weise abzuschätzen, dass man die Differenzen zwischen den zwei Reihen nimmt, wie das Herr Arrhenius und Herr Walker[3]) gethan haben; solche Differenzen können wohl eine ungefähre Schätzung des Abweichens der Resultate von den wahren Werthen liefern, bei der Feststellung, ob die Resultate durch eine ununterbrochene Curve wiedergegeben werden können oder nicht, muss uns dagegen die Grösse des

---

[1]) Chem. Soc. Trans. 1890, 342.

[2]) Brit. Assoc. Report 1890, 325.

[3]) Phil. Mag. 32, 357.

Fehlers bei nacheinander und unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen leiten.

Für die vorliegende Prüfung habe ich nur die zahlreichere und genauere Reihe von Bestimmungen benutzt; und ich habe den constanten Fehler, welcher eine Folge davon ist, dass schon ein Theil des Wassers aus der Lösung auskrystallisirt ist, wenn man die Temperatur abliest, zu 3.4 pCt. von der beobachteten Depression angenommen, statt, wie ich es ursprünglich gethan habe, zu 5.4 pCt. Die Methode, nach welcher die Correction bestimmt wurde, will ich später beschreiben, ihre Grösse hat, wie wir sehen werden, keinen Einfluss auf die gezogenen Schlüsse.

In Tabelle I enthalten die ersten 3 Columnen den Procentgehalt, die moleculare und die Volumzusammensetzung der Lösungen, die für die Berechnung der letztern nothwendigen specifischen Gewichte sind in Columne IV gegeben; dieselben beziehen sich auf die Temperatur von 15^0; die beobachtete corrigirte Depression ist in Columne VII enthalten.

Der mittlere experimentelle Fehler, wie er aus den Differenzen zwischen je zwei Beobachtungen bestimmt wurde, betrug 0.0006 bis 0.0005^0 [1]); da aber empfindliche Thermometer die Neigung besitzen, an gewissen Punkten beständig zu hoch oder zu niedrig zu zeigen,[2]) und da die Differenzen zwischen zwei mit derselben Lösung angestellten Beobachtungen die Fehler, welche eine Folge hiervon sind, nicht anzeigen können, so mag diese Schätzung wohl noch etwas zu niedrig sein; im vorliegenden Falle habe ich deshalb die bei weitem vorzuziehende graphische Methode, welche ich vor kurzer Zeit beschrieben habe[3]) und welche Werthe liefert, die von irgend welchen Betrachtungen ausser den wirklich erhaltenen Endresultaten unabhängig sind, zur Bestimmung des mittleren Fehlers angewandt. Um den mittleren Fehler zu erhalten, nahm ich die Differenz zwischen jedem experimentell bestimmten Punkt und der geraden Linie, welche die beiden benachbarten Punkte verbindet, und dividirte diese Differenz durch 1.5. Die Grösse dieses Divisors wurde ermittelt durch Prüfung einer Reihe von imaginären Fehlern, die mittelst Würfeln, deren Flächen mit 0, 1, 2, 3, 4 und 5 bezeichnet waren, construirt wurden. Wenn diese Fehler den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit folgten, so müsste man die Flächen mit den Zahlen 2, 6.7, 12, 17.1, 23.3 und 38.9 bezeichnen, und dann würde der erhaltene Divisor 1.225 sein; bei dem vorliegenden Beispiel aber haben die gewöhnlichen

---

[1]) loc. cit. S. 335.
[2]) Phil. Mag. 23, 411.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3332.

Wahrscheinlichkeitsgesetze keine Geltung, denn da auch speciell Fehler vorhanden sind, welche von dem Instrument herrühren, wie ich schon erwähnt habe, so würde man einen Ueberschuss an grossen Fehlern erhalten und der Divisor würde dann grösser sein als 1.225; andererseits würde der Maximalwerth, welchen dieser Divisor haben könnte, gleich 2 sein, in dem unwahrscheinlichen Fall, dass alle Fehler entweder Maxima oder gleich Null wären. Der Divisor muss daher zwischen 1.225 und 2 liegen, und wenn wir ihn zu 1.5 annehmen, so können wir nicht weit von der Wahrheit abweichen. Die vorliegenden Resultate zeigen, dass diese angenommene Grösse der Wirklichkeit wahrscheinlich sehr nahe liegt.

Der in dieser Weise festgestellte experimentelle Fehler stellt sich im vorliegenden Falle auf 0.00078°.

Betreffs meiner Methode zur Bestimmung des Fehlers einer Zeichnung muss ich auf eine Abhandlung in der Mainummer des Philosophical Magazine verweisen. Den mittleren scheinbaren Fehler der Punkte nenne ich $e_1 : e_2$ ist derjenige Fehler, welcher von der Wiedergabe der Punkte mit ausserordentlich grossen und unwahrscheinlichen Werthen herrührt, in unserem Fall aber lässt sich dieser Fehler nicht wohl abschätzen, da hier in Folge der schon erwähnten Unvollkommenheit sehr empfindlicher Thermometer die Zahl der ausserordentlich grossen Fehler eine grössere ist als gewöhnlich, ich habe daher den Fehler e_2 ganz fortgelassen: e_3 ist der Fehler, welcher sich ergiebt, wenn man die Fehler mit gleichen Vorzeichen zusammenstellt; beträgt die Anzahl der in einer solchen Gruppe vereinigten Fehler s_1, s_2 u. s. w. und ist n die Gesammtzahl der Punkte, so ist $e_3 = \frac{{s_1}^3 + {s_2}^3 + \ldots}{5n}$; ergiebt sich hieraus e_3 kleiner als eins, so setzt man dafür eins. Der Gesammtfehler der Zeichnung ist $E = e_1 \times e_2 \times e_3$, und dieser Werth sollte in einer guten Zeichnung sehr nahe derselbe sein wie der festgestellte experimentelle Fehler.

Für die Zeichnung habe ich die Differenzen zwischen den beobachteten Depressionen und Werthen direct proportional der Stärke der Lösungen benutzt (Columne XVII, Tabelle I); auf diese Weise erhält man eine Anzahl von Werthen, welche um eine horizontale Linie liegen, und man kann nicht nur eine viel offenere Scala benutzen, sondern die Fehler, welche von den Unvollkommenheiten des liniirten Papiers herrühren und diese letzteren selbst werden auf ein Minimum reducirt.

Beobachtete und berechnete Werthe.

Gerade wie der absolute Werth des beobachteten Gefrierpunktes ungewiss ist, so ist es auch der absolute Werth des berechneten Gefrierpunktes. Die Berechnungen hängen unter Anderem ab von dem

Verhältniss der Leitfähigkeit der in Frage stehenden Lösung zu derjenigen einer Lösung von unendlicher Verdünnung, und der Werth der letzteren ist oft etwas zweifelhaft. Kohlrausch's Werthe[1]) für die schwächsten Lösungen, welche er anwandte, sind, wie er hervorgehoben hat, mit einem Fehler behaftet, welcher sie werthlos macht, und eine beträchtliche Zahl derselben (etwa acht) müssen verworfen werden, während man bei dem Versuch, die von den übrigen Werthen gebildete Curve bis auf den Nullpunkt auszudehnen, gefunden hat, dass die Natur dieser Curve derartig ist, dass sie ein solches Vorgehen praktisch unmöglich macht. Der am wenigsten unbefriedigende Weg den Werth für Null zu erhalten, ist der, dass man ihn indirect aus denjenigen anderer Substanzen ableitet, unter der Annahme, dass dieselbe Differenz in der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zwischen den Wasserstoffsalzen der Schwefelsäure und der Salzsäure obwaltet wie zwischen dem Sulfat und dem Chlorid des Natriums[2]); aber selbst diese Methode ist nicht zufriedenstellend, da die Schwierigkeiten, welche uns verhindern, den Werth für die Schwefelsäure direct zu bestimmen, auch, wenngleich in verringertem Maasse, bei der Chlorwasserstoffsäure vorhanden sind. Diese Unsicherheit lässt sich aus der Thatsache ermessen, dass Kohlrausch den Werth für Schwefelsäure zu 370[3]) bestimmte, während Arrhenius 356 annimmt. Ich habe den letzteren Werth angenommen und aus dem Verhältniss der Leitfähigkeit irgend einer gegebenen Lösung zu 356 die Werthe für die Grösse der Dissociation, die in der Lösung vor sich gegangen sein soll, erhalten und hieraus die Anzahl der wirksamen Einheiten (Moleküle + Ionen), welche dieselbe enthält, berechnet unter der Annahme, dass die Schwefelsäure sich in drei Ionen aufspaltet; diese Werthe sind unter i in Columne V wiedergegeben, und durch Multiplication derselben mit $\frac{1.89}{2}$ m (wo m die Anzahl der Grammäquivalente im Liter bedeutet) erhalten wir daraus den berechneten Werth für die Depression, Columne VI.

Es existirt ohne Zweifel eine nahe Uebereinstimmung zwischen diesen Werthen und der beobachteten Depression, aber die Differenzen (Columne VIII) zeigen, dass die ersteren fast alle zu klein sind. Zieht man die Unsicherheiten des Falles in Betracht, so ist man wohl berechtigt anzunehmen, dass eine constante Fehlerquelle in den Resultaten zur Wirkung gelangt. Die Zahlen in Columne IX stellen die Differenzen dar, die wir erhalten unter der Annahme, dass ein der Depression proportionaler Fehler existirt, diejenigen in Columne X

---

[1]) Wiedemann's Annalen 26, 196 und 202.
[2]) Phil. Mag. 32, 359.
[3]) loc. cit. S. 204.

repräsentiren die Differenzen, die entstehen, wenn der angenommene Fehler der Concentration proportional ist. Die Uebereinstimmung ist hier natürlich viel besser wie vorher, aber man kann sie keineswegs als eine innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegende Uebereinstimmung bezeichnen. Die mittlere Differenz e_I beträgt in den beiden Fällen über das Vierfache und über das Doppelte vom experimentellen Fehler, und die Anordnung der gleichen Zeichen in Gruppen ist eine sehr schlechte und zeigt, dass die Linie, welche die berechneten Werthe darstellt, diejenige der beobachteten Werthe mehrmals schneidet, indem der Gesammtfehler einer nach den berechneten Werthen hergestellten Zeichnung 33 bezw. 15.6 mal so gross ist als der experimentelle Fehler. Selbst wenn wir nur die Resultate bis zu einer Depression von 0.4° in Betracht ziehen, so ist der Fehler zwischen den berechneten und beobachteten Werthen noch 9 und 6 mal so gross als er sein sollte.[1]) Es ist also ersichtlich, dass die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen weit davon entfernt ist, innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen genau zu sein, und dass sie sicherlich nicht hinreichend genau ist, die Existenz von Krümmungswechseln selbst in dem kleinen Stück (0.4° oder 0.5 pCt. der Totaldepression, welche sich auf 75° erstreckt), innerhalb dessen eine annähernde Uebereinstimmung herrscht, zu widerlegen.

Ich will bemerken, dass eine genauere Erforschung der Leitfähigkeiten auch bei diesen wahrscheinlich Unregelmässigkeiten zu Tage fördern würde; selbst die beschränkte Anzahl von Werthen, welche wir gegenwärtig kennen, weisen stark auf einen Wechsel bei 0.8 pCt. hin, also genau der Punkt, wo nach meinen Gefrierpunktsresultaten sich ein Knick befindet; doch lege ich auf diese Uebereinstimmung keinen grossen Werth, da die von Kohlrausch im Jahre 1875[2]) angegebenen Werthe in dieser Region nicht sehr gut übereinstimmen mit denjenigen, welche hier benutzt sind und welche er im Jahre 1885 mitgetheilt hat.

Prüfung der Resultate für Krümmungswechsel.

In einer früheren Mittheilung[3]) habe ich dargethan, dass eine Prüfung einer Reihe von Resultaten durch Anwendung eines bieg-

---

[1]) Die genauen Werthe für Columne IX sind: Summe $= +0.0222$ und -0.0294, $e_I = 0.00147$, $e_3 = 4.7$, $E = 0.0691$, Rel. Fehler $= 8.8$; für Columne X: Summe $= +0.0357$ und -0.0113, $e_I = 0.01137$, $e_3 = 3.3$, $E = 0.0044$, Rel. Fehler $= 5.7$.

[2]) Ann. Phys. Chem. 154, 215.

[3]) Diese Berichte XXIV, 3335.

samen Drahtes genau zu denselben Schlüssen sowohl betreffs der Existenz als auch betreffs der Lage irgend welcher Krümmungswechsel führt, wie eine Prüfung derselben durch mathematische Ableitung von Parabeln aus den experimentellen Resultaten zeigt, und die fast vollkommene Uebereinstimmung dieser beiden Methoden der Prüfung wird meiner Ansicht nach über allen Zweifel erhoben durch zahlreiche Beispiele ähnlicher Art, welche in Kurzem im Philosophical Magazine veröffentlicht werden sollen. Die gegenwärtigen Resultate habe ich durch die viel kürzere und bequemere graphische Methode geprüft.

Die Lage der Krümmungswechsel, welche ich ursprünglich als aus dieser Reihe von Resultaten sich ergebend annahm, war bei 0.07, 0.35 und 1.05 pCt., wobei ich jedoch hervorhob, dass die Reihe sich nicht weit genug erstreckte, um eine zufriedenstellende Genauigkeit bei dem letzterwähnten Wechsel zu ermöglichen.[1]) Die Methode der Zeichnung, welche ich seit kurzem anwende, macht die Bestimmung dieses Wechsels etwas bestimmter, und seine Lage scheint nun vielmehr bei 0.8 pCt. statt bei 1.05 pCt. zu sein. Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die andere Reihe von Resultaten, welche, obgleich weniger genau, auch auf stärkere Lösungen ausgedehnt worden war, 0.94 pCt. als die wahrscheinlichste Lage dieses Wechsels ergab.

Wenn man mit Hülfe eines biegsamen Drahts die ganze Linie in vier Abtheilungen aufzeichnet, welche bei 0.07, 0.35 und 0.8 pCt. zusammentreffen, so findet man, dass sowohl der mittlere Fehler der Punkte als auch der Gesammtfehler der Zeichnung fast genau und viel besser als man je hätte erwarten sollen, mit dem experimentellen Fehler übereinstimmt (Columne XII, wo die Lage der Knicke durch die horizontalen Linien bezeichnet ist); der Werth für E stellt sich auf 0.00081° statt auf 0.00078°, das Verhältniss zwischen den beiden Fehlern ist also 1.04 : 1. Auf der andern Seite giebt die beste Zeichnung, welche man mit dem Draht ausführen kann und welche die ganze Linie als eine einzige Curve darstellt, einen Gesammtfehler, der 6.3 mal so gross ist wie der experimentelle Fehler (Columne XI), indem die Anordnung der Zeichen (e_3) noch mehr als der mittlere Fehler der Punkte (e_r) es ersichtlich macht, dass eine solche Zeichnung nicht als eine correcte Darstellung der Resultate betrachtet werden kann.[2]) Auch mag hervorgehoben werden, dass zur Herstellung einer einzigen Curve, welche den Resultaten auch nur in dem angeführten Maasse Rechnung trägt, der Draht in einer Weise ge-

---

[1]) Chem. Soc. Trans. 1890, 344.

[2]) Es sei daran erinnert, dass jede Zeichnung, welche sich bis zum Nullpunkt fortsetzt, genau mit diesem Punkt zusammenfallen muss.

zogen und gedreht werden muss, welche deutlich zeigt, dass die erhaltene Curve von viel complicirterer Art sein muss als die einfachen Curven, welche bei der Viercurvenzeichnung zur Anwendung kommen. Die Zahlen in Columne XIII zeigen die Resultate, welche man erhält, wenn man den ersten Knick zu verwischen versucht, die in Columne XIV enthalten die Resultate, welche man bei dem Versuch, die beiden ersten Krümmungswechsel zu verwischen, erhält, indem man an Stelle von zwei resp. drei Curven nur eine verwendet. Man ersieht hieraus, dass diese Versuche erfolglos sind, denn die relativen Fehler der Zeichnungen betragen 4.1 bezw. 2.5 mal so viel als sie sollten. Die Ergebnisse der Versuche zur Ueberbrückung des letzten Knicks sowie der beiden letzten Knicke sind in Columne XV und XVI gegeben; auch diese Versuche sind, wie man sieht, ohne Erfolg, da die Gesammtfehler solcher Zeichnungen 4 bezw. 5 mal grösser sind, als sie sein sollten. Auch muss daran erinnert werden, dass die Fehler aller dieser schlechten Zeichnungen kleiner erscheinen als sie eigentlich sollten, da der Fehler e_2 ausgelassen ist; wenn ich nach meiner Erfahrung in andern einigermaassen ähnlichen Fällen urtheile, so möchte ich annehmen, dass der Werth des Fehlers e_2 hier wahrscheinlich etwa halb so gross sein wird als der Fehler e_3.

Die graphische Prüfung dieser Resultate zeigt mithin, dass keine Zeichnung, welche auch nur einen von den drei Krümmungswechseln, deren Existenz ich von Anfang an angenommen habe, vernachlässigt, als eine treue Wiedergabe der Versuche betrachtet werden kann, weil sie nicht mit dem bekannten Werth des experimentellen Fehlers im Einklang steht, während meine ursprüngliche Zeichnung, welche die Existenz dieser drei besonderen Krümmungswechsel darstellte, genau mit diesem Fehler harmonirt; diese Zeichnung muss daher als eine wahre Darstellung der Resultate angenommen werden, so lange nicht sehr gewichtige Gründe für das Gegentheil zu Tage gefördert werden. Der einzige Grund, der bis jetzt gegen eine derartige Wiedergabe vorgebracht worden ist, ist der, dass die einheitliche Curve, welche die Werthe für die berechneten Gefrierpunkte darstellt, innerhalb des experimentellen Fehlers mit den Resultaten übereinstimmt; bei der Prüfung aber hat sich herausgestellt, dass dies sicherlich nicht der Fall ist, selbst wenn man allen möglichen constanten Fehlern Rechnung trägt. Wir können daher diesen Einwurf durchaus nicht mehr gelten lassen.

Die Prüfung verschiedener anderer Fälle behalte ich mir für spätere Mittheilungen vor.

Tabelle I. Depression des Gefrierpunkts

Mittlerer experimenteller

$H_2SO_4 = 97.82$

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Schwefelsäure pCt.	Molekül auf 100 H_2O	Halbmolekül im Liter m	Specifisches Gewicht	i	Depression berechnet	Depression gefunden d	Differenz	Differenz — 0.03 d
0.0050	0.0009	0.0010	1.0000	2.9130	0.0028	0.0041	+0.0013	+0.0012
0.0100	0.0018	0.0020	1.0001	2.8304	0.0055	0.0042	—0.0013	—0.0014
0.0149	0.0027	0.0030	1.0001	2.7792	0.0080	0.0089	+0.0009	+0.0006
0.0198	0.0036	0.0040	1.0002	2.7416	0.0105	0.0118	+0.0013	+0.0009
0.0249	0.0046	0.0051	1.0002	2.7118	0.0130	0.0123	—0.0007	—0.0011
0.0298	0.0055	0.0061	1.0002	2.6838	0.0154	0.0170	+0.0016	+0.0011
0.0401	0.0074	0.0082	1.0003	2.6366	0.0204	0.0220	+0.0016	+0.0009
0.0504	0.0093	0.0103	1.0004	2.6012	0.0253	0.0271	+0.0018	+0.0010
0.0599	0.0110	0.0122	1.0005	2.5720	0.0297	0.0315	+0.0018	+0.0009
0.0696	0.0128	0.0142	1.0005	2.5484	0.0342	0.0381	+0.0039	+0.0028
0.0799	0.0147	0.0163	1.0006	2.5242	0.0389	0.0400	+0.0011	+0.0001
0.0897	0.0165	0.0183	1.0007	2.5046	0.0433	0.0469	+0.0036	+0.0022
0.0996	0.0183	0.0203	1.0008	2.4838	0.0477	0.0479	+0.0002	—0.0012
0.1200	0.0221	0.0245	1.0009	2.4506	0.0567	0.0611	+0.0044	+0.0026
0.1401	0.0258	0.0286	1.0010	2.4224	0.0654	0.0676	+0.0022	+0.0003
0.1591	0.0293	0.0325	1.0012	2.3984	0.0736	0.0745	+0.0009	—0.0013
0.1791	0.0329	0.0366	1.0013	2.3752	0.0821	0.0830	+0.0009	—0.0016
0.2004	0.0369	0.0409	1.0015	2.3522	0.0909	0.0921	+0.0012	—0.0016
0.2415	0.0443	0.0493	1.0017	2.3180	0.1080	0.1095	+0.0015	—0.0018
0.2798	0.0515	0.0572	1.0020	2.2882	0.1236	0.1268	+0.0032	—0.0006
0.3225	0.0594	0.0659	1.0023	2.2602	0.1407	0.1451	+0.0044	0
0.3562	0.0656	0.0728	1.0025	2.2400	0.1541	0.1578	+0.0037	—0.0011
0.4002	0.0738	0.0818	1.0028	2.2146	0.1712	0.1747	+0.0035	—0.0017
0.4508	0.0831	0.0922	1.0032	2.1894	0.1907	0.1955	+0.0048	—0.0011
0.4984	0.0920	0.1020	1.0035	2.1648	0.2086	0.2147	+0.0061	—0.0003
0.5470	0.1010	0.1119	1.0038	2.1478	0.2272	0.2325	+0.0044	—0.0026
0.5979	0.1104	0.1224	1.0042	2.1292	0.2463	0.2529	+0.0064	—0.0012
0.6476	0.1197	0.1326	1.0045	2.1106	0.2645	0.2732	+0.0087	+0.0005
0.6944	0.1284	0.1422	1.0048	2.0960	0.2817	0.2925	+0.0108	+0.0020
0.7474	0.1383	0.1531	1.0052	2.0804	0.3011	0.3123	+0.0112	+0.0018
0.7912	0.1474	0.1622	1.0055	2.0680	0.3169	0.3302	+0.0133	+0.0034
0.8458	0.1571	0.1740	1.0059	2.0680	0.3400	0.3486	+0.0086	—0.0021
0.8929	0.1654	0.1831	1.0062	2.0680	0.3579	0.3660	+0.0081	—0.0029
0.9467	0.1755	0.1942	1.0066	2.0680	0.3796	0.3877	+0.0081	—0.0035
1.0006	0.1866	0.2054	1.0069	2.0680	0.4013	0.4113	+0.0100	—0.0023
1.1063	0.2054	0.2279	1.0076	2.0678	0.4454	0.4504	+0.0050	—0.0085
1.1963	0.2223	0.2466	1.0082	2.0676	0.4818	0.4848	+0.0030	—0.0115
1.3943	0.2596	0.2880	1.0095	2.0674	0.5626	0.5612	—0.0010	—0.0178
1.5962	0.2978	0.3289	1.0109	2.0670	0.6426	0.6408	—0.0016	—0.0208
1.7957	0.3357	0.3716	1.0122	2.0664	0.7257	0.7186	—0.0071	—0.0287
						Summe	+0.1535	+0.0222
							—0.0117	—0.0810
						$e_1 =$	0.00413	0.00347
						$e_3 =$	164	7.4
						E =	0.6772	0.0257
						Relat. Fehler =	870	33

des Wassers durch Schwefelsäure.

Fehler = 0.00078°.

H_2O = 17.96.

X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.
	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch:						
Differenz — 0.05 m	Eine Curve	Vier Curven	Eine Curve bis 0.35 pCt.	Eine Curve bis 0.8 pCt.	Eine Curve von 0.35 bis 1.8 pCt.	Eine Curve von 0.07 bis 1.8 pCt.	Depression — 0.4 pCt.
+0.0012	+0.0012	+0.0008	+0.0016	+0.0014	—	—	0.0021
−0.0014	−0.0014	−0.0020	−0.0014	−0.0016	—	—	0.0002
+0.0007	+0.0006	−0.0001	+0.0009	+0.0008	—	—	0.0029
+0.0011	+0.0010	+0.0003	+0.0012	+0.0010	—	—	0.0039
−0.0010	−0.0016	−0.0022	−0.0012	−0.0014	—	—	0.0023
+0.0013	+0.0008	0	+0.0011	+0.0009	—	—	0.0051
+0.0012	+0.0007	−0.0002	+0.0011	+0.0010	—	—	0.0060
+0.0013	+0.0006	−0.0003	+0.0010	+0.0009	—	—	0.0069
+0.0012	+0.0004	−0.0007	+0.0009	+0.0007	—	—	0.0075
+0.0032	+0.0021	+ 0.0013	+0.0026	+0.0024	—	+0.0030	0.0103
+0.0003	+0.0007	−0.0007	−0.0003	−0.0003	—	+0.0004	0.0080
+0.0027	+0.0018	+0.0021	+0.0022	+0.0020	—	+0.0035	0.0110
−0.0008	−0.0019	−0.0013	−0.0019	−0.0017	—	−0.0006	0.0081
+0.0032	+0.0022	+0.0032	+0.0022	+0.0022	—	+0.0038	0.0131
+0.0008	−0.0001	+0.0012	−0.0001	−0.0001	—	+0.0017	0.0116
−0.0005	−0.0018	−0.0001	−0.0018	−0.0017	—	+0.0001	0.0109
−0.0009	−0.0016	0	−0.0016	−0.0016	—	+0.0001	0.0114
−0.0008	−0.0016	−0.0001	−0.0019	−0.0017	—	0	0.0119
−0.0010	−0.0013	−0.0002	−0.0016	−0.0015	—	−0.0001	0.0129
+0.0003	+0.0007	+0.0009	0	+0.0001	—	+0.0012	0.0149
+0.0011	+0.0020	+ 0.0008	+0.0009	+0.0012	—	+0.0018	0.0161
+0.0001	+0.0007	−0.0001	—	0	−0.0005	0	0.0152
−0.0002	+0.0001	−0.0006	—	−0.0007	−0.0012	−0.0012	0.0146
+0.0002	+0.0010	+0.0002	—	+0.0002	−0.0002	−0.0010	0.0152
+0.0010	+0.0016	+0.0007	—	+0.0007	+0.0006	−0.0008	0.0153
−0.0012	0	−0.0010	—	−0.0010	−0.0010	−0.0022	0.0137
+0.0003	+0.0006	−0.0006	—	−0.0006	−0.0005	−0.0018	0.0137
+0.0021	+0.0014	+0.0005	—	+0.0005	+0.0010	−0.0009	0.0142
+0.0037	+0.0022	+0.0010	—	+0.0012	+0.0017	+0.0002	0.0147
+0.0035	+0.0015	−0.0003	—	−0.0003	+0.0009	−0.0009	0.0133
+0.0052	+0.0022	+ 0.0005	—	+0.0007	+0.0022	+0.0007	0.0137
−0.0001	−0.0018	−0.0019	—	—	−0.0018	−0.0030	0.0092
−0.0011	−0.0018	−0.0016	—	—	−0.0013	−0.0024	0.0088
−0.0016	−0.0012	−0.0010	—	—	−0.0004	−0.0014	0.0090
−0.0003	+0.0018	+0.0022	—	—	+0.0025	+0.0020	0.0111
−0.0064	0	+0.0007	—	—	+0.0013	+0.0010	0.0079
−0.0093	−0.0006	+0.0003	—	—	+0.0011	+0.0010	0.0063
−0.0134	−0.0017	−0.0006	—	—	+0.0004	+0.0012	0.0035
−0.0148	0	0	—	—	+0.0009	+0.0008	0.0023
−0.0115	−0.0002	−0.0003	—	—	−0.0019	−0.0044	0.0003
+0.0357	−0.0186	−0.0159	−0.0118	−0.0142	−0.0088	−0.0207	
−0.0367	+0.0279	+0.0167	+0.0157	+0.0179	+0.0126	+0.0225	
+0.00181	0.00116	0.00081	0.00131	0.00104	0.00113	0.00139	
6.7	4.26	1	2.46	1.87	2.64	3.00	
0.01213	0.00494	0.00081	0.00322	0.00194	0.00298	0.00417	
15.6	6.3	1.04	4.1	2.5	3.8	5.3	

164. J. Norman Collie: Ueber die Constitution des Terpentins und des Camphers.

(Eingegangen am 3. März.)

Die Frage nach der Constitution der Terpene und der mit ihnen verwandten Verbindungen befindet sich, obgleich die Aufmerksamkeit der Chemiker sich vielfach darauf gerichtet hat, doch immer noch in einem sehr wenig zufriedenstellenden Zustande. Die verschiedenen vorgeschlagenen Formeln sind alle noch nicht über die Kritik erhaben, da sie oft nicht im Stande sind, alle bekannten Reactionen, Zersetzungen, optische und andere Eigenschaften der verschiedenen Glieder dieser bemerkenswerthen Gruppe von Verbindungen zu erklären. Es rührt nicht von einem Mangel an Kenntnissen über die Terpene her, dass die Ermittelung der Constitutionsformeln dieser Gruppe bis auf die Gegenwart noch so weit hinter derjenigen bei andern natürlich vorkommenden Substanzen wie den Zuckern und den einfacher zusammengesetzten Alkaloïden zurücksteht; sondern die Ursache liegt vielmehr in ihrem wechselnden Charakter. Einer Reihe von Reagentien gegenüber verhalten sie sich wie Olefine, während durch andere mit mehr oder weniger grosser Leichtigkeit Cymol und andere wohldefinirte Benzolabkömmlinge gebildet werden.

Ferner vereinigen sich die natürlich vorkommenden Varietäten mit Chlorwasserstoffsäure, entzieht man ihnen aber diese Säure wiederum durch geeignete Agentien, so werden andere Terpene von derselben empirischen Formel gebildet, welche von den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen verschieden sind.

Es scheint nur ein geringer Zweifel darüber zu bestehen, dass sie einen Kern von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, in der That würde es fast unmöglich sein, eine Formel für diese Körper aufzustellen, welche nicht einen geschlossenen Ring enthielte, auch sind sie ohne Zweifel dem Cymol sehr nahe verwandt; und dennoch ist dieser sechsatomige Kohlenstoffkern wahrscheinlich weder ein Benzolring noch einer von den gewöhnlichen hydrirten Benzolkernen. Andererseits aber ist es richtig, dass einige von den Hydrirungsproducten der Benzolkohlenwasserstoffe in ihren Eigenschaften mit den Terpenen eine gewisse Aehnlichkeit haben; so bildet zum Beispiel Hexahydrotoluol bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Benzoësäure, sondern es wird vollständig zu Säuren der Paraffinreihe oxydirt. In der Naphtalinreihe ferner ist das Octohydronaphtalin ein Oel, welches nach Terpentin riecht, leicht Sauerstoff aus der Luft absorbirt und bei der Oxydation Kohlendioxyd und Essigsäure liefert. Tilden[1]) hat gezeigt, dass gewöhnliches Terpentin und Hesperidin

[1]) Chem. Soc. Trans. 1888, S. 880.

(aus Orangenöl) bei der Oxydation mit Salpetersäure fast ein Procent Paratoluylsäure liefern, andererseits aber giebt Dipenten bei der gleichen Behandlung 27.6 Procent dieser Säure. Wir ersehen hieraus, dass die Beziehung zu den Benzolverbindungen eine nahe sein muss, denn Salpetersäure wirkt nur selten als Condensationsmittel. Neben ihrer Beziehung zum Cymol aber verhalten sich die Terpene zweifellos in vielen Beziehungen so, als ob sie Olefine wären. Dieser Punkt ist von Tilden klar hervorgehoben worden. Sie polymerisiren sich leicht durch Hitze oder durch Behandlung mit Schwefelsäure; dieses Verhalten ist genau das gleiche wie es Isobutylen und Amylen zeigen.

Sie verbinden sich sogleich mit Halogene unter Bildung von Additionsproducten, und in der gleichen Weise mit Wasserstoffsäuren, Wasser, unterchloriger Säure u. s. w., lauter Eigenschaften, welche in der Klasse der Benzolkohlenwasserstoffe keine Analogie haben.

Im letzten Jahre sind mehrere sehr wichtige Abhandlungen veröffentlicht worden, welche die Terpene zum Gegenstand haben. Wallach hat nicht nur eine grosse Zahl neuer Verbindungen beschrieben, sondern er hat auch in einer Arbeit[1]) eine ausführliche Uebersicht aller wichtigsten Thatsachen gegeben, welche in dieser Gruppe bis auf die heutige Zeit gewonnen worden sind. Widman[2]) hat endgültig gezeigt, dass das gewöhnliche Cymol nicht als *p*-Propylmethylbenzol anzusehen sei, sondern dass es in Wahrheit *p*-Isopropylmethylbenzol ist. Dies ist von grosser Wichtigkeit, weil dadurch die Formeln aller Terpene berührt werden, welche sich in Cymol überführen lassen.

Die Arbeiten von Marsh[3]) und von Brühl[4]) über die Camphederivate haben unsere Kenntnisse über diese interessante Gruppe gleichfalls erweitert. Trotzdem aber bleibt noch mancher Zweifel in Betreff der Richtigkeit der verschiedenen Formeln bestehen, welche von Zeit zu Zeit vorgeschlagen worden sind, um den Eigenschaften und Reactionen der Terpene Rechnung zu tragen.

Tilden hat die Wallach'sche Classification kritisirt, und neuerdings hat Marsh[5]) mehrere Einwürfe gegen die von Wallach vorgeschlagenen Formeln vorgebracht. Aus der Masse des Materials, welches gesammelt worden ist, lassen sich sicherlich einige Formeln auswählen, welche zum Mindesten mehr mit den bekannten Eigen-

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1525.
[2]) Diese Berichte XXIV, 439.
[3]) Chem. Soc. Trans. 1891, S. 648, 725, 966.
[4]) Diese Berichte XXIV, 3373.
[5]) Chem. Soc. Trans. 1890. S. 961.

schaften der Terpene in Einklang stehen, als es die gegenwärtigen im Stande zu sein scheinen. Meines Erachtens ist das beim Pinen möglich und es giebt hier Formeln, welche den meisten dieser Erfordernisse genügen.

Unter den Terpenen nimmt das Camphen offenbar eine Sonderstellung ein, einerseits verwandt mit den Terpenen und andererseits mit der Gruppe, welche den Campher und die vom Campher durch Oxydation sich ableitenden Säuren enthält. Um aber auf das Pinen zurückzukommen, so fragen wir, was kann aus seinen Reactionen und Eigenschaften gefolgert werden?

1. Pinen ist eine Verbindung, welche sich theilweise wie ein Olefin verhält und auch so als ob sie einen sechsgliedrigen Kohlenstoffring enthielte, einen Ring, welcher jedoch nicht die Eigenschaften eines wirklichen Benzols besitzt.

2. Mit diesem Ringe verbunden ist wahrscheinlich eine Isopropyl- oder Propylengruppe und eine Methylgruppe, welche zu einander in der Parabeziehung stehen.

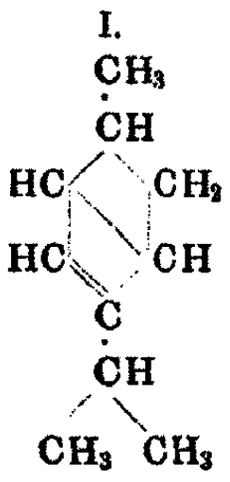
3. Nach seinen optischen Eigenschaften scheint dieser Kohlenwasserstoff nur eine Aethylenbindung zu besitzen.

4. Er enthält ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome.

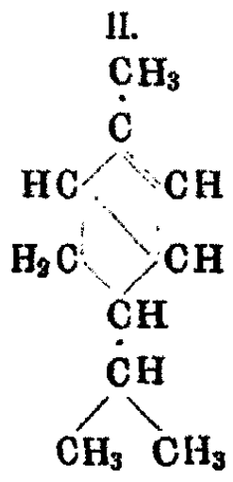
5. Er verbindet sich leicht mit den Halogenen, Wasserstoffsäuren, Wasser u. s. w., Eigenschaften, welche sich bei den Olefinen vorfinden und nicht bei den Derivaten des Benzols.

Aus den angeführten Eigenschaften lassen sich wenigstens vier verschiedene Formeln ableiten:

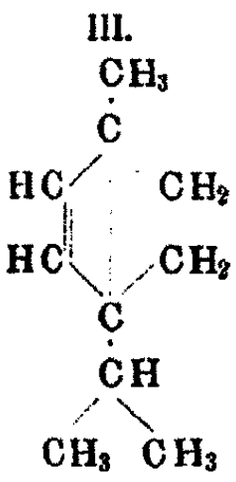
I.



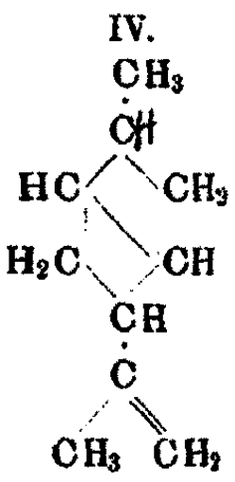
II.



III.



IV.

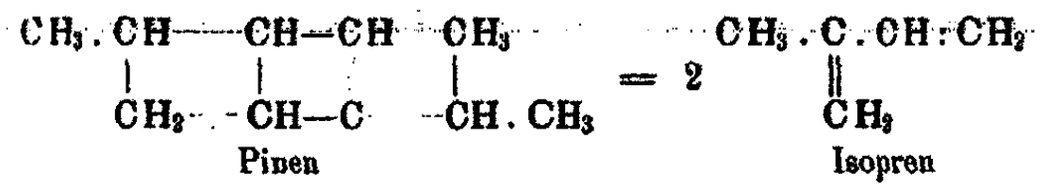


Bis jetzt scheinen nicht viele Beweise zu Gunsten einer der obigen Formeln im Speciellen vorhanden zu sein. Wallach hat No. II als diejenige gewählt, welche die Reactionen des Pinens am besten erkläre, doch vermag sie, wie Marsh hervorgehoben hat, die Umwandlung in Camphen keineswegs in zufriedenstellender Weise aufzuklären.

Da das kürzlich entdeckte Terpen, das Fenchen, bei der Oxydation Dimethylmalonsäure liefert, so muss es ein Kohlenstoffatom enthalten, welches an vier andere Kohlenstoffatome gebunden ist, und No. III. ist die einzige Formel, bei der das der Fall ist.

Von den zwei übrigen Formeln erscheint No. I. als die wahrscheinlichste; dieselbe erklärt, wie ich zeigen werde, nicht nur die meisten Reactionen des Pinens, sondern auch die des Camphens, des Camphers und der Camphersäuren.

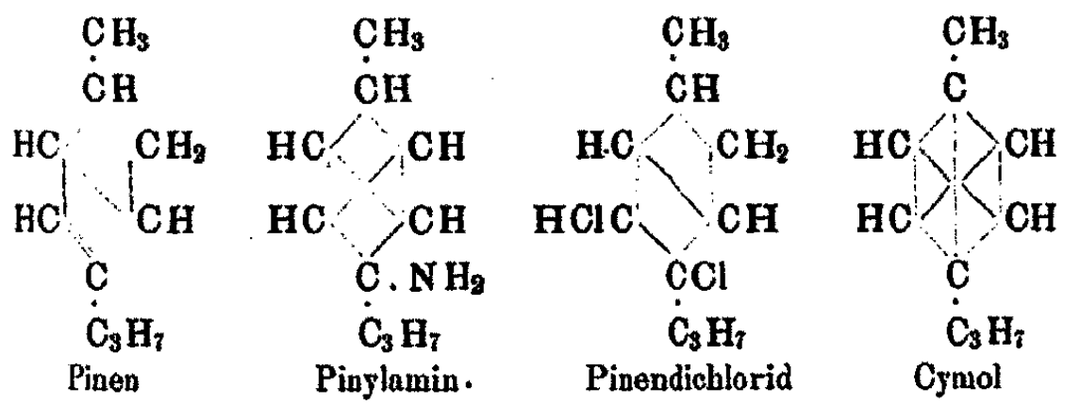
Wenn Terpentin durch eine rothglühende Röhre geleitet wird, so zersetzt es sich in den Kohlenwasserstoff Isopren.



Pinen — Isopren

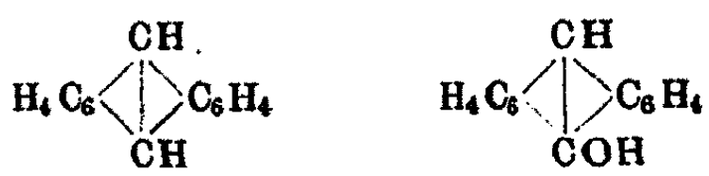
Wenn dem Pinen die obige Formel zukommt, so ist dasselbe nicht ein Benzolderivat, sondern eine Ditetramethylenverbindung. Es ist theilweise ein Olefin, enthält aber doch einen Kern aus sechs Kohlenstoffatomen.

Pinen giebt mit Nitrosylchlorid ein Additionsproduct, welches bei der Reduction Pinylamin liefert. Das Hydrochlorat dieser Verbindung spaltet sich beim Erhitzen glatt in Cymol und Ammoniumchlorid. Die Wirkung der Hitze auf das Dichlorid des Pinens ist genau die gleiche; es bildet sich dabei Cymol und Chlorwasserstoffsäure:



Pinen — Pinylamin — Pinendichlorid — Cymol

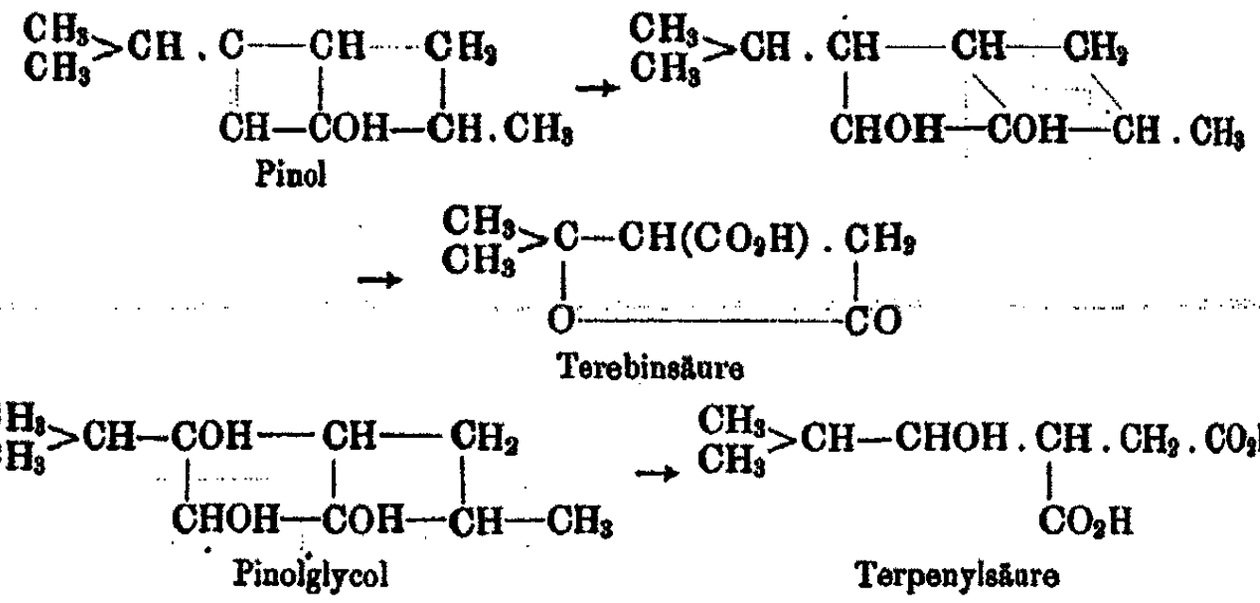
Pinen absorbirt Sauerstoff aus der Luft, und kürzlich hat Wallach ein Oxydationsproduct der Formel $C_{10}H_{16}O$, das Pinol, dargestellt. Die Bildung des Pinols scheint analog der Bildung des Anthranols aus Anthracen:



Anthracen — Anthranol

Die Annahme der Anwesenheit einer Parabindung im Pinen wird ausserdem gestützt durch die Thatsache, dass bei der Oxydation des Terpentins Dimethylfumarsäure gebildet wird.

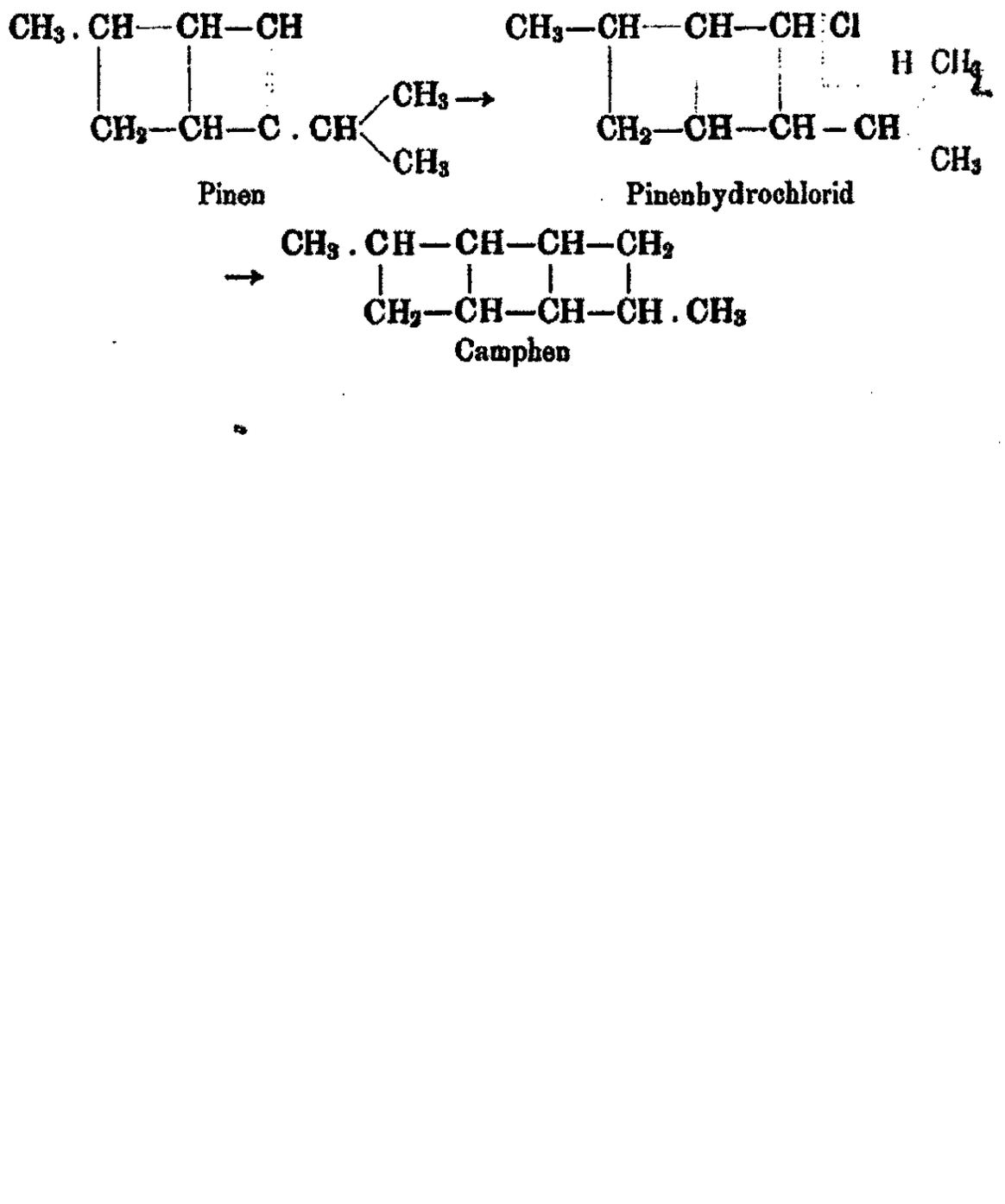
Die weitere Oxydation des Pinols zur Terebinsäure und des Pinolglycols zur Terpenylsäure lässt sich gleichfalls erklären:



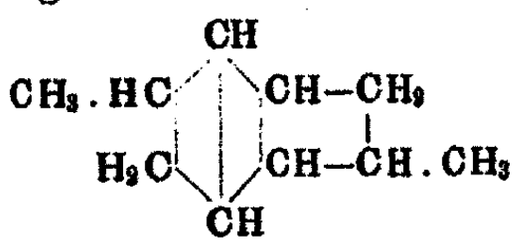
Die Umwandlung des Pinens in Terpinhydrat und Terpineol und durch diese Verbindungen in Dipenten, Terpinen und Terpinolen erklärt sich ebenso gut durch die Formel, welche ich für das Pinen vorgeschlagen habe, als durch die von Wallach angenommene; wenn wir nun aber zu der Umwandlung des Pinens in Camphen und Campher übergehen, so ist der Grund für die Annahme, dass die Doppelbindung im Pinen der Isopropylgruppe zunächst stehen muss, sogleich ersichtlich.

Camphen enthält keine Aethylenbindung; es bildet zwar eine lose Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, diese Verbindung aber zersetzt sich wieder beim Kochen mit Wasser. Es ist das einzige Terpen, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, und unterscheidet sich von allen anderen Terpenen mit Ausnahme des Fenchens dadurch, dass es den Ausgangspunkt einer Reihe von Oxydationsproducten bildet.

Pinen lässt sich leicht in Camphen überführen durch blosse Anlagerung und Wiederabspaltung der Elemente der Chlorwasserstoffsäure:



oder in Ringformeln geschrieben



Diese Formel stimmt mit den Eigenschaften des Camphens gut überein; sie ist gesättigt, dennoch kann sie mit Chlorwasserstoffsäure reagiren, indem eine der Parabindungen gesprengt wird. Auch haben wir hier die Einführung eines Kohlenstoffkerns, in dem sich Kohlenstoffatome in den Stellungen 1, 3, 4 befinden, und dies ist von besonderer Wichtigkeit, da es viele von den Reactionen des Camphers erklären hilft.

Bevor ich die Formeln anführe, welche die Umwandlung des Camphens in Campher erklären, wird es gut sein, einen Rückblick auf die Eigenschaften des Camphers selbst zu werfen.

1. Der Campher ist eine gesättigte Verbindung, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom sowie die Gruppirung $-CH_2.CO-$ enthält.

2. Mit Jod bildet er Aethylxylol, Tetramethylbenzol (1, 3, 4, 5), Carvacrol, $C_6H_3.CH_3.OH.C_3H_7$ (1, 2, 4), und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$.

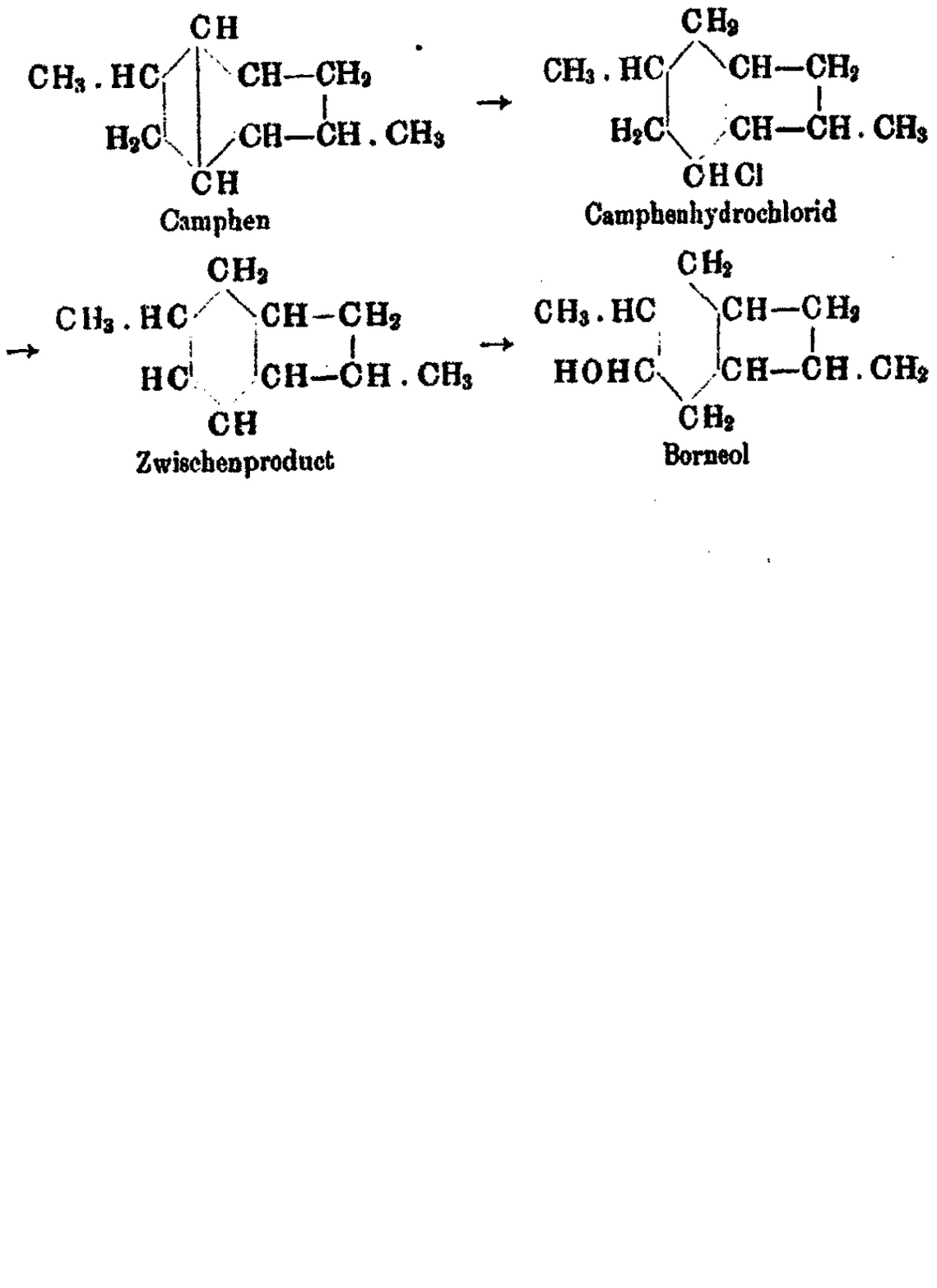
3. Mit Phosphorsäureanhydrid liefert er Cymol, eine Spur von *m*-Cymol und Tetramethylbenzol.

4. Mit Zinkchlorid werden Benzol, Toluol, *m*-Xylol, Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 4), möglicherweise auch *o*-Kresol, $C_6H_4.CH_3.OH$ (1, 2) erhalten.

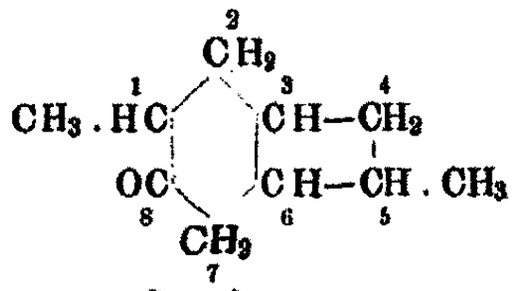
5. Mit Zinkstaub resultiren Toluol, *p*-Xylol, Pseudocumol und Cymol.

6. Bei der Oxydation liefert er Camphersäure und andere Säuren.

7. Campher lässt sich aus Camphen darstellen durch Erhitzen von Camphenhydrochlorid mit Natriumacetat und Essigsäure über 200°. Bei diesem Process bildet sich das Acetat des Borneols, welches nach der Verseifung und Oxydation Campher liefert.



und die letzte Verbindung giebt bei der Oxydation Campher.



Campher.

Wir können nun sehen, wie die meisten der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe gebildet werden können.

Eine Aufspaltung zwischen 3—4 giebt *p*-Cymol.

Eine Aufspaltung zwischen 5—6 giebt *m*-Cymol.

Eine Aufspaltung zwischen 4—5 giebt Dimethyläthylbenzol.

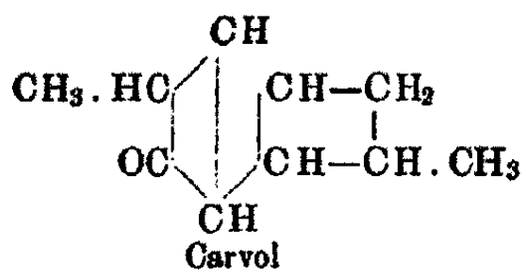
Eine Aufspaltung zwischen 3—4 und Elimination von Wasserstoff giebt Carvacrol.

Eine Aufspaltung zwischen 3—4 und 5—6 und Verlust von Wasserstoff giebt *o*-Cresol u. s. w.

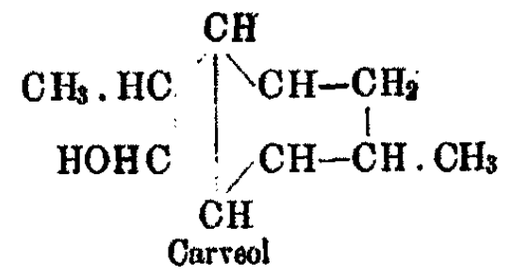
Es giebt noch einen andern Punkt in Beziehung auf den Campher, den man meiner Meinung nach nicht hervorgehoben hat, das ist die Aehnlichkeit im Geruch u. s. w. des Camphers und solcher Substanzen, wie Thymol, Carvacrol und Körpern dieser Klasse, bei denen ohne Zweifel die CO- oder COH-Gruppe im Benzolring einer Methyl- oder Isopropylgruppe benachbart ist.

In naher Beziehung zum Campher stehen Carvol und Menthon:

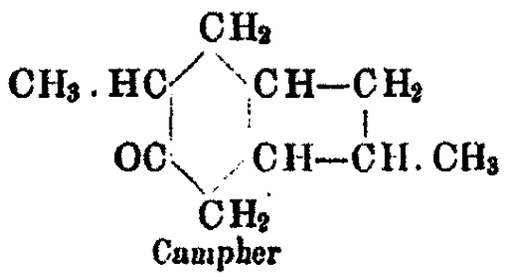
Carvol, $C_{10}H_{14}O$.	Carveol, $C_{10}H_{15}OH$.
Campher, $C_{10}H_{16}O$.	Borneol, $C_{10}H_{17}OH$.
Menthon, $C_{10}H_{18}O$.	Menthol, $C_{10}H_{19}OH$.



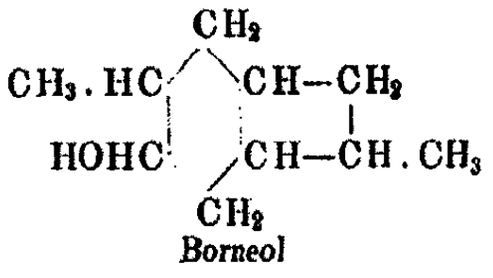
Carvol



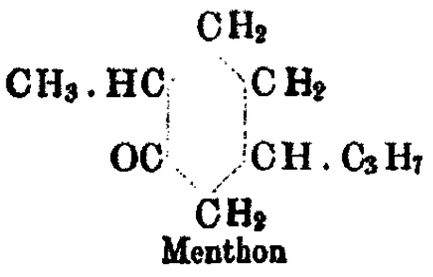
Carveol



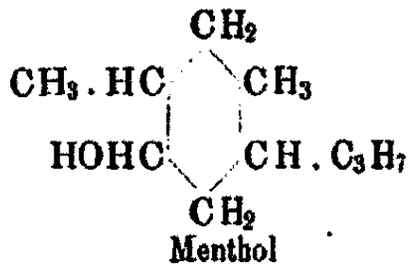
Campher



Borneol

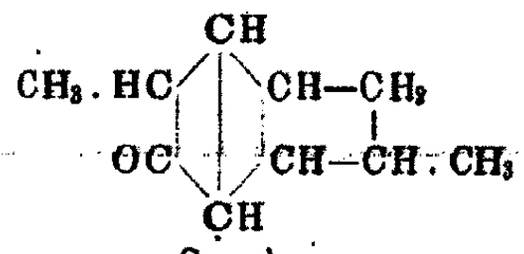


Menthon

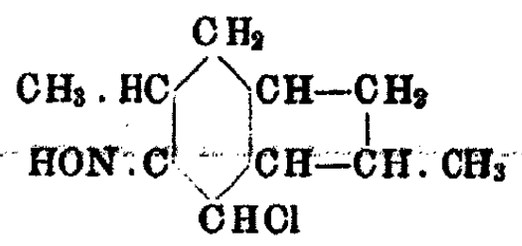


Menthol

Neuerdings haben Goldschmidt und Zürrer[1]) auf die Beziehung zwischen Limonen und Carvol hingewiesen. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Carvol erhielten sie ein Monoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, vom Schmelzpunkt 71°, welches mit Chlorwasserstoffsäure eine Substanz, $C_{10}H_{16}NOCl$, vom Schmelzpunkt 132.5° liefert. Diese letztere Substanz scheint identisch zu sein mit einer Verbindung, welche Tilden aus Limonen bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid erhalten hat:

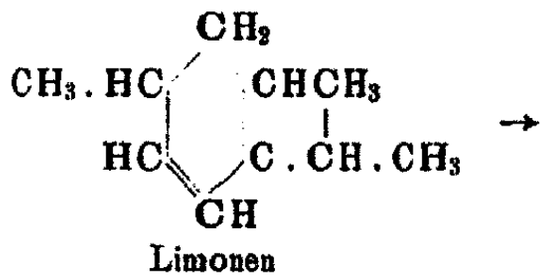


Carvol

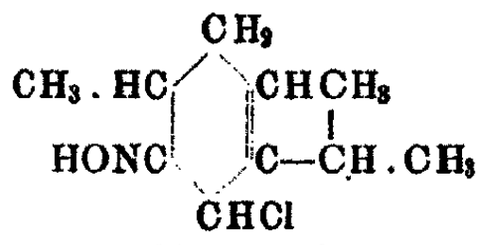


Verbindung vom Schmp. 132.5°

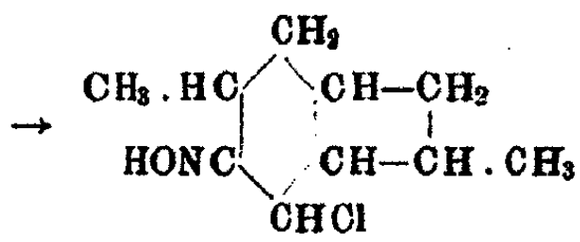
Nimmt man für das Limonen die wahrscheinlichste Formel an, welche von Wallach und von Brühl gegeben worden ist, so stellt sich die Reaction folgendermaassen dar:



Limonen



Additionsproduct



Verbindung vom Schmp. 132.5°.

Ehe ich zur Beschreibung der Umwandlung des Camphers in Camphersäure übergehe, will ich zunächst die Eigenschaften der Camphersäure anführen:

1. Sie ist eine zweibasische Säure, welche beim Erhitzen ein Anhydrid liefert.

2. Sie existirt in vier isomeren Formen, + und — plan- und axialsymmetrische Modificationen (drei sind bekannt).

3. Mit Chlor- und Jodwasserstoffsäure und Zinkchlorid erhält man Tetra- und Hexahydro-*m*-xylol.

4. Sie ist eine gesättigte Verbindung; mit Brom entstehen Substitutionsproducte, Natriumamalgam ist ohne Einwirkung.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1729 und XX, 486.

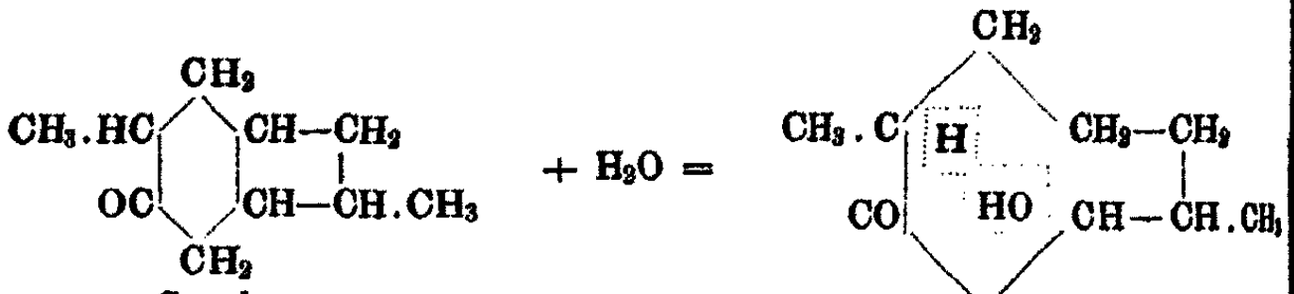
5. Ihr Calciumsalz giebt bei der trocknen Destillation Campherphoron.

6. In der Kalischmelze entstehen Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure) und Buttersäuren.

7. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man Camphoronsäure (Isopropyltricarballylsäure).

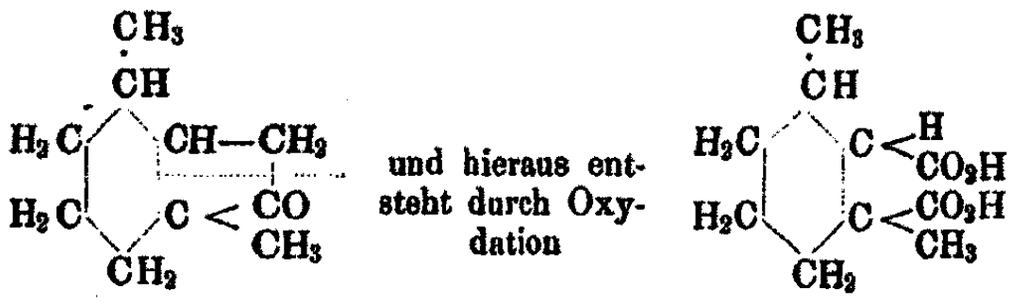
Bei der Umwandlung des Camphers in Camphersäure scheint eine beträchtliche Veränderung im Molekül stattzufinden, denn es scheint nicht möglich, aus der Camphersäure entweder Campher oder eine von den Cymolverbindungen zu erhalten, welche sich aus dem Campher so leicht bilden.

Im Folgenden ist die Art und Weise angegeben, in welcher meiner Ansicht nach der Campher in Camphersäure umgewandelt wird:



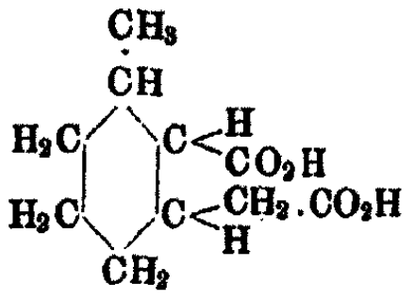
Campher — Zwischenproduct.

Die letztere Formel lässt sich auch folgendermaassen schreiben:



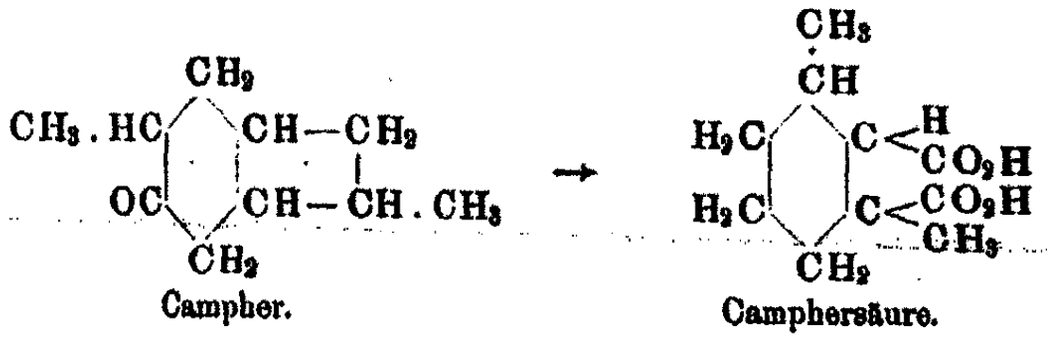
Camphersäure.

Die Camphersäure wäre also nach dieser Formel ein Hexamethylenderivat, ein Gedanke, welchem Marsh zuerst Ausdruck gegeben hat; derselbe giebt der Camphersäure folgende Formel:

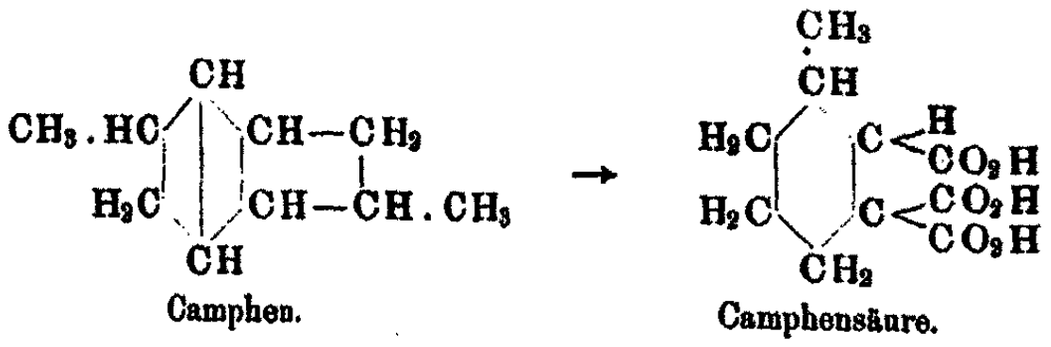


Camphersäure (Marsh).

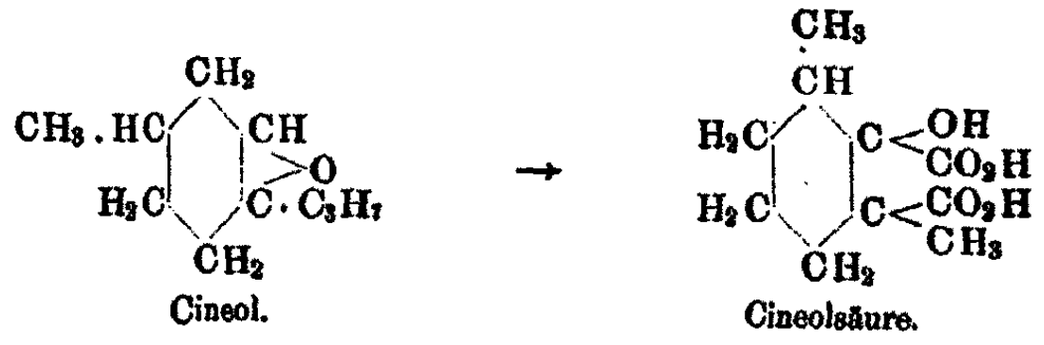
Camphen und Cineol geben beide bei der Oxydation Säuren, welche in ihren Eigenschaften der Camphersäure ähnlich sind, Camphen liefert Camphensäure, $C_{10}H_{14}O_6$, und Pyrocamphensäure, $C_9H_{14}O_4$, und Cineol bildet Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5$. Bei Anwendung derselben molecularen Anordnung wie bei der oben besprochenen Umwandlung des Camphers in Camphersäure gelangt man zu folgenden Bildern:



Campher. Camphersäure.

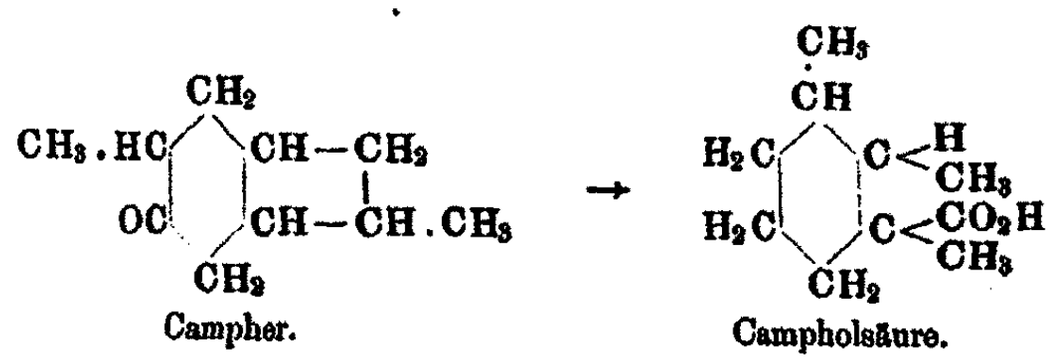


Camphen. Camphensäure.



Cineol. Cineolsäure.

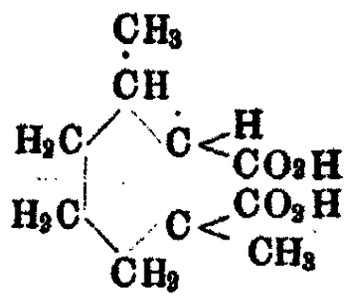
Eine andere Säure, welche wahrscheinlich zu dieser Reihe gehört, ist die Campholensäure:



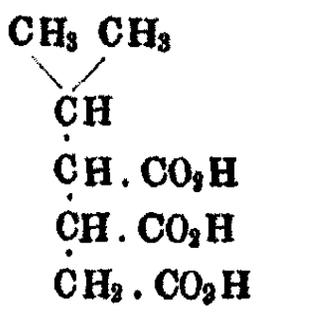
Campher. Campholsäure.

Diese Formel der Camphersäure stimmt mit den oben angeführten Eigenschaften dieser Säure gut überein. Die Umwandlung in Hexa-

und Tetrahydro-*m*-xylol, sowie die Bildung von Pimelinsäure lassen sich sofort deutlich erkennen, ebenso die Entstehung von Isopropyltricarballylsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure:

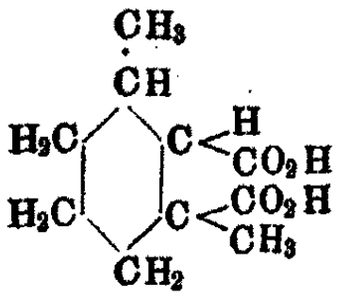


Camphersäure.

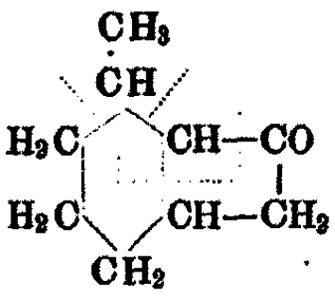


Isopropyltricarballylsäure.

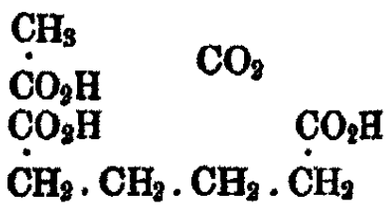
Endlich liefert das Calciumsalz der Camphersäure beim Erhitzen Campherphoron, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure Xylidinsäure und bei der Oxydation mit Chromsäure Adipinsäure und Essigsäure giebt; dies lässt sich folgendermaassen erklären:



Camphersäure.



Campherphoron.



Adipinsäure und Essigsäure.

Zum Schluss möchte ich noch darauf hinweisen, dass dieser Versuch zur Erklärung der Reactionen des Pinens und Camphers, obgleich er nicht einwurfsfrei ist, doch einige von den Reactionen dieser Körper erklärt, was die gegenwärtig gebrauchten Formeln nicht vermögen; und ich hoffe, dass durch diese Hypothese ein neues Licht auf diese interessante Klasse von Verbindungen geworfen wird, was späteren Forschern über diesen Gegenstand von Nutzen sein könnte.

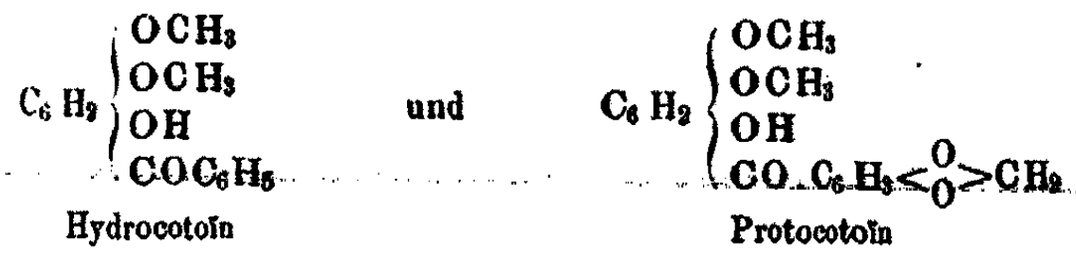
London, im Februar 1892.

Chemical Laboratory, University College.

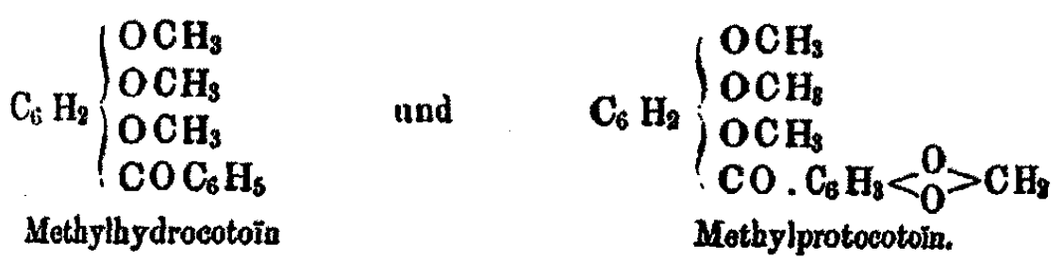
165. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution einiger in der Paracotorinde enthaltenen Bestandtheile.

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

In unserer letzten Mittheilung[1]) über das Hydrocotoïn von Jobst und Hesse und das von uns entdeckte Protocotoïn nahmen wir für diese beiden Körper und ihre entsprechenden Methylabkömmlinge, das Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn, folgende Structurformeln an:



Hydrocotoïn — und — Protocotoïn



Methylhydrocotoïn — und — Methylprotocotoïn.

Diese Formeln bedurften jedoch vor einer endgültigen Annahme noch weiterer experimenteller Beweise. Vor Allem war es nöthig, über die Natur des allen diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Phenols Klarheit zu verschaffen; dann war aber auch die bisher nur angenommene Gegenwart des Piperonylradicals im Protocotoïn und Methylprotocotoïn direct zu beweisen. Die Annahme der Benzoylgruppe in den beiden andern Verbindungen war hingegen genügend durch die Bildung von Benzoësäure, welcher man beständig bei der Spaltung des Hydrocotoïns und Methylhydrocotoïns begegnet, bewiesen.

Wir wollen hier gleich anführen, dass die obigen im vorigen Jahre von uns vorgeschlagenen Formeln durch die weiteren Versuche im Verlauf unserer Arbeit vollständig bestätigt wurden.

Das dreiatomige Phenol, das in Gestalt seiner Di- und Trimethylverbindung den erwähnten Körpern zu Grunde liegt, ist das Phloroglucin. Wir konnten uns hiervon leicht überzeugen, indem wir die im vorigen Jahre von uns erhaltene gechlorte Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3$, die wir gelegentlich der Behandlung des Methylhydrocotoïns und Methylprotocotoïns mit Phosphorpentachlorid erhielten, in eitelalkoholischer Lösung mit Natrium reducirten. Hr. Dr. Pietro Bartolotti, der diesen Theil der Untersuchung übernommen hat, konnte

[1]) Diese Berichte XXIV, 2977.

aus der erwähnten Verbindung Trimethylphloroglucin, $C_6H_3(OCH_3)_3$, mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften[1]) unschwer erhalten.

Herr Bartolotti löste 4 g der erwähnten Chlorverbindung, $C_6Cl_3(OCH_3)_3$, in 200 ccm Eitel-Alkohol und trug in diese Lösung bis zur Sättigung Natrium in feinen Schichten ein. Nach Zusatz von Wasser wurde der Kolbeninhalt destillirt, und es erschien nach dem Alkohol ein schon im Kühlrohr erstarrender weisser Körper, der aus verdünntem Alkohol einige Male umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 52.5° zeigte. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O_3$
C	64.39	64.29 pCt.
H	7.22	7.14 »

eine Bestimmung der Methoxylgruppen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(OCH_3)_3$
»OCH_3«	55.14	55.36 pCt.

Auch wurde mit concentrirter Salpetersäure die von Will[2]) erwähnte charakteristische Blaufärbung erhalten. Zu noch weiterer Identificirung wurde die ebenfalls von Will angegebene Bromverbindung dargestellt, dieselbe, in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145° krystallisirend, gab bei der Brombestimmung für Tribromtrimethylphloroglucin, $C_6Br_3(OCH_3)_3$, stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9Br_3O_3$
Br	59.15	59.26 pCt.

Bevor wir zur ausführlichen Beschreibung unserer Versuche übergehen, schicken wir hier gleich voraus, dass unser Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn identisch ist mit dem von Jobst und Hesse unter den Bestandtheilen der Paracotorinde aufgefundenen und näher beschriebenen Dibenzoylhydrocoton und Oxyleucotin. Die von diesen Chemikern den erwähnten Körpern zugeschriebenen doppelten Formeln sind in Folge dessen aufzugeben.

I. Methylhydrocotoïn oder Dibenzoylhydrocoton.

Die Identität unserer Verbindung mit der von Jobst und Hesse geht zunächst hervor aus der Uebereinstimmung des Schmelzpunktes und der procentischen Zusammensetzung. Der erstere wurde übereinstimmend bei 113° gefunden, die Resultate der Analysen sind die folgenden:

	Ciamician u. Silber	Jobst u. Hesse	Ber. für $C_{16}H_{16}O_4$
C	70.94	70.64	70.59 pCt.
H	5.91	5.82	5.88 »

[1]) Diese Berichte XXI, 603.
[2]) Loc. cit.

Die einfache Formel ergiebt sich aus der Moleculargewichtsbestimmung des Hydrocotoïns, die im vorigen Jahre schon von uns ausgeführt wurde; ausserdem wiesen wir damals auch schon das Vorhandensein dreier Methoxylgruppen nach.

Die sonstigen Angaben von Jobst und Hesse stimmen vollständig mit unseren Beobachtungen überein; hauptsächlich möchten wir hier noch hervorheben, dass das Methylhydrocotoïn, genau wie das sogenannte Benzoylhydrocoton, mit Salpetersäure beim Erwärmen sich blaugrün färbt.

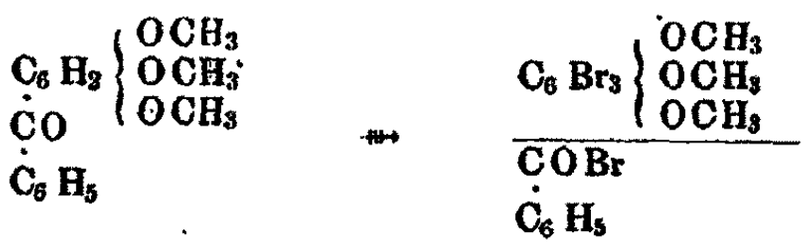
Jobst und Hesse erhielten zwei Bromverbindungen, denen sie die doppelten Formeln »$C_{32}H_{30}Br_2O_8$« und »$C_{32}H_{28}Br_4O_8$« zuschreiben; diese Körper nun unterscheiden sich in nichts von den von uns aus dem Methylhydrocotoïn erhaltenen Bromverbindungen.

Der erste dieser beiden Körper, dargestellt durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf eine eisessigsaure Lösung von Methylhydrocotoïn, stellt farblose Prismen oder grössere oktaëdrische Krystalle vom Schmelzpunkt 147° dar und entspricht vollständig dem Jobst-Hesse'schen Product, dem nach Angabe der beiden Chemiker der gleiche Schmelzpunkt 147° zukommt. Die Uebereinstimmung der Analysen ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Gefunden		
	Ciamician u. Silber	Jobst u. Hesse	Ber. für $C_{16}H_{15}O_4Br$
Br	22.66	23.16	22.79 pCt.

Die zweite Bromverbindung erhält man bei Anwendung einer grösseren Menge von Brom, sie krystallisirt in Form von Oktaëdern und fanden wir als Schmelzpunkt 85°—86°, während Jobst und Hesse 84° angeben.

Wendet man bei der Einwirkung von Brom auf Methylhydrocotoïn (oder Dibenzoylhydrocoton) einen Ueberschuss des ersteren an, so erfolgt nicht nur die Substitution der Wasserstoffatome, sondern es vollzieht sich eine Spaltung in dem durch nachstehende Formeln angegebenen Sinne:



Brom ersetzt den Benzoylrest, der zunächst wahrscheinlich in Gestalt von Bromid, das durch den Einfluss von Wasser in Benzoësäure zerfällt, austritt, und es bildet sich der Trimethyläther des Tribromphloroglucins, $C_6Br_3(OCH_3)_3$.

Zur Ausführung dieses Versuches behandelten wir 2 g Methylhydrocotoïn in Chloroformlösung mit einem sehr grossen Ueberschuss von Brom in der Wärme.

Beim Abdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbade bleibt eine krystallinische Masse zurück, die, nachdem sie mit etwas schwefliger Säurelösung zur Entfernung des überschüssigen Broms behandelt worden war, aus siedendem Alkohol einige Male umkrystallisirt wurde. So wurden lange feine Nadeln vom Schmelzpunkt 145° erhalten, die alle von W. Will[1]) für das Tribromtrimethylphloroglucin angegebenen Eigenschaften besitzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6Br_3(OCH_3)_3$
Br	59.30	59.26 pCt.

In der von diesem eben beschriebenen Körper abfallenden alkoholischen Mutterlauge befindet sich ausser Benzoësäure-Aethylester und Benzoësäure die schon oben erwähnte Dibromverbindung vom Schmelzpunkt 85—86°. Sie ist, wie wir schon erwähnten, identisch mit dem »Tetrabromdibenzoylhydrocoton« von Jobst und Hesse.

Diese Zersetzung des Methylhydrocotoïns mit Brom ist, wie man sieht, durchaus analog der durch Phosphorpentachlorid hervorgerufenen, die wir im vorigen Jahre beschrieben:

$$\begin{matrix} C_6H_3(OCH_3)_3 \\ \dot{C}O\,.\,C_6H_5 \end{matrix} \rightleftharpoons \frac{C_6Cl_3(OCH_3)_3}{C_6H_5CCl_3 \text{ und } C_6H_5COCl}$$

und gelegentlich welcher wir den Trimethyläther des Trichlorphloroglucins erhielten.

Aus diesen Reactionen geht unzweifelhaft hervor, dass das Methylhydrocotoïn oder Dibenzoylhydrocoton als Trimethyläther des Benzoylphloroglucins anzusprechen ist und ihm demnach folgende Formel: $C_6H_2(O\overset{1}{C}H_3)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{5}{C}H_3)\,.\,CO\,.\,C_6H_5$ zukommt. Hydrocotoïn, das nur zwei Methoxylgruppen enthält, aber leicht vollständig mit Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat ätherificirt werden kann, ist dann aufzufassen als Dimethyläther des Benzoylphloroglucins und würde ihm eine der beiden Formeln:

$$\text{»}C_6H_2(O\overset{1}{C}H_3)\,.\,(CO\overset{2}{C}_6H_5)\,.\,(O\overset{3}{C}H_3)\,(O\overset{5}{H})\text{«},$$

$$\text{oder} \quad \text{»}C_6H_2(O\overset{1}{C}H_3)\,(O\overset{3}{C}H_3)\,(CO\overset{4}{C}_6H_5)\,(O\overset{5}{H})\text{»}$$

zukommen.

Diese Körper sind also Methyläther des 1-3-5-Trioxybenzophenons, das man auch Benzophloroglucon nennen könnte.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 603.

In ihrer mehrfach erwähnten Abhandlung beschreiben Jobst und Hesse beim Dibenzoylhydrocoton[1]) eine interessante Zersetzung, der dieser Körper bei der Einwirkung von Kalihydrat unterliegt. Nach ihnen verläuft die entsprechende Zersetzung folgender Gleichung gemäss:

$$C_{32}H_{32}O_8 + 2H_2O = C_{18}H_{24}O_6 + 2C_7H_6O_2$$

Dibenzoylhydrocoton Hydrocoton Benzoësäure,

und die Zersetzungsproducte wären: Benzoësäure und ein Körper unbekannter Zusammensetzung: das Hydrocoton, $C_{18}H_{24}O_6$.

Nach Allem, was wir auseinandergesetzt haben, konnten wir über die Natur dieses Körpers keinen Augenblick weiter in Zweifel sein, es konnte sich nur um den Trimethyläther des Phloroglucins, $C_9H_{12}O_3$, handeln, und in der That wurde es uns nicht schwer, die Identität völlig ausser Zweifel zu setzen. Schon die Beschreibung des Hydrocotons, das Jobst und Hesse zum ersten Male aus dem Leucotin[2]) erhielten, entspricht ziemlich gut der, die W. Will für das Trimethylphloroglucin[3]) angiebt. Nach Jobst und Hesse schmilzt das Hydrocoton bei 48—49°, es ist unlöslich in den Alkalien und bildet mit Salpetersäure eine Verbindung, deren wässrige Lösung intensiv blau gefärbt ist. Dies ist nun gerade eine der charakteristischen Eigenschaften des Trimethylphloroglucins, das, wie Will angiebt, bei 52.5° schmilzt.

Um auch diese Frage noch zu entscheiden, haben wir genau nach den Vorschriften von Jobst und Hesse unser Methylhydrocotoïn mit pulverförmigem Kali innig gemischt, aus einer schwer schmelzbaren Retorte im Metallbade destillirt und hierbei »Hydrocoton« in etwa 40 pCt. Ausbeute erhalten; es schmolz jedoch bei 52°, wie das Trimethylphloroglucin, mit dem es in Allem übereinstimmte, und lieferte uns auch bei directem Bromiren das entsprechende, bei 145° schmelzende Tribromderivat.

Um bezüglich der Moleculargrösse jeden Zweifel zu entfernen, führten wir noch eine Bestimmung in Eisessig im Beckmann'schen Apparat aus.

Concentration	Erniedrigung	Molecular-gewicht Gefunden	Molecular-gewicht Ber. für $C_9H_{12}O_6$
2.0770 pCt.	0.49°	165	168

Auffallend ist es, dass Jobst und Hesse auf Grund ihrer Dampfdichte, die nach der Victor Meyer'schen Methode im Diphenyldampf ausgeführt wurde, dem »Hydrocoton« die doppelte Formel zuschreiben.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 54.
[2]) Ibid. pag. 46.
[3]) Diese Berichte XXI, 602.

Es lässt sich dies nur durch eine unvollständige Vergasung erklären, eine Annahme, die sehr gerechtfertigt erscheint, wenn man bedenkt, dass das Diphenyl bei 254° siedet, das Trimethylphloroglucin nach der Angabe von W. Will den Siedepunkt 256° aufweist. — In der That, führt man nun die Dampfdichtebestimmung des Trimethylphloroglucins im Diphenylamindampf (310°) aus, so erhält man eine normale, d. h. dem Moleculargewicht 168 entsprechende Dampfdichte. Der Versuch ergab:

Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O_3$
5.65	5.82

Die Spaltung des Methylhydrocotoïns oder Dibenzoylhydrocotons in Trimethylphloroglucin und Benzoësäure lässt sich leicht durch folgende Formel ausdrücken:

$$\begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} + KOH = C_6H_3(OCH_3)_3 + C_7H_5KO_2.$$

Da die Reaction sehr glatt verläuft, eignet sich diese Methode auch für Darstellung von Trimethylphloroglucin; in analoger Weise werden sich übrigens auch aus dem Mono- und Dibromderivate des Methylhydrocotoïns die entsprechenden Bromderivate des Methylphloroglucins darstellen lassen.

Jobst und Hesse geben ausserdem an, bei der Zersetzung des Dibenzoylhydrocotons mit Kalihydrat in geringer Menge Protocatechusäure erhalten zu haben; wir können die Erklärung, die sie für diese Thatsache zu geben versuchen, nicht annehmen, sind vielmehr stark geneigt zu glauben, die von ihnen erhaltene Protocatechusäure verdanke ihren Ursprung irgend einem das Dibenzoylhydrocoton in der Cotorinde begleitenden Körper, der gerade durch die Kalischmelze in Protocatechusäure zerfällt.

II. Methylprotocotoïn oder Oxyleucotin.

Die Uebereinstimmung des von uns dargestellten Methylprotocotoïns mit dem Jobst und Hesse'schen Oxyleucotin ergiebt sich schon aus den gleichen Schmelzpunkten beider Producte; unser Product schmilzt bei 134—135°, Jobst und Hesse gaben für Oxyleucotin 133.5° an. Die procentische Zusammensetzung ist ferner die gleiche, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

	Jobst und Hesse						Ciamician u. Silber	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_8$
C	64.97	64.61	64.79	64.59	64.78	64.58	64.57	64.56 pCt.
H	5.22	5.10	5.02	5.02	4.91	4.88	5.31	5.06 »

Die von den beiden Chemikern für ihr »Oxyleucotin« aufgestellte doppelte Formel steht im Widerspruch mit der von uns im vorigen

Jahre ausgeführten Moleculargewichtsbestimmung des Protocotoïns. Es ist daher unsere einfache Formel anzunehmen.

Die für Oxyleucotin von Jobst und Hesse angegebenen Eigenschaften stimmen vollständig mit den von uns für das Methylprotocotoïn gefundenen überein; so unter anderm gibt auch unser Product, in gleicher Weise wie Oxyleucotin, beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure eine blaue Färbung. Augenscheinlich ist diese Reaction vielen Derivaten des Trimethylphloroglucins gemein.

Jobst und Hesse beschreiben zwei Bromderivate des Oxyleucotins[1]), denen sie natürlich die doppelte Formel zuschreiben; das erstere, das »Dibromoxyleucotin«, schmilzt bei 190—192°, das andere, das »Tetrabromoxyleucotin«, bei 159°.

Wir stellten uns dies letztere dar durch Behandlung von 2 g Methylprotocotoïn, das in Chloroform gelöst war, mit der nöthigen Menge von Brom (1 ccm). Die nach Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Masse wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt und wurden so bei 159° schmelzende Prismen erhalten. Die Brombestimmung ergab Zahlen, die mit den Jobst-Hesse'schen übereinstimmten:

	Ciamician u. Silber	*Jobst u. Hesse*			Ber. für $C_{17}H_{14}Br_2O_6$
Br	33.85	33.49	33.48	33.51	33.75 pCt.

Giebt man zu Methylprotocotoïn oder Oxyleucotin einen Ueberschuss von Brom, so tritt auch in diesem Fall eine Spaltung der Molekel ein und die sich bildenden Producte sind: Tribromtrimethylphloroglucin: $C_6Br_3(OCH_3)_3$, und Piperonylsäure:

$$C_5H_3\begin{cases}\overset{4}{O}\\O\\\underset{3}{}\end{cases}CH_2\cdot\overset{1}{C}OOH.$$

Wir behandelten zu diesem Zweck eine warme Chloroformlösung von Methylprotocotoïn mit überschüssigem Brom. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei gelinder Wärme mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt. Der in letzterem unlösliche Antheil schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 145° und zeigte auch sonst alle Merkmale des Tribromtrimethylphloroglucins. Interessanter war für uns in diesem Fall die in der kohlensauren Natronlösung enthaltene Säure, denn die Gegenwart von Trimethylphloroglucin in der Methylprotocotoïn-Molekel musste man schon nach dem Resultate der Einwirkung von Phosphorpentachlorid als bewiesen betrachten. Beim Ansäuern der kohlensauren Natronlösung musste man nach der von uns angenommenen Formel eine Fällung von Piperonylsäure erwarten. Diese Voraussicht be-

[1]) Loc. cit. 52.

stätigte sich. Die weisse feinpulverige Fällung, die aus siedendem Wasser, worin sie nur schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde, lieferte kleine Krystalle von den charakteristischen Formeln der Piperonylsäure. Die Krystalle schmolzen bei 227—228° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8 H_8 O_4$
C	57.87	57.83 pCt.
H	3.81	3.61 »

Die Constitution des Methylprotocotoïns oder Oxyleucotins ist demnach durch folgende Formel auszudrücken: $C_6 H_2 (\overset{1}{O}CH_3)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{5}{O}CH_3)$. $\overset{1}{CO} . C_6 H_3 < \overset{3}{O} > \overset{4}{O} > CH_2$, und würde dasselbe darnach aufzufassen sein als: Trimethyläther des Piperonoylphloroglucins. Protocotoïn wäre dann der Dimethyläther des Piperonoylphloroglucins und käme ihm eine der beiden Formeln zu:

$$C_6 H_2 (O\overset{1}{C}H_3) [CO\, C_6 \overset{2}{H}_3 (O_2 CH_2)] (O\overset{3}{C}H_3) (\overset{5}{O}H)$$

oder $$C_6 H_2 (O\overset{1}{C}H_3) (O\overset{3}{C}H_3) [CO\, \overset{4}{C}_6 H_3 (O_2 CH_2)] (\overset{5}{O}H) .$$

Die Protocotoïne sind demnach Derivate des sym. Trioxybenzopiperons oder des 1. 3. 5-Trioxybenzoprotocatechons:

$$\begin{array}{l} \\ C_6 H_2 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6 H_3 \end{array} \begin{cases} OH\,(1) \\ OH\,(3) \\ OH\,(5) \end{cases} \qquad \begin{cases} \\ \\ (1) \end{cases} \qquad \begin{cases} OH\,(3) \\ OH\,(4) . \end{cases}$$

Nachdem wir so die Constitution des Methylprotocotoïns und seine Identität mit dem Jobst-Hesse'schen »Oxyleucotin« klargestellt hatten, blieb uns nur noch übrig, die Zersetzung des letzteren mit Kalihydrat[1]) zu studiren. Jobst und Hesse erhielten hierbei ausser Hydrocoton (Trimethylphloroglucin), Ameisensäure, Protocatechusäure und Benzoësäure, Protocatechualdehyd und einen phenolartigen Körper, das Cotogenin. Unsere Formel erklärt leicht die Bildung von Protocatechusäure und auch die des Aldehyds; in der That erhielten wir die erstere unschwer beim Schmelzen von Protocotoïn mit Kali; schwer zu erklären wäre jedoch die Bildung von Benzoësäure, und glauben wir, dass dieselbe in dem Versuch von Jobst und Hesse auch nur einem nicht ganz reinen Ausgangsmate-

[1]) Loc. cit. pag. 52.

rial ihr Dasein zu verdanken gehabt hat. Was den von ihnen »Cotogenin« genannten Körper betrifft, den sie auch aus dem Leucotin erhielten, so werden wir am Schluss unserer Abhandlung nochmals darauf zurückkommen.

Bevor wir hier jedoch fortfahren, möchten wir noch eine Angabe von Jobst und Hesse, die uns lange Zeit hindurch an der Richtigkeit der von uns schon im vorigen Jahre vorgeschlagenen Formeln etwas zweifeln liess, richtigstellen. Sie bezieht sich auf das Verhalten der Piperonylsäure zu schmelzendem Kali. Jobst und Hesse geben an[1]), dass diese Säure bei der Kalischmelze unverändert bleibe. Unter Annahme der Richtigkeit dieser Beobachtung war es unverständlich, wie das Protocotoïn (Piperonoyldimethylphloroglucin) statt der Protocatechusäure, die wir wirklich erhielten, obige Säure nicht lieferte. Wir haben nun in der That gefunden, wie wir es voraussahen, dass die Piperonylsäure, und zwar quantitativ, bei der Kalischmelze in Protocatechusäure zerfällt. Man muss die Schmelze nur ziemlich weit treiben; der Punkt, wo die Zersetzung erfolgt, ist indessen sehr leicht zu treffen. Beim Ansäuern und Ausäthern erhielten wir Protocatechusäure vom Schmelzpunkt 194°.

Bei der Oxydation des Protocotoïns fanden wir im vorigen Jahre neben einer Säure, die wir noch nicht genügend studirt haben, einen neutralen Körper, keton- oder aldehydartiger Natur. Dieser Körper ist, wie wir das damals angaben, identisch mit dem Paracumarhydrin[2]), das Jobst und Hesse beim Kochen von Paracotoïn mit wässriger Kalilauge erhielten. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_8O_3$ und seine Benennung der falschen Annahme, die übrigens als solche von den Verfassern selbst zugestanden wurde, dass der Körper zum Cumarin in sehr naher Beziehung stehe. Wir haben nun gefunden, dass das Paracumarhydrin die Constitution $C_6H_3<\overset{4}{O}_{\overset{}{O}}^{}>\overset{3}{}CH_2\cdot\overset{1}{C}O\cdot CH_3$ besitzt und demnach Acetopiperon zu benennen ist, analog der jüngst von Tiemann[3]) unter den Oxydationsproducten des Eugenols entdeckten und von ihm als Acetovanillon, $C_6H_3\cdot\overset{4}{O}H\cdot\overset{3}{O}CH_3\cdot\overset{1}{C}O\cdot CH_3$, bezeichneten Verbindung.

Um die Constitution des Acetopiperons zu beweisen, oxydirten wir dasselbe in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali, wir erhielten so ein Gemisch von Piperonylsäure und Piperonylketonsäure.

---

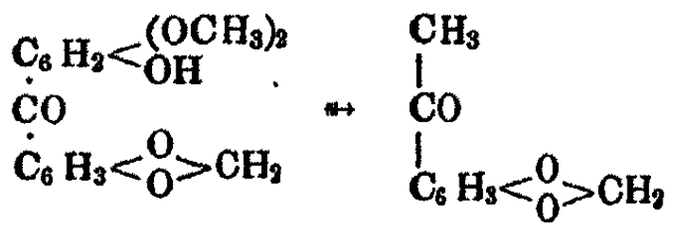
[1]) Loc. cit. pag. 63.
[2]) Loc. cit. pag. 35.
[3]) Diese Berichte XXIV, 2855.

Die uns zur Verfügung stehende Menge an Acetopiperon betrug 1 g, indessen genügte dieselbe völlig, um über die Constitution Aufschluss zu erhalten. Die Oxydation führten wir aus, indem wir 1 g der Verbindung in 250 ccm heissen Wassers lösten und zu dieser etwas alkalisch gemachten Lösung nach und nach 130 ccm einer 2 proc. heissen Chamäleonlösung zufliessen liessen. Die Oxydation ging glatt von Statten. Vom Manganschlamm filtrirt, wurde das erhaltene Filtrat stark eingeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der pulverförmige, weisse Niederschlag schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser genau bei 228° und war Piperonylsäure. Das ursprüngliche, stark gelb gefärbte Filtrat von obiger Säure wurde ausgeäthert und hinterliess nach Verdunsten des Lösungsmittels einen öligen, gelben, nach einiger Zeit fest werdenden Rückstand. Derselbe, aus heissem Wasser einige Male umkrystallisirt, lieferte lange, feine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum bei 148—149° schmolzen und auch sonst alle Merkmale der von uns zum ersten Male unter den Oxydationsproducten des Isafrols aufgefundenen Piperonylketonsäure[1]) zeigten. Ihre Zusammensetzung wurde durch die folgende Analyse noch bestätigt:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6O_5$
C	55.56	55.67 pCt.
H	3.32	3.09 »

Das Acetopiperon schmilzt, wie wir früher schon angaben,[2]) bei 87—88° und liefert ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 114°.

Es ist merkwürdig, dass diese Verbindung, die man bisher durch Oxydation des Safrols noch nicht erhalten konnte, sich unter den Oxydationsproducten des Dimethylpiperonoylphloroglucins vorfindet. Die Entstehungsweise ist nicht leicht zu deuten:



indessen könnte man sie bis zu einem gewissen Grade mit der Umwandlung des Eugenols in Acetovanillon unter Annahme einer tieferen Spaltung des Phloroglucinringes vergleichen. Bemerkenswerth ist ferner, dass Tiemann jüngst noch sich vorgenommen hat, auf das Acetopiperon[3]) zu »fahnden«, während dieser Körper nun schon seit

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1161.
[2]) Diese Berichte XXIV, 2989.
[3]) Diese Berichte XXIV, 2886.

13 Jahren bekannt ist. Sicher hätte aber auch Niemand ahnen können, dass es sich unter dem Pseudonym »Paracumarhydrin« versteckte.

Jobst und Hesse, die mit bemerkenswerther Genauigkeit die Zusammensetzung der von ihnen in der Cotorinde angetroffenen verschiedenen Körper bestimmten, waren weniger glücklich in der Deutung der von ihnen beobachteten Thatsachen.[1]) Sie erkannten, dass das Dibenzoylhydrocoton, das Oxyleucotin und das Leucotin, mit dessen näherer Untersuchung wir augenblicklich noch beschäftigt sind, als Abkömmlinge des »Hydrocotons« (Trimethylphloroglucin) anfzufassen seien; sie irrten sich jedoch, indem sie diesem letzteren die doppelte Formel $C_{18}H_{24}O_6$ zuschrieben und den Charakter eines sechssäurigen Alkohols zuerkannten, eine Annahme, die sie in keiner Weise beweisen konnten, da, wie man leicht einsieht, die Darstellung eines entsprechenden Acetats[2]) ihnen nicht gelingen konnte. Von diesem falschen Gesichtspunkt ausgehend, ertheilten sie dem Dibenzoylhydrocoton (Methylhydrocotoïn) und dem Oxyleucotin (Methylprotocotoïn) folgende Constitutionsformeln zu:

$$C_{18}H_{22}O_4 \,.\, 2\,C_7H_5O_2 \text{ und } C_{18}H_{20}O_2 \begin{cases} C_7H_5O_2 \\ C_7H_5O_4 \\ (CHO_2)_2 \end{cases},$$

indem sie diese Körper als ätherartige Verbindungen, statt Ketonverbindungen[3]) ansprachen. Wir glauben so auch, dass dem Leucotin eine von der Jobst-Hesse'schen Anschauung ganz verschiedene Constitution zukommen wird.

Die chemische Natur der in der Paracotorinde bisher aufgefundenen Körper wäre somit zum guten Theil enthüllt. Von den 8 verschiedenen, namentlich beschriebenen Körpern, dem: Paracotoïn $C_{19}H_{12}O_6$, dem Leucotin, $C_{34}H_{32}O_{10}$, dem Oxyleucotin, $C_{34}H_{32}O_{12}$,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 92.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 199, 91.

[3]) Vor einem Jahre ungefähr, als wir unsere Untersuchung über die Körper der Cotorinde begannen, wandten wir uns an Hrn. Dr. O. Hesse, um zu hören, ob er die Absicht habe, noch weiter über diese Körper zu arbeiten. Herr Dr. Hesse theilte uns freundlichst mit, dass er sich nur das weitere Studium des Hydrocotoïns und seiner Derivate vorbehalten möchte. Wir würden nun sicher uns nicht mit diesen Körpern beschäftigt haben, wenn wir nicht wider Willen durch die von uns gefundene Identität von Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn mit dem beziehungsweise Jobst-Hesse'schen Dibenzoylhydrocoton und Oxyleucotin dazu veranlasst worden wären. Indem wir ferner das Hydrocoton als Trimethylphloroglucin, d. h. als einen schon bekannten Körper, der ein directes weiteres Studium gar nicht mehr bedarf, erkannten, haben wir geglaubt, die Resultate unserer Untersuchungen hier veröffentlichen zu können.

dem Dibenzoylhydrocoton, $C_{32}H_{32}O_8$, dem Hydrocotoïn, $C_{15}H_{14}O_4$, und Methylhydrocotoïn, $C_{16}H_{16}O_4$, dem Protocotoïn, $C_{16}H_{14}O_5$, und Methylprotocotoïn, $C_{17}H_{16}O_6$, bleiben uns nur noch die beiden ersteren zu untersuchen übrig. Diesen Körpern wären dann die in der wahren Cotorinde bisher aufgefundenen, das Cotoïn, $C_{22}H_{18}O_6$, und das Dicotoïn, »$C_{44}H_{34}O_{11}$, zuzufügen, mit deren Untersuchung wir augenblicklich beschäftigt sind und binnen Kurzem darüber zu berichten hoffen.

III. Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dimethyl- und Trimethylpiperonoylphloroglucin.

Die in diesem Kapitel zu beschreibenden Versuche wurden ausgeführt, als wir bezüglich der Piperonylgruppe im Protocotoïn und Methylprotocotoïn noch im Zweifel uns befanden, ihr Hauptzweck war gerade das Vorhandensein der Oxymethylengruppe in diesen beiden Körpern zu beweisen. Wir hielten uns an die Thatsache, dass das alkoholische Kali in gewissen Fällen, ohne die Oxymethylgruppen anzugreifen, auf die Oxymethylengruppe verseifend einwirkt. So war es uns beispielsweise möglich, aus dem Apion[1]) das Dimethylapionol zu erhalten, und in ähnlicher Weise konnten wir beobachten, dass sich auch die Piperonylsäure, die beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck in Protocatechusäure zerfällt, in ähnlicher Weise verhalte.

Die Methyläther des Piperonoylphloroglucins zeigen nun aber ein etwas verschiedenes Verhalten, und die Reaction, die ursprünglich dazu dienen sollte, um uns über die Constitution dieser Körper Aufschluss zu geben, kann jetzt vielmehr als Beispiel dienen, um die Wirkung des alkoholischen Kalis auf Verbindungen, welche die Oxymethylengruppe enthalten, zu beleuchten. Diese letztere bietet in ihrem Verhalten zu jenem Reagens noch ein weites Feld des Studiums; wir werden in einer späteren Mittheilung zeigen, zu wie verschiedenen Resultaten diese Reaction bei verschiedenen Verbindungen führen kann.

In unserm vorliegenden Fall ist nun die Einwirkung des Kalis durchaus nicht unabhängig von der Natur des angewandten Alkohols, denn der Entfernung der Methylengruppe entspricht immer die Einführung des beziehungsweise angewandten Alkoholradicals. Erhitzt man beispielsweise Protocotoïn mit methylalkoholischem Kali, so erhält man eine Verbindung, der wahrscheinlich die folgende Constitution zukommt: »$C_6H_2(OCH_3)_2(OH).CO.C_6H_3(OCH_3)(OH)$«, wendet man indessen als Lösungsmittel Aethylalkohol an, so erhält man die folgende Verbindung: »$C_6H_2(OCH_3)_2(OH).CO.C_6H_3(OC_2H_5)(OH)$«.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2482.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Protocotoïn.

5 g Protocotoïn wurden mit 10 g Kali und 10 ccm Methylalkohol während 6—8 Stunden im Rohr auf 150° C. erhitzt. Der intensiv gelb gefärbte Rohrinhalt löst sich völlig in Wasser und wird nach Entfernung des Alkohols, durch Einengen der Lösung auf dem Wasserbade, mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wird in wenig warmem Alkohol gelöst und diese Lösung über Schwefelsäure langsam verdunstet. Auf diese Weise scheidet sich ein grosser Theil der neuen Verbindung krystallinisch und schon leidlich rein ab; ein in der Mutterlauge noch enthaltener Antheil lässt sich von dem ihn begleitenden Harz, durch Behandlung mit 50procentiger Essigsäure, trennen. Die so erhaltene Verbindung, die noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde, schmilzt bei 154—154.5° und besitzt, wie nachstehende Analyse beweist, die Formel: »$C_{16}H_{16}O_6$«.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}O_6$
C	62.84	63.16 pCt.
H	5.36	5.26 »

Die Methoxylbestimmung, nach der bekannten Zeisel'schen Methode ausgeführt, ergab die Anwesenheit dreier Methoxylgruppen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O_3(OCH_3)_3$
OCH_3	30.37	30.59 pCt.

Da das Protocotoïn nur zwei derartige Gruppen enthält, ist dadurch bewiesen, dass der Körper durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis die dritte aufgenommen hat.

Der neue Körper besitzt eine hellgelbe Farbe, ist, im Verhältniss zum Protocotoïn, jedoch dunkler gefärbt. Er löst sich in Alkohol, Aether, in verdünnter Essigsäure beim Erwärmen, ist jedoch unlöslich in kaltem Wasser. Er ist in den Alkalien löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder herausgefällt. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rothbraun. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn unter Gelbfärbung; Salpetersäure giebt eine grün-schwarze Färbung. Mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von entwässertem essigsauren Natron erhitzt, erhält man das Diacetat, ($C_{20}H_{20}O_8$), dasselbe, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, stellt weisse Nadeln, warzenförmig vereint, dar und besitzt den Schmelzpunkt 126—127°. Vortheilhafter als die Elementaranalyse, erwies sich auch in diesem Fall wieder die Methoxylbestimmung, um die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln. Dieselbe ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_5O\{(OCH_3)_3 (C_2H_3O_2)_2$
3»OCH_3«	23.69	23.97 pCt.

Das Diacetat, löslich in Aether, Alkohol, warmer Essigsäure, ist unlöslich in Wasser und den Alkalien. Kocht man es mit letzteren, so findet sehr bald Verseifung unter Gelbfärbung der Lösung statt. Eisenchlorid erzeugt in seiner wässrig-alkoholischen Lösung keine Färbung; concentrirte Schwefelsäure löst es unter Gelbfärbung.

Beim Behandeln der ursprünglichen aus dem Protocotoïn erhaltenen Verbindung mit Jodmethyl und Kalihydrat bildet sich das Pentamethylderivat, dem nur die folgende Constitution:

$C_6H_2(OCH_3)_3$ (1) : (3) : (5)
CO (1)
$C_6H_3(OCH_3)_2$. (3) : (4)

zukommen kann, und das demnach als Trimethyläther des Veratroylphloroglucins aufgefasst werden muss.

2 g der aus Protocotoïn erhaltenen, bei 154—154.5° schmelzenden Verbindung wurden mit 2 g Jodmethyl und einer Lösung von 0.4 g Kalihydrat in 10 ccm Methylalkohol bei 100° behandelt. Der Reactionsrückstand wurde mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und sodann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden farblose, bei 157° schmelzende Blättchen erhalten, die bei der Methoxylbestimmung ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_5O(OCH_3)_5$
»OCH_3«	46.30	46.69 pCt.

Veratroyltrimethylphloroglucin löst sich in Aether, in warmem Alkohol und Eisessig, es ist unlöslich in den Alkalien. Die wässrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; Salpetersäure löst es mit grün-blauer Farbe; concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine gelbe Lösung.

Die Constitution dieser interessanten Verbindung wurde noch durch ihr Verhalten zu Brom bestätigt. Behandelt man Veratroyltrimethylphloroglucin in Chloroformlösung mit Brom, bis dieses nicht mehr sogleich absorbirt wird, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels einen schleimigen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, bei 144° schmelzende Prismen liefert. Der so erhaltene Körper stellt das Monobromveratroyltrimethylphloroglucin, $C_{13}H_4BrO(OCH_3)_5$, dar. — Wie die Bromderivate des Benzoyltrimethylphloroglucins und des Piperonoyltrimethylphloroglucins erzeugt er mit Salpetersäure keine Blaufärbung, sondern löst sich darin ohne besondere Farberscheinung.

Bei Einwirkung eines Ueberschusses von Brom auf eine warme Chloroformlösung des Veratroyltrimethylphloroglucins findet in ähnlicher Weise wie beim Benzoyltrimethylphloroglucin und Piperonoyltrimethylphloroglucin eine vollständige Spaltung der Molekel statt; es

bildet sich Tribromtrimethylphloroglucin und Monobromveratrumsäure. In diesem Falle hat also auch eine theilweise Bromirung des Säureradicals statt.

Veratroyltrimethylphloroglucin, in Chloroform gelöst, wurde warm mit überschüssigem Brom versetzt und diese Lösung bei gelinder Wärme verdunstet. Der krystallinische Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron in der Wärme behandelt; der unlöslich gebliebene Antheil, aus Alkohol umkrystallisirt, stellte weisse, bei 145° schmelzende Nadeln dar, die auch sonst alle Merkmale des Tribromtrimethylphloroglucins aufwiesen. Die alkalische Lösung, mit Schwefelsäure gefällt, gab eine weisse Fällung, die aus heissem Wasser, worin sie nur schwierig löslich ist, umkrystallisirt wurde. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich bei 181—182° schmelzende weisse Nadeln ab. Die Verbindung, die auch in ihrem Schmelzpunkt sehr der Veratrumsäure (Schmp. 179—181°) gleicht, enthielt Brom und gab bei der Analyse Zahlen, die mit denen der, von Matsmoto [1]) durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Veratrumsäurelösung erhaltenen, bei 183—184° schmelzenden Monobromveratrumsäure übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9BrO_4$
C	41.48	41.38 pCt.
H	3.49	3.44 »

Beim Erhitzen mit Kali in einer Retorte zerfällt das Veratroyltrimethylphloroglucin in ähnlicher Weise wie die beiden schon erwähnten Verbindungen. Das übergehende Destillat schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 51—52° und besitzt alle Eigenschaften des Trimethylphloroglucins; das aus demselben durch directes Einwirken von Brom erhaltene Tribromproduct schmolz bei 145°. Als Rückstand in der Retorte befand sich an Kali gebunden Protocatechusäure, die augenscheinlich durch Verseifung aus der Veratrumsäure [2]) entstanden war.

Die Constitution des bei 154.5° schmelzenden, aus dem Protocotoïn erhaltenen Körpers ist, wie wir schon erwähnten, wahrscheinlich die folgende:

$$C_6H_2(OCH_3)_2OH$$
$$CO$$
$$C_6H_3(OCH_3)OH,$$

weil, wie man später sehen wird, in Folge des Verhaltens des Methylprotocotoïns zu methylalkoholischem Kali, es ziemlich unwahr-

[1]) Diese Berichte XI, 136.
[2]) Körner, Gazetta chim. 6, 144.

scheinlich ist, dass eine Substitution des Wasserstoffs im Phloroglucinhydroxyl durch Methyl statt hat. Nehmen wir nun diese Formel an, so müsste die in Rede stehende Verbindung als Dimethyläther des Vanilloylphloroglucins bezeichnet werden, ohne dabei Rücksicht zu nehmen, ob sie von der Vanillin- oder Isovanillinsäure sich ableite.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Methylprotocotoïn.

In diesem Falle bewirkt das methylalkoholische Kali die Bildung zweier verschiedener Verbindungen, deren Trennung keine leichte ist; die eine dieser Verbindungen ist identisch mit dem schon beschriebenen Vanilloyldimethylphloroglucin, die andere, die vier Methoxylgruppen enthält, ist hingegen als Vanilloyltrimethylphloroglucin aufzufassen.

10 g Methylprotocotoïn wurden mit 20 g Kali und 20 ccm Methylalkohol während 6 Stunden auf 130—140° unter Druck erhitzt. Das gelbgefärbte Reactionsproduct wurde in Wasser gelöst, etwas zur Entfernung des Methylalkohols erhitzt, dann mit Schwefelsäure gefällt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde in wenig warmem Alkohol gelöst und diese Lösung langsam über Schwefelsäure verdunstet. So scheiden sich allmählich gelbgefärbte Krystalle ab, während ein anderer sehr beträchtlicher Theil in der flüssigen harzartigen Mutterlauge bleibt. Durch Behandeln der zur Trockne verdunsteten Mutterlauge mit 50procentiger Essigsäure gelingt es jedoch, noch eine gewisse Menge von Krystallen von dem unerquicklichen harzartigen Rückstand zu trennen. Die so theils durch die Behandlung mit Alkohol, wie durch die mit Essigsäure erhaltene Krystallmenge besteht aus einem Gemisch zweier verschiedener Körper, die sich durch ein lang fortgesetztes fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol trennen lassen. Der in Alkohol weniger lösliche Körper besteht aus weissen krystallinischen, bei 180° schmelzenden Krusten, während der andere in gelben bei 154.5° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Der erstere, bei 180° schmelzend, ist, wie wir schon erwähnten, als Trimethyläther des Vanilloylphloroglucins aufzufassen und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}O_6$
C	64.06	64.15 pCt.
H	5.68	5.66 »

Die Methoxylbestimmung erwies das Vorhandensein von vier Methoxylgruppen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{13}H_6O_2(OCH_3)_4$
»OCH_3«	38.16	38.18	38.99 pCt.

Die geringe Differenz im Methoxylgehalt ist wohl einer nicht ganz vollständigen Trennung beider Körper, die, wie wir schon erwähnt, nur sehr schwierig gelingt, zuzuschreiben. Vanilloyltrimethylphloroglucin löst sich leicht in Aether, in heissem Alkohol und Eisessig. Es ist unlöslich in Wasser; in den Alkalien löst es sich mit gelber Farbe. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach gelb. In Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, in Salpetersäure entsteht eine grün-gelbe Färbung.

Die Zusammensetzung dieser Tetramethylverbindung wurde noch durch die Analyse des entsprechenden Acetats bewiesen.

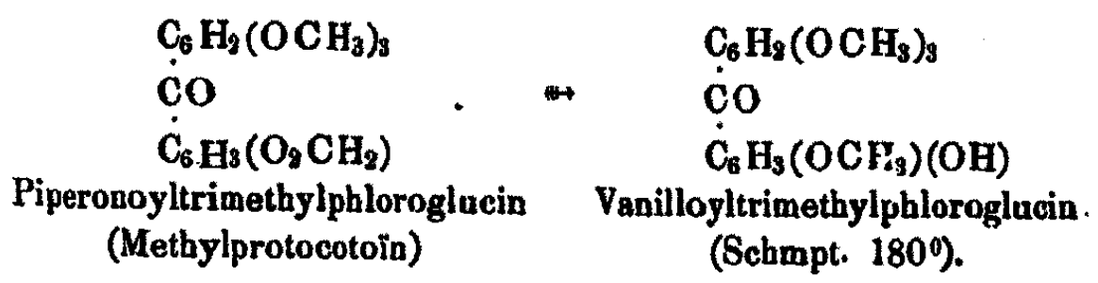
Das Acetylvanilloyltrimethylphloroglucin erhält man beim Kochen des Vanilloyltrimethylphloroglucins mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem essigsaurem Kali. Es schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt bei 170° und ergab bei der Methoxylbestimmung:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_5O(C_2H_3O)(OCH_3)_4$
»OCH_3«	33.43	34.44 pCt.,

Zahlen, die ebenfalls auf eine geringe Verunreinigung der verwandten Ausgangssubstanz hinweisen.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, zeigt es Schwefelsäure und Salpetersäure gegenüber dasselbe Verhalten wie die Muttersubstanz. In verdünnter Kalilauge unlöslich, löst es sich beim Kochen darin unter Gelbfärbung. Mit Eisenchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung giebt es keine Färbung.

Die Verwandlung des Piperonoyltrimethylphloroglucins (Methylprotocotoïn) in Vanilloyltrimethylphloroglucin beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali macht die Annahme sehr wahrscheinlich, dass auch unter denselben Umständen im Piperonoyldimethylphloroglucin (Protocotoïn) das Methyl im Protocatechusäureradical eintritt, dass demnach die der bei 154—154.5° schmelzenden Verbindung von uns zugesprochene Formel richtig sei.



Piperonoyltrimethylphloroglucin (Methylprotocotoïn)

Vanilloyltrimethylphloroglucin (Schmpt. 180°).

Piperonoyldimethylphloroglucin (Protocotoïn)

Vanilloyldimethylphloroglucin (Schmpt. 154—154.5°).

Das Vanilloyltrimethylphloroglucin ist eine Verbindung, die auch schon deshalb ein gewisses Interesse verdient, weil sie dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie der Körper von phenolartiger Natur, den Jobst und Hesse[1]) beim Schmelzen des Leucotins und Oxyleucotins (Methylprotocotoïn) mit Kalihydrat erhielten. Diese Verbindung, die wir schon weiter oben einmal erwähnt haben, wurde von diesen beiden Chemikern »Cotogenin« getauft und ihr die Formel »$C_{14}H_{14}O_5$« zugeschrieben.

Wie man aus der nachstehenden Zusammenstellung der procentischen Zusammensetzung der beiden Verbindungen ersieht, könnte man ihr ebenso gut die Formel des Vanilloyltrimethylphloroglucins »$C_{17}H_{18}O_6$« zuschreiben.

	Ciamician u. Silber Gefunden	Jobst u. Hesse Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_5$	für $C_{17}H_{18}O_6$
C	64.06	64.17	64.12	64.15 pCt.
H	5.68	5.54	5.34	5.66 »

Sicher sind die beiden Verbindungen nicht identisch, denn das Cotogenin schmilzt nach den beiden Autoren bei 210° und färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün, während unser Körper bei 180° schmilzt und mit Eisenchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung nur eine geringe Gelbfärbung verursacht; da jedoch die Theorie die Existenz zweier isomeren Vanilloyltrimethylphloroglucine voraussieht, so ist vielleicht die Annahme nicht ganz unwahrscheinlich, dass dem »Cotogenin« eine ähnliche Constitution zukomme. Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, die nöthigen Versuche zur Entscheidung dieser Frage anzustellen.

Ausser diesem bei 180° schmelzenden Körper, mit dem wir uns zunächst beschäftigt haben, liefert das Methylprotocotoïn bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali einen andern, der, wie wir schon erwähnten, den Schmelzpunkt 154.5° aufweist. Dieser ist identisch mit dem auch aus dem Protocotoïn erhaltenen Vanilloyldimethylphloroglucin. Er besitzt den gleichen Schmelzpunkt, die gleiche Krystallform und sonstige Eigenschaften. Die Methoxylbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O_3(OCH_3)_3$
»OCH_3«	29.82	30.59 pCt.

Wir hatten noch, um jeden Zweifels enthoben zu sein, das entsprechende Acetat dargestellt; dasselbe schmolz bei 126—127°.

Man muss also annehmen, dass bei der Einwirkung des methylalkoholischen Kalis auf das Piperonoyltrimethylphloroglucin, ausser

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 44.

der Substitution des Methylens durch ein Methyl im Piperonylradical, auch eine theilweise Verseifung eines der drei Oxymethyle im Phloroglucinrest statthabe.

Zum Schluss erwähnen wir noch, dass sowohl das reine Vanilloyltrimethylphloroglucin (Schmp. 180°), wie auch das Gemisch beider Körper (vom Schmp. 180° und 154.5°) beim Behandeln mit Jodmethyl und Kali in die fünffach methylirte Verbindung, das Veratroyltrimethylphloroglucin, das, wie wir oben beschrieben, bei 157° schmilzt, übergeführt wird.

Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf Protocotoïn.

Dem bei der Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf Protocotoïn entstehenden Product kommt, wie wir schon oben erwähnten, aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Constitution zu:

$C_6H_2(OCH_3)_2(OH).CO.C_6H_3(OC_2H_5)OH$. Wir verzichten jedoch darauf, den Körper seiner chemischen Natur entsprechend zu benennen, da dieser Name nothwendiger Weise etwas schwerfällig ausfallen würde. Der Körper ist insofern von Interesse, als er zeigt, dass das Methylen durch Aethyl ersetzt werden kann.

Wir erhitzten zur Darstellung des Körpers 5 g Protocotoïn 10 g Kali und 10 ccm Aethylalkohol unter Druck bei 155° während 6 Stunden. Das Reactionsproduct wurde in bekannter Weise verarbeitet, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und wurden so gelbe, bei 150—151° schmelzende Prismen erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}O_6$
C	64.39	64.15 pCt.
H	5.75	5.66 »

Die Zeisel'sche Methode diente uns auch in diesem Falle, um die Zahl der in Aetherform vorhandenen Alkoholradicale zu bestimmen; es war nur nöthig, das gefundene Jodsilber auf 2 Oxymethyl- und 1 Oxyäthylgruppe umzurechnen. In dieser Weise ergab die Bestimmung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_5O(OH)_2(OCH_3)_2(OC_2H_5)$
$»OC_2H_5 + 2\,OCH_3«$	33.39	33.64 pCt.

Die neue Verbindung gleicht im sonstigen Verhalten durchaus dem Vanilloyldimethylphloroglucin.

Das Diacetat, $C_{13}H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)_2$, bildet hexagonale bei 118° schmelzende Tafeln und ergab die Alkoholradicalbestimmung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)_2$
$[2\,OCH_3 + O\,C_2H_5]$	26.63	26.61 pCt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali gelingt die vollständige Aetherificirung leicht; dem bei 162° schmelzenden Product kommt ohne Zweifel die Constitution

$$C_6H_2(OCH_3)_3$$
$$\dot{C}O$$
$$\dot{C}_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$$

zu.

Bologna, den 14. März 1892.

Laboratorio di chimica generale della Università.

---

166. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueberführung von Naphtalin in Isochinolin.

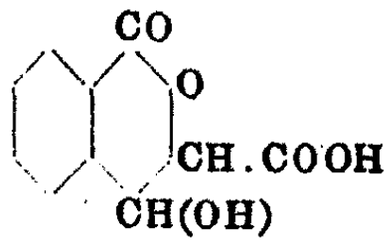
(III. Mittheilung über β-Naphtochinon.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kongl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

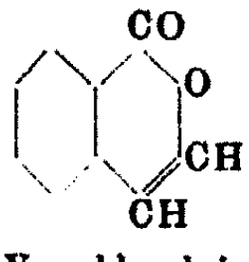
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben kürzlich nachgewiesen, dass β-Naphtochinon durch unterchlorige Säure je nach den Bedingungen, unter welchen sich die Einwirkung derselben vollzieht, entweder in Farbstoffe (Mono- und Dioxynaphtochinon) oder aber in farblose Säuren übergeführt wird, von welchen bisher nur eine, die in Aether am schwersten lösliche, untersucht werden konnte.

Aus den Betrachtungen der letzten Mittheilung geht hervor, dass diese Säure (Schmp. 204.5°) als δ-Lacton der Orthocarbonphenylglycerinsäure

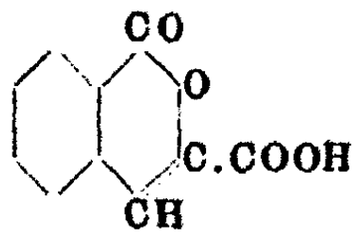


aufzufassen ist. Wir bezeichnen dieselbe in Zukunft als Oxydihydroisocumarincarbonsäure, indem wir für das ihr zu Grunde liegende Ringgebilde



den Namen Isocumarin in Vorschlag bringen.

Die Säure verliert leicht die Elemente des Wassers und verwandelt sich in eine zweite vom Schmp. 237°,



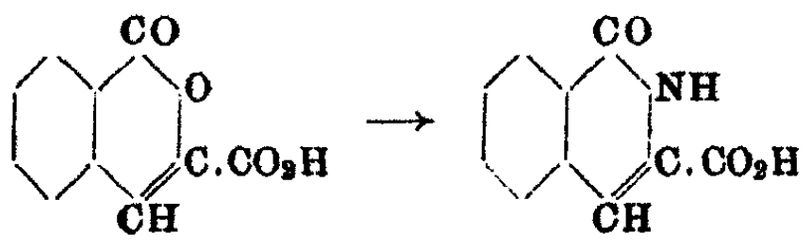
deren Bezeichnung als »Isocumarincarbonsäure« sich unmittelbar aus der Formel ergiebt.

Die von uns für diese Symbole beigebrachten Beweise waren indirecte. Der Wunsch, dieselben durch Hinzufügung directer zu verstärken, hat die nachstehenden Versuche veranlasst.

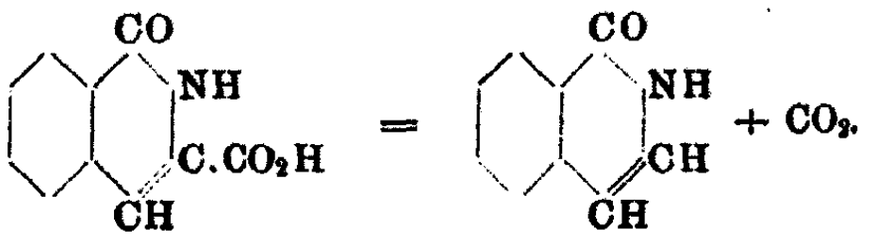
Sind nämlich die beiden Lactonsäuren vom Schmp. 204.5° resp. 237° Abkömmlinge des Isocumarins, so war die Möglichkeit gegeben, das ringbildende Sauerstoffatom in ihnen durch die Imidgruppe ersetzen — mit anderen Worten: sie in Derivate des Isochinolins und schliesslich wohl auch in diese Base selbst überführen zu können.

Diese Möglichkeit hat sich leichter verwirklichen lassen, als man erwarten durfte.

Löst man Isocumarincarbonsäure $C_{10}H_6O_4$ in Ammoniak auf, so fällt bei nachfolgendem Ansäuern eine Säure $C_{10}H_7NO_3$ aus, von welcher wir beweisen konnten, dass sie die Carbonsäure eines isomeren Carbostyrils ist:



Dieses selbst, das Carbostyril der Isochinolinreihe, erhält man durch Erhitzen der stickstoffhaltigen Säure (oder ihres Silbersalzes); sie zerfällt dabei — und zwar schon weit unterhalb ihres Schmelzpunkts — im Sinne der Gleichung:

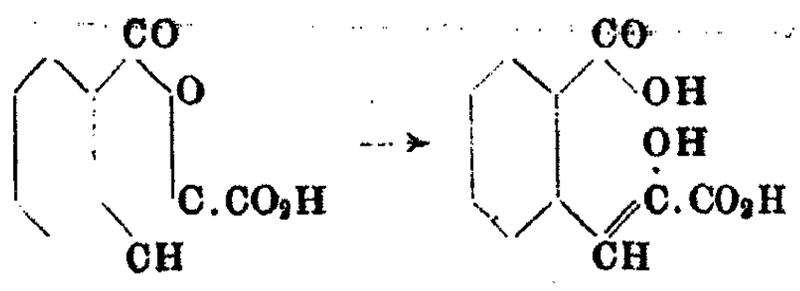


Bekanntlich ist diese leichte Decarboxylirbarkeit eine allgemeine Eigenschaft der α-Carbonsäuren stickstoffhaltiger Ringkerne.

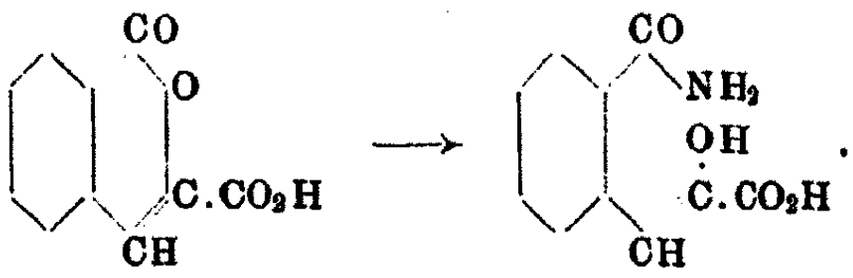
Destillirt man das »Isocarbostyril« oder noch einfacher die zugehörige Säure über erhitzten Zinkstaub, so resultirt Isochinolin.

Der Eintritt der Imidogruppe an Stelle eines dem Ringskelett des Isocumarins angehörenden Sauerstoffatoms erfolgt so leicht, dass er bereits durch momentane Berührung der Isocumarincarbonsäure mit Ammoniak herbeigeführt wird. Der Mechanismus dieses Vorganges, welcher bekannte Analogien in der Pyron- und Cumalingruppe besitzt, dürfte folgender sein:

Isocumarincarbonsäure wird — wie aus der letzten Mittheilung ersichtlich ist — in ihrer Eigenschaft als Lactonsäure durch Alkalien in α-Oxyzimmtcarbonsäure übergeführt:



Wenn nun Ammoniak in analoger Weise wirkt, so bildet sich zunächst das Amid der Oxyzimmtcarbonsäure [1]):

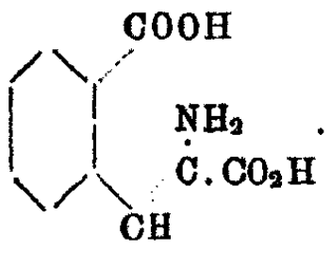


welches von selbst — gerade wie die Dicarbonsäure beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung — die Elemente des Wassers verliert und in Isocarbostyrilcarbonsäure übergeht.

Im Lichte dieser Erklärung erscheint die Leichtigkeit, mit welcher die Substitution innerhalb des Ringcomplexes erfolgt, nicht merkwürdiger als die Verwandlung eines Lactons in die zugehörige Oxysäure.

---

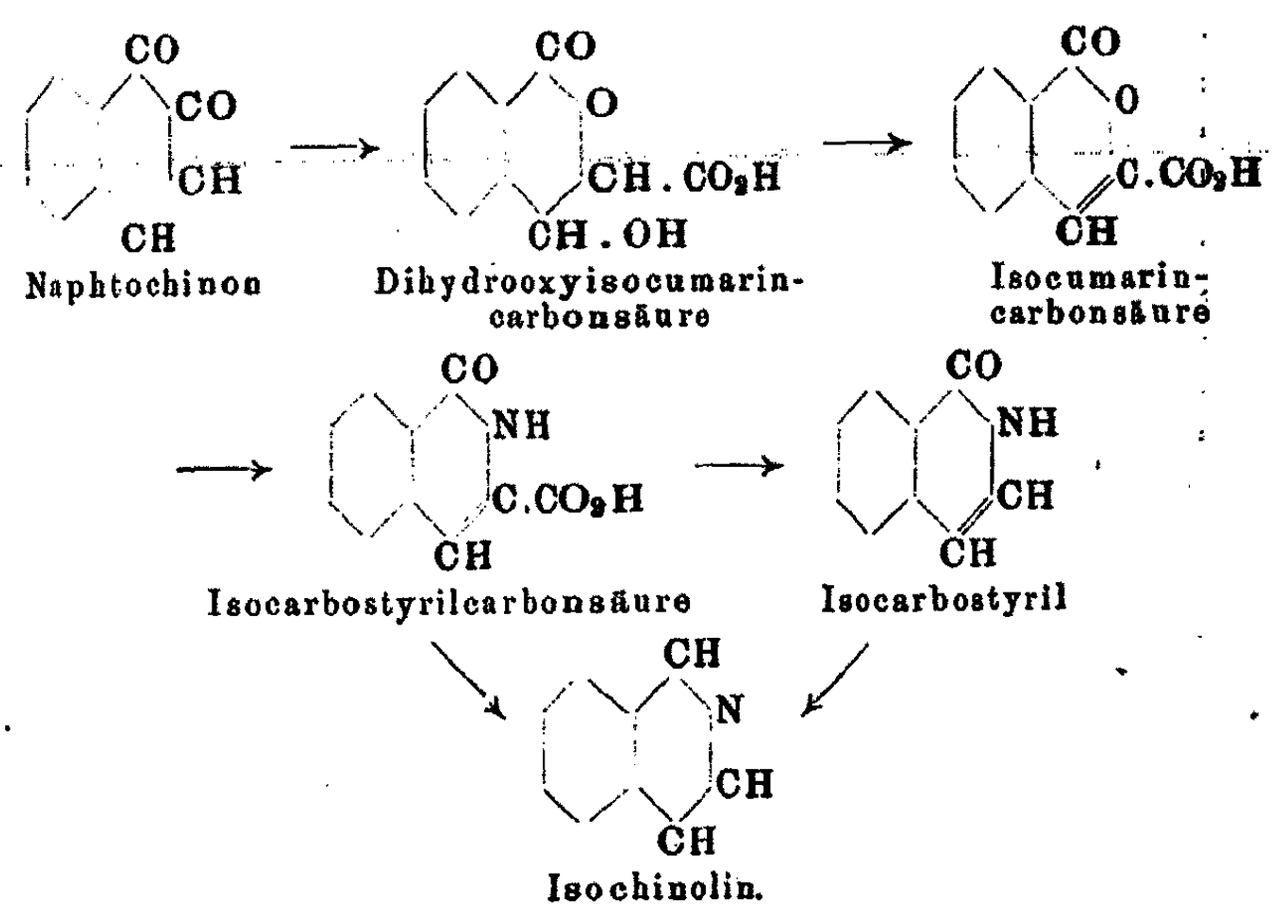
[1]) Oder vielleicht



Versuche über die Einwirkung secundärer Aminbasen auf Isocumarincarbonsäure werden wohl darüber Aufschluss geben.

Dass die entsprechenden Beziehungen zwischen der Cumarin- und Chinolinreihe nicht in analoger Weise experimentell verfolgt werden können, hat vielleicht darin seine Ursache, dass in diesem Falle die Oeffnung des Lactonringes zur Bildung eines Phenolhydroxyls führt.

Nicht ohne praktisches Interesse ist es, dass der Weg vom Naphtalin zum Isochinolin verhältnissmässig leicht zurückgelegt werden kann;



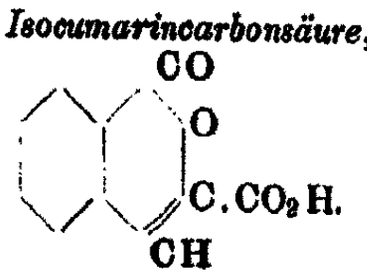
Aus β-Naphtol werden 75 pC. β-Naphtochinon und aus diesem 70—75 pCt. Dihydrooxyisocumarincarbonsäure[1]) erhalten. Die Umwandlung der letzteren in Isocumarincarbonsäure und weiter in Isocarbostyrilcarbonsäure sind nahezu theoretisch verlaufende Processe. Die letzten Vorgänge, Isocarbostyril- und Isochinolinbildung, haben wir allerdings nicht quantitativ verfolgt, auf Grund annähernder Schätzung lässt sich aber behaupten, dass auch sie sich in ziemlich befriedigender Weise abspielen.

Die Ueberführung von Naphtalin in Isochinolin ist ein experimenteller Beweis für die seit Körner's Vorgang allgemein angenommenen, verwandtschaftlichen Beziehungen der verschiedenen cyclischen Systeme.

---

[1]) Wenn man nach Zincke's Methode (Diese Berichte XXV, 405) arbeitet. Nach unserer Methode (s. das letzte Heft) entsteht viel weniger.

Isocumarincarbonsäure,



Entstehungsweise und Eigenschaften dieser (auch als δ-Lacton der Orthocarbon-α-oxyzimmtsäure bezeichneten) Substanz sind bereits in unserer letzten Mittheilung beschrieben. Wir haben nur nachzutragen, dass wir Schwermetallsalze der Lactonsäure von der Formel $C_{10}H_5RO_4$ nicht darzustellen vermochten. Das aus einer mit Natron unter Kühlung neutralisirten Säurelösung gefällte Bleisalz ergab stets einen zu hohen Metallgehalt[1]), weil sich offenbar ein Theil der Lactonsäure in die Dicarbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH:C(OH).COOH\end{matrix}$ verwandelt. Dieselben Erfahrungen haben wir bei der Oxydihydroisocumarincarbonsäure (Schmp. 204.5°) gemacht; während sich aber dort die Schwierigkeiten, welche in der Erhaltung des Lactonringes besteht, durch Anwendung von Ammoniak als Neutralisirungsmittel überwinden liessen, war dies bei der Isocumarincarbonsäure nicht möglich, da dieselbe durch Ammoniak augenblicklich in ein Isochinolinderivat verwandelt wird. Wir haben uns daher begnügt, die Monobasicität durch einen (schon früher mitgetheilten) Titrationsversuch festzustellen.

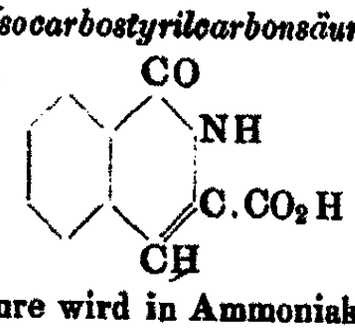
Die Darstellung reiner dicarbonsaurer Schwermetallsalze bietet dagegen keine Schwierigkeit.

Das Bleisalz, $C_6H_4<\begin{matrix}COO\text{———}Pb\\CH:C(OH)\text{—}COO\end{matrix}$, fällt auf Zusatz von Bleizucker zu der in der Hitze bereiteten Lösung von isocumarincarbonsaurem Natrium als käsiger, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag aus.

0.1672 g lieferten 0.1240 g Bleisulfat.

Ber. für $C_{10}H_6PbO_5$	Gefunden
Pb 50.00	50.40 pCt.

Isocarbostyrilcarbonsäure,



Isocumarincarbonsäure wird in Ammoniak gelöst. Beim Ansäuern scheidet sich die in der Ueberschrift bezeichnete Säure in Form thon-

[1]) So fanden wir (bei Anwendung von Natron zum Neutralisiren) in dem Bleisalz 43.20 pCt. Blei und bei Anwendung von Natriumcarbonat 40.80 pCt. Blei, während sich für das Monobleisalz 35.3 pCt. und für das Dibleisalz 50 pCt. Blei berechnen.

erdehydratähnlicher, gelatinöser Flocken aus, welche bei nicht zu grosser Verdünnung den Gefässinhalt in eine steife Gallerte verwandeln. Um vollständiger Substitution sicher zu sein, haben wir die ammoniakalische Lösung in der Regel eine viertel Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Isocarbostyrilcarbonsäure krystallisirt in weissen, seidegläuzenden, sehr feinen Nadeln, welche sich gegen 300° bräunen und bei 320° zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Schon weit unterhalb des Schmelzpunkts beginnt Isocarbostyril in prächtig glitzernden, flachen Nadeln abzusublimiren.

In kaltem Wasser löst sich die Säure sehr wenig, in kochendem spärlich; durch Abkühlung der wässerigen Lösung wird sie in schleimig aussehenden Flocken erhalten. Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Aether und Aceton nehmen sie in der Kälte schwer, etwas reichlicher beim Kochen auf. Die schönsten Krystalle werden aus langsam verdunstendem oder erkaltendem Aceton erhalten. Aus Alkohol erscheint sie in stark verfilzten, feinen Krystallfäden, welche nach dem Trocknen eine seideglänzende, papierähnliche Masse darstellen. — Concentrirte Mineralsäuren nehmen die Säure leicht auf, um sie auf Zusatz von Wasser in gallertigen Flocken wieder abzuscheiden.

Die aus Sprit umkrystallisirte Substanz ergab — bei 100° getrocknet — folgende Werthe:

I. 0.1330 g lieferten 0.3090 g Kohlenstoff und 0.0481 g Wasser.
II. 0.1228 g lieferten 8.4 ccm Stickstoff, Barom. 707 mm, Temp. 10°.

	Ber. für $C_{10}H_7NO_3$	Gefunden I.	II.	
C	63.5	63.36	—	pCt.
H	3.7	4.01	—	»
N	7.4	—	7.60	»

Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine intensiv gelbrothe Färbung. (Empfindliche Reaction.) Kaliumpermanganat wird bei Gegenwart von Soda nach einigen Augenblicken — nicht sofort — entfärbt.

Salze.

Wir haben von diesen nur die metallhaltigen in Substanz dargestellt.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6AgNO_3$, fällt als gelatinös durchscheinender Niederschlag aus, welcher in Wasser, auch kaltem, erheblich löslich ist und durch Eindampfen der wässerigen Lösung ohne Gefahr der Zersetzung in gallertigen Flocken erhalten werden kann. Im Luftbade erhitzt, giebt es schon bei 150—160° ein Sublimat von langen, glänzenden Nadeln, welche bei 208—209° schmelzen und chemisch reines Isocarbostyril darstellen.

0.271 g lieferten 0.0988 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_6AgNO_3$		Gefunden
Ag	36.48	36.46 pCt.

Das **Bleisalz**, $C_{10}H_6pbNO_3$, ist ein voluminöser, krystallinischer Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst, um beim Abkühlen zum grössten Theil wieder auszufallen.

0.1258 g — bei 100° getrocknet — gaben 0.0650 g Bleisulfat.

Ber. für $C_{10}H_6pbNO_3$		Gefunden
Pb	35.3	35.2 pCt.

Das **Kupfersalz**, $C_{10}H_6cuNO_3$, fällt als schweres, krystallinisches Präzipitat von grünlich blauer Farbe. Fast unlöslich in Wasser.

0.2238 g — bei 100° getrocknet — hinterliessen 0.0899 g Kupferoxyd.

Ber. für $C_{10}H_6cuNO_3$		Gefunden
Cu	14.39	14.23 pCt.

Das **Baryumsalz**, $C_{10}H_6baNO_3$, erscheint aus concentrirten Lösungen sofort, aus verdünnten nach kurzem Stehen in glänzend weissen Krystallflocken, welche sich leicht in kochendem Wasser lösen und in irisirenden Häutchen wieder herauskommen.

0.1349 g — bei 100° getrocknet — gaben 0.0604 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_6baNO_3$		Gefunden
Ba	26.7	26.32 pCt.

Das **Zinksalz** scheidet sich nach längerem Stehen in harten, fest an der Wandung haftenden Krystallwarzen ab.

Das **Cadmiumsalz** fällt nach kurzer Zeit in krystallinischen Flocken aus, welche aus erkaltendem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisiren.

Das **Quecksilberoxydsalz** ist ein im ersten Moment gelatinös durchscheinender Niederschlag, welcher sich sehr schnell in glänzende Krystallflocken verwandelt. Leicht löslich in heissem Wasser, beim Erkalten mattglänzende, kleine Nädelchen.

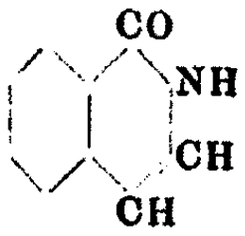
Das **Calciumsalz** scheidet sich nach einigen Augenblicken, besonders schnell beim Schütteln, in glänzenden Krystallflocken aus, welche sich beim Erwärmen noch vermehren und in viel kochendem Wasser auflösen.

Das **Ammoniumsalz** bildet dendritisch verzweigte, leicht lösliche Nadeln.

Acetylchlorid wirkt auf Isocarbostyrilcarbonsäure nicht ein. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° war letztere unverändert (Schmp. 320°, Stickstoffgehalt 8 pCt.) in Form schwach gelblicher, blumenkohlartig gruppirter kleiner Nädelchen auskrystallisirt. Diese, ihr sonst nicht eigene Form behielt die Säure sonderbarer Weise auch nach wiederholter Krystallisation aus kochendem Alkohol bei.

Auch Erwärmen mit überschüssigem Alkali ist ohne Wirkung auf Isocarbostyrilcarbonsäure. Nachdem sie 3—4 Stunden mit Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt worden war, fiel sie beim Ansäuern unverändert aus.

Isocarbostyril,



Die Carbonsäure zerfällt beim Erhitzen schon weit unterhalb des Schmelzpunkts in Kohlensäure und Isocarbostyril, welches in prächtig glitzernden, weissen Nadeln, zum grösseren Theil aber als mehlfeines, schwach gelb gefärbtes Krystallpulver sublimirt. Es enthält in der Regel geringe Mengen unzersetzter Säure, welche leicht durch sodahaltiges Wasser zu entfernen sind. Der Schmelzpunkt des rohen Sublimats liegt daher etwa 10° zu niedrig. Durch Krystallisation aus siedendem Benzol oder Wasser ist es leicht zu reinigen.

Ebenso leicht erhält man die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz durch Erhitzen von isocarbostyrilcarbonsaurem Silber nach der vortrefflichen Methode von Koenigs. Im Luftbad auf 150—160° erwärmt, entlässt dieses Salz ein Sublimat von chemisch reinem Isocarbostyril, welches sich in glänzenden, langen, weissen Prismen am Tiegeldeckel absetzt.

Es schmilzt bei 208—209° und sublimirt ausserordentlich leicht in prachtvoll glänzenden, flachen Nadeln. In kaltem Wasser löst es sich schwer, ziemlich leicht in heissem; beim Abkühlen scheidet es sich in dünnen, seideglänzenden Nadeln aus. Alkohol und noch mehr Aceton, Chloroform und Eisessig nehmen es leicht, Benzol und Aether dagegen — namentlich in der Kälte — schwer auf. Keine dieser Lösungen fluorescirt — was wir besonders hervorheben, weil man bei einem nicht vollkommen reinem Präparat hellblaue Fluorescenz beobachtet.

Die hübschesten Krystalle — lebhaft atlasglänzende, silberweisse Nadeln — werden aus erkaltendem Benzol erhalten. Concentrirte Mineralsäuren nehmen Isocarbostyril unter Salzbildung auf.

I. 0.1244 g gaben 0.3383 g Kohlensäure und 0.0569 g Wasser.
II. 0.1035 g gaben 9.2 ccm Stickstoff, Barom. 705 mm, Temp. 10°.

	Ber. für C_9H_7NO	Gefunden I.	II.	
C	74.48	74.17	—	pCt.
H	4.82	5.08	—	»
N	9.65	—	9.84	»

Die typischen Alkaloïdreagentien erzeugen in der wässerigen Lösung des Isocarbostyrils folgende Fällungen:

Phosphorwolframsäure — einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser leicht auflöst und beim Abkühlen in glänzenden Nadeln herauskommt.

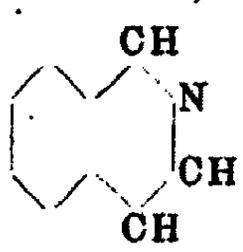
Phosphormolybdänsäure — im Verlauf weniger Augenblicke einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Jodwismuth, Jodkalium — voluminöse, schwarze Flocken.

Jod, Jodkalium — ebenso.

Mercurinitrat — ein voluminöses, weisses, auch in kochendem Wasser schwer lösliches Präcipitat.

Isochinolin,



wurde erhalten, als man ein Gemisch von Isocarbostyril mit seinem siebenfachen Gewicht Zinkstaub auf dem Verbrennungsofen in knieförmig gebogenen Röhren erhitzte. Wegen der stark ausgeprägten Sublimationsfähigkeit des Isocarbostyrils ist es zur Erzielung vollständiger Reduction nothwendig, eine lange Schicht reinen Zinkstaubs vorzulegen. Arbeitet man in kleinem Maassstab (so dass die gesammte Schichtlänge 13—14 cm nicht übersteigt), so sind die Ausbeuten ziemlich befriedigend.

Das Destillat ist ein braungelbes Oel, welches sich in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz auflöst. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzieht man der ätherischen Lösung das Isochinolin. Im Aether verblieben nichtbasische, leicht krystallisirende Producte, welche vorläufig zurückgestellt wurden.

Das Isochinolin wird durch Natronlauge aus seiner sauren Lösung abgeschieden und durch Destillation im Dampfstrom gereinigt. Man erhält es so als wasserhelles, farbloses Oel, dessen Geruch von demjenigen des Theerisochinolins nicht zu unterscheiden ist. Auf Eis gebracht, erstarrt es im Verlauf weniger Minuten vollständig zu einer weissen Krystallmasse.

Das Pikrat ist ein krystallinischer, in kochendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslicher Niederschlag, welcher durch Krystallisation aus Wasser die Form langer, seideglänzender Nadeln vom Schmp. 220—221° annimmt. (Gabriel 220—221°, Hoogewerff und van Dorp 222—223.5°, Pictet und

Popovici[1]) 223°). Uebrigens ist das Tempo des Erhitzens von Einfluss auf den Schmelzpunkt: geschieht dasselbe sehr langsam, so findet man ihn 1—2° niedriger.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser fast garnicht und in siedendem ausserordentlich schwer löslich; diese Lösungen erscheinen daher nahezu farblos. Durch Abkühlung derselben erhält man es in Form mattglänzender, sehr feiner gelber Nädelchen, welche sich grösstentheils als schweres Präcipitat zu Boden setzen. Sie erweichen und dunkeln bei etwa 210—215°, um bei 224—226° zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen.

Das Goldsalz des Theerisochinolins verhält sich ebenso.

Beim Erhitzen mit Natrium verwandelte sich unser Präparat — genau wie das Theerproduct — in eine schwarze Masse, welche vermuthlich polymere (mit Wasserdampf nicht flüchtige) Basen enthält. Bei längerem Erhitzen trat Ammoniakgeruch auf.

Durch ein bedauerliches Versehen ging unser ganzer Isochinolinvorrath, welcher für Analysen, Siedepunkt- und Schmelzpunktsbestimmungen dienen sollte, verloren. Wir werden die betreffenden Daten später nachtragen.

---

167. Eduard Buchner und Hans Dessauer: Ueber Carbonsäuren des Phenyltrimethylens.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns eine Phenyltrimethylendicarbonsäure beschrieben[2]), welche aus dem Additionsproducte von Diazoessigäther und Zimmtsäureäther, dem Phenylpyrazolindicarbonsäureäther[3]), durch Stickstoffabspaltung und Verseifen erhalten worden war. Die Natur dieser Verbindung als Trimethylenderivat wurde damals aus ihrer Beständigkeit gegen Permanganat in alkalischer Lösung gefolgert.

---

[1]) Diese Berichte XXV, 734.

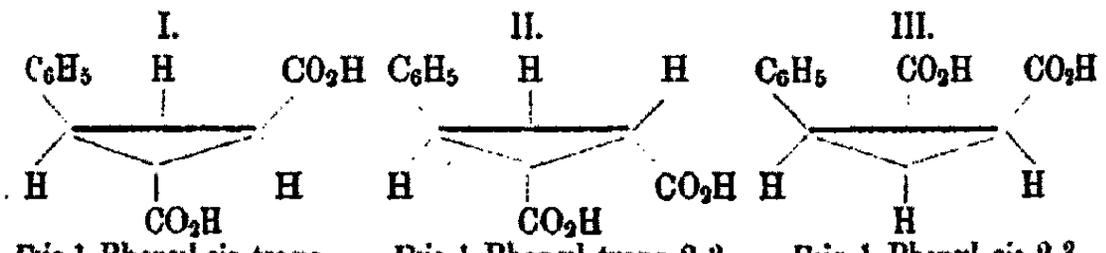
[2]) Diese Berichte XXI, 2646.

[3]) Die Beweise für die Constitution dieses Körpers sollen in einer späteren ausführlichen Abhandlung niedergelegt werden. Vergl. auch E. Buchner, Habilitationsschrift. München 1891. 62.

Wir haben nun die Untersuchung dieser Phenyltrimethylendicarbonsäure von neuem aufgenommen und die Richtigkeit der früheren Annahme in jeder Hinsicht bestätigt gefunden. Die Säure wird in Soda gelöst bei vielstündigem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam nicht angegriffen; Brom in Eisessiglösung bleibt selbst im kochenden Wasserbad ohne Einwirkung; die Verbindung krystallisirt endlich aus höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure nach mehrtägigem Stehen, über Aetzkali wieder unverändert aus. Dieses Verhalten lässt keinen Zweifel darüber, dass der Körper nicht zur Klasse der ungesättigten Säuren gerechnet werden darf; unter Berücksichtigung seiner empirischen Zusammensetzung kann er sich demnach nur von einem Kohlenwasserstoff mit ringförmig geschlossener Kohlenstoffkette, von einem Trimethylenderivate ableiten.

Was die genauere Constitution dieser Phenyltrimethylendicarbonsäure, zunächst die Stellung der drei Substituenten betrifft, so darf aus der Synthese des Körpers aus Zimmtester und Diazoessigester mit Sicherheit gefolgert werden, dass jedes Kohlenstoffatom des Trimethylenringes mit einer substituirenden Gruppe verbunden, die Säure also insofern symmetrisch aufgebaut sein muss. Hiermit ist aber die Frage nach der Constitution der Verbindung noch nicht erschöpft. Gilt das Le Bel-van't Hoff'sche Gesetz, so sind bei hydrirten ringförmigen Gebilden, also auch in unserem Falle, stereochemische Isomerien zu erwarten; in der That wurden solche speciell bei den Carbonsäuren des Trimethylens auch bereits mehrfach aufgefunden[1]). Mit Hülfe der Kekulé'schen Kohlenstoffmodelle lässt sich sehr leicht entwickeln, dass, wenn wir von Spiegelbildern absehen, in Folge der Gleichwerthigkeit der drei Ringkohlenstoffatome nur drei stereoisomere Phenyltrimethylendicarbonsäuren möglich sind, welche an jedem Ringkohlenstoffatome einen Substituenten besitzen.

Symmetrische Dicarbonsäuren des Phenyltrimethylens.
(Ohne Berücksichtigung von Spiegelbildern.)



*l*cis 1-Phenyl-cis-trans-2, 3-dicarbonsäure. *l*cis 1-Phenyl-trans-2, 3-dicarbonsäure. *l*cis 1-Phenyl-cis-2, 3-dicarbonsäure.

Diese drei Phenyltrimethylendicarbonsäuren unterscheiden sich einerseits durch die räumliche Stellung der Substituenten gegen die

[1]) E. Buchner, diese Berichte XXIII, 702. Buchner und Witter, diese Berichte XXIII, 2584. Bekanntlich stehen die dortigen Ausführungen auch vollkommen in Einklang mit den Ansichten E. Baumann's über die Constitution der isomeren Trithiosaldehyde, diese Berichte XXIV, 3591.

Ringebene, andererseits durch die räumliche Stellung der Substituenten gegen einander. In II und III sind im Gegensatze zu I die Carboxyle auf gleicher Seite der Ebene des Trimethylenringes angeordnet und, wie sich besonders bei directer Betrachtung der Kekulé'schen Modelle ergiebt, einander räumlich genähert, womit, nach allen bisherigen Erfahrungen zu schliessen, eine grössere Neigung zur Bildung eines inneren Anhydrides unter Abspaltung von Wasser verbunden ist[1]).

Die untersuchte Phenyltrimethylendicarbonsäure geht schon beim Destilliren in ein Anhydrid über, welches sich durch Auflösen in Soda und Ansäuern bereits wieder in die ursprüngliche Säure zurückführen lässt. Schema I ist sonach ausgeschlossen, es können nur die Formeln II und III in Betracht kommen. Eine sichere Entscheidung zwischen beiden zu treffen, war uns bisher nicht möglich. Wir bezeichnen die Säure deshalb vorläufig als Γ_α-Phenyltrimethylendicarbonsäure.

Umlagerungsversuche z. B. durch Erhitzen wurden bis jetzt nur wenige und mit geringem Erfolge ausgeführt; neben grossen Mengen des Anhydrides der unveränderten Säure resultirte nur eine äusserst kleine, jede weitere Untersuchung ausschliessende Quantität einer Säure vom Schmelzpunkt 98°. Dagegen haben wir uns bemüht, auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen. Ausser mittelst Diazoessigäthersynthese sind schon früher zahlreiche Carbonsäuren des Trimethylens durch Einwirkung von Natriummalonsäureäther auf gebromte Kohlenwasserstoffe und Fettsäureäther erhalten worden. Ausgehend vom Zimmtesterbibromid war in dieser Weise voraussichtlich eine Phenyltrimethylentricarbonsäure zu erzielen[2]), welche als Malonsäurederivat wahrscheinlich leicht unter Abspaltung von Kohlendioxyd in eine Dicarbonsäure überführbar sein sollte. Der erste Theil dieser Hoffnungen liess sich leicht realisiren. Wir erhielten in bekannter Weise operirend ein öliges Estergemenge, aus welchem sich durch Fractioniren im Vacuum das nach einigen Wochen erstarrende Hauptproduct isoliren liess. Die Analysen des Esters führten zu der erwarteten Formel $C_6H_5 . C_3H_2 . (COOCH_3)_3$, welche durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, sowie durch die Untersuchung der zugehörigen Säure von der Zusammensetzung $C_6H_5 . C_3H_2 . (COOH)_3$ weiter bestätigt wurde. Ester und Säure sind beständig gegen Permanganat in alkalischer Lösung; die Säure wird von Natriumamalgam selbst bei Siedetemperatur nicht an-

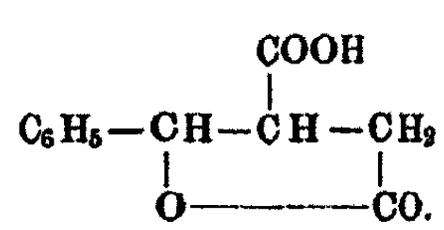
[1]) Vergl. von Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 258, 179.

[2]) Hierauf haben vor einigen Jahren bereits M. Conrad und M. Guthzeit hingewiesen (diese Berichte XVII, 1188); die Ausführung der Reaction wurde uns auf Anfrage aber freundlichst überlassen.

gegriffen. Wir dürfen sie demnach als Phenyltrimethylenderivat und zwar nach ihrer Entstehung als 1-Phenyl-2, 2, 3-tricarbonsäure betrachten.

Zur Kohlensäureabspaltung wurde diese Substanz im Vacuum erhitzt und schliesslich destillirt, wobei ein rasch erstarrendes Oel überging. Der Körper krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 88° und gab bei der Analyse merkwürdigerweise Zahlen, welche auf eine Monocarbonsäure von der Formel $C_6H_5 . C_3H_4 . COOH$ stimmten. Zu unserer besonderen Ueberraschung zeigte sich ferner, dass die Substanz von Permanganat ausserordentlich leicht oxydirt wird. Demnach war die Vermuthung wohl begründet, es möchte hier eine ungesättigte Säure vorliegen. In der That wurde von Fittig und Jayne[1]) eine Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5 . CH = CH . CH_2 . COOH$, beschrieben, welche mit unserem Körper die gleiche empirische Zusammensetzung und nahezu den gleichen Schmelzpunkt, nämlich 86°, haben soll. Im Verhalten des Kalk- und Barytsalzes schienen jedoch nicht unwesentliche Differenzen zu bestehen, worauf wir weiter unten ausführlich zu sprechen kommen. Diese anscheinenden Unterschiede haben uns etwas Zeit und leider auch das ganze Material gekostet, da sie zu einer ausführlichen Untersuchung unserer Säure und schliesslich zu directem Vergleiche mit Phenylisocrotonsäure nöthigten. Dabei ergab sich vollkommene Uebereinstimmung der beiden Substanzen.

An Stelle eines Phenyltrimethylenderivates war also eine ungesättigte Säure erhalten worden. Nach Fittig und Jayne entsteht Phenylisocrotonsäure — und wir können diese Angabe vollkommen bestätigen — quantitativ beim Destilliren der Phenylparaconsäure, einer Lactonsäure von der Formel:



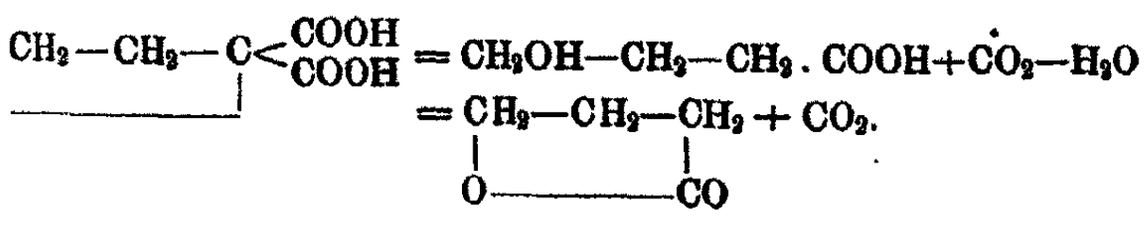
Es wird dabei offenbar nach Abspaltung eines Moleküles Kohlensäure der Lactonring zunächst unter Bildung von Phenyl-γ-oxybuttersäure gesprengt, welche dann weiter in Phenylisocrotonsäure übergeht. Auch in unserem Falle könnte die Phenylisocrotonsäure aus einer entsprechenden Lactonsäure in ganz analoger Weise entstanden sein. Die Säure $C_6H_5 . C_6H_5O_6$ wäre dann keine Phenyltrimethylentricarbonsäure, sondern z. B. eine carboxylirte Phenylparaconsäure. Dieser Annahme steht auch ihre Beständigkeit gegen Permanganat nicht im

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 97.

Wege, denn Phenylparaconsäure wird bei Gegenwart von Soda von Permanganat nicht angegriffen. Wohl aber ist damit die Existenz eines Trimethylesters unvereinbar, aus welchem unsere Säure durch Verseifen, wie oben erwähnt, erhalten wurde.

Die Säure $C_6H_5 . C_6H_5O_6$ kann demnach nur eine Phenyltrimethylentricarbonsäure sein; beim Destilliren derselben vollzieht sich ein mit Ringsprengung verbundener Uebergang in eine ungesättigte Verbindung. Diese Reaction scheint jeglicher Analogien zu entbehren. Die beiden Trimethylen-1, 1, 2, 3-tetracarbonsäuren gehen durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in die Tricarbonsäuren über[1]; die Trimethylen-1, 1, 2, 2-tetracarbonsäure giebt bei gleicher Behandlung eine Dicarbonsäure[2]; die Trimethylen-1, 1, 2-tricarbonsäure endlich liefert ebenfalls eine Dicarbonsäure[3]. In allen diesen Fällen bleibt also der Trimethylenring beim Erhitzen und Destilliren erhalten. Doch ist ein Beispiel bekannt, bei welchem ein Trimethylenderivat durch Destilliren unter theilweiser Ringspaltung zerfällt: Die Trimethylen-1, 1-dicarbonsäure giebt hierbei ein Gemenge von der zugehörigen Monocarbonsäure und Butyrolacton. Fittig und Roeder, welche diese Reaction beschrieben[4], haben die Trimethylen-1, 1-dicarbonsäure damals allerdings noch als ungesättigte Säure, als Vinaconsäure betrachtet, welcher Irrthum bekanntlich schon längere Zeit aufgeklärt ist[5].

Nach den Angaben von Fittig und Ennes gehen 30 pCt. der angewandten Dicarbonsäure in Butyrolacton und Kohlensäure über[6]. Die Reaction ist offenbar so zu denken, dass, nachdem Kohlensäure abgespalten, unter Sprengung des Trimethylenringes intermediär γ-Oxybuttersäure gebildet wird und diese sofort in das Lacton übergeht, etwa nach den Formeln:



[1]) Perkin jun., Journ. of Chem. Soc. 47, 824. Buchner und Witter, diese Berichte XXIII, 2584.

[2]) Guthzeit und Dressel, Ann. Chem. Pharm. 256, 197.

[3]) Conrad und Guthzeit, diese Berichte XVII, 1187.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 227, 23.

[5]) Perkin jun., Journ. of Chem. Soc. 47, 818. Buchner, diese Berichte XXIII, 704. Hieran wird auch das spectrometrische Verhalten dieser Verbindungen nichts zu ändern vermögen; vergl. Brühl, diese Berichte XXIV, 3734, Anm.

[6]) Ann. Chem. Pharm. 227, 23 Anm.

In ganz analoger Weise lässt sich nun auch der Uebergang unserer Phenyltrimethylentricarbonsäure zunächst in eine Lactonsäure formuliren, aus welcher, wie aus Phenylparaconsäure, leicht die Phenylisocrotonsäure hervorgehen kann.

Wir gedenken unsere Phenyltrimethylentricarbonsäure, vorläufig als Γ_α1-Phenyltrimethylen-2, 2, 3-tricarbonsäure bezeichnet, noch einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen und hoffen durch Anwendung gelinderer Mittel daraus doch die zugehörige Dicarbonsäure zu erhalten, welche wahrscheinlich mit der beschriebenen Γ_α-Dicarbonsäure nicht identisch sein dürfte, denn die letztere resp. ihr Anhydrid destillirt unzersetzt.

Γ_α1-Phenyltrimethylen-2, 3-dicarbonsäure.

Die Säure wurde genau wie früher[1]) durch Verseifen des zugehörigen Aethylesters erhalten; die Ausbeute an krystallisirter Verbindung war dabei jedoch bemerkenswerther Weise immer eine geringe, die Hauptmenge des Verseifungsproductes blieb als nicht erstarrendes Oel zurück. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass der flüssige Aethylester, dessen Analyse früher publicirt wurde, aus einem Gemenge isomerer Ester besteht; wir hoffen darüber mit Hülfe des krystallisirenden Methylesters, welcher synthetisch ganz analog wie der Aethylester erhalten werden kann, Aufschluss zu erzielen.

Die früheren Angaben, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Verhalten gegen Permanganat, wurden bestätigt; die Beständigkeit gegen Natriumamalgam, Brom und Bromwasserstoffsäure ist bereits oben erwähnt worden. Die Säure giebt zwei Reihen von Salzen, entsprechend den Formeln

$$C_6H_5 . C_5H_4O_4\overset{I}{Me} \text{ und } C_6H_5 . C_5H_3O_4\overset{I}{Me}_2.$$

Dimethylester: geht bei 20 *mm* zwischen 200 und 214° über und erstarrt allmählich; krytallisirt aus Ligroïn in farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 63°.

0.1590 g gaben 0.3867 g Kohlensäure und 0.0908 g Wasser.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gefunden
C	66.67	66.33 pCt.
H	5.98	6.35 »

Neutrales Silbersalz: aus der mit Natronlauge neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt; ziemlich beständig; wurde bei 100° getrocknet.

0.2038 g hinterliessen beim Glühen 0.1048 g Silber.

	Ber. für $C_{11}H_8O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	51.44	51.41 pCt.

[1]) Diese Berichte XXI, 2646.

Saures Natronsalz: aus der concentrirten Lösung des neutralen Natronsalzes durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ausgefällt; wurde aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt in seidenglänzenden dünnen Nadeln erhalten und bei 110° getrocknet.

0.1764 g gaben 0.0548 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_9O_4Na$		Gefunden
Na	10.09	10.07 pCt.

Anhydrid: beim Erhitzen der Phenyltrimethylendicarbonsäure im Vacuum geht ein gelbliches, ganz erstarrendes Oel über, welches sich bei der Analyse als das innere Anhydrid der Säure auswies. Hiernach ist die frühere Annahme, die Substanz sei die Monocarbonsäure[1]) zu berichtigen; die beobachtete Kohlensäureabspaltung kann nur ganz nebensächlicher Natur sein. Schmelzpunkt 134°. Aus viel kochendem Aether umkrystallisirt. Wird beim Zerreiben stark elektrisch.

I. 0.2459 g gaben 0.6313 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.
II. 0.1971 g gaben 0.5060 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.
III. 0.1587 g gaben 0.4085 g Kohlensäure und 0.0649 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_8O_3$		Gefunden I.	II.	III.	
C	70.21	70.00	70.01	70.18	pCt.
H	4.25	4.45	4.35	4.54	»

Dieses Anhydrid löst sich in kochender Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung; beim Ansäuern mit Salzsäure fällt dann wieder die ursprüngliche Dicarbonsäure aus, wie durch den Schmelzpunkt 174° und folgende Analyse constatirt wurde.

0.2480 g gaben 0 5807 g Kohlensäure und 0.1132 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$		Gefunden
C	64.07	63.84 pCt.
H	4.85	5.07 »

*Γ*α1-Phenyltrimethylen-2, 2, 3-tricarbonsäure.

Diese Säure wurde durch Verseifen des zugehörigen Trimethylesters mit wässriger Natronlauge dargestellt und aus der feuchten Aetherlösung durch langsamen Zusatz von Ligroïn in grossen Krystallen mit 4 Mol. Krystallwasser erhalten. Dieselben verwittern an der Luft, werden bei 110° vollständig wasserfrei und schmelzen dann bei 188° unter starker Gasentwicklung, aber ohne Verfärbung.

0.2836 g gaben bei 110° getrocknet 0.0636 g Wasser.

I. 0.1784 g gaben bei 120° getrocknet 0.3752 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.

II. 0.2116 g gaben bei 110° getrocknet 0.4464 g Kohlensäure und 0.0835 g Wasser.

[1]) Diese Berichte XXI, 2646.

Ber. für $C_{19}H_{10}O_6 + 4$ aq		Gefunden
4 aq	22.37	22.43 pCt.

Ber. für $C_{19}H_{10}O_6$		Gefunden I.	II.
C	57.60	57.35	57.54 pCt.
H	4.00	4.50	4.39 »

Die Lösung dieser Säure in überschüssiger Soda entfärbt Permanganat nicht. Auch nach 14 stündigem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam war keine Reduction eingetreten.

Trimethylester. Diese Verbindung wurde auf synthetischem Wege durch 8 stündiges Kochen von 26.4 g Malonsäuremethylester (1 Mol.) und 9.2 g Natrium (2 Atome) gelöst in möglichst wenig Methylalkohol unter Zugabe von 64.4 g gepulvertem Bibromhydrozimmtsäuremethylester (1 Mol.) erhalten. Das neutral reagirende Product wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, mehrmals mit Aether durchgeschüttelt und dieser Auszug über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestilliren des Aethers scheidet sich gewöhnlich schon sehr bald eine geringe Menge farbloser, sehr kleiner Krystalle ab, wie sich bei der Untersuchung ergab, Aethantetracarbonsäuremethylester. (Näheres hierüber siehe die nächstfolgende Mittheilung). Das ölige Hauptproduct wird der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, wobei bei 20 mm Druck sich aus obiger Menge z. B. folgende Fractionen ergaben:

1)	110—165°	1.8 g
2)	—195°	11.0 g
3)	—205°	7.0 g
4)	—211°	30.8 g
5)	über 211°	0.2 g.

Fraction 5) war etwas röthlich gefärbt; im Kölbchen hinterblieb nur ein geringer Rückstand. Untersucht ist bisher nur Fraction 4) das Hauptproduct, welches nach mehreren Wochen vollständig erstarrte. Dasselbe wurde aus kochendem Ligroïn (Sdp. 50 — 60°) in farblosen Nadeln erhalten.

I. 0.2302 g gaben im Platinschiff 2 Stunden bei 90 — 95° getrocknet 0.5180 g Kohlensäure und 0.1175 g Wasser.

II. 0.2573 g gaben 0.5796 g Kohlensäure und 0.1330 g Wasser.

III. 0.1540 g gaben 0.3463 g Kohlensäure und 0.0785 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{16}O_6$		Gefunden I.	II.	III.
C	61.65	61.37	61.45	61.33 pCt.
H	5.48	5.67	5.74	5.66 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig ergab folgende Werthe:

Substanz	Eisessig	Depression	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}O_6$
0.1935 g	13.7105 g	0.19°	289.5	292
0.6175 g	13.7105 g	0.60°	292.8	—

Die Substanz, welche gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig ist, muss als Phenyltrimethylentricarbonsäuremethylester angesprochen werden. Schmp. 47°; Sdp. 209—210° bei 20 mm.

Monokaliumsalz. Dasselbe wurde durch Verseifen des Esters mit Kalilauge, Eindampfen auf die Hälfte, nachdem mit Essigsäure neutralisirt, Ansäuern mit Eisessig und Zusetzen von 1 Vol. Alkohol erhalten und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

I. 0.1790 g gaben im Vacuum getrocknet 0.3261 g Kohlensäure und 0.0543 g Wasser.

II. 0.2083 g gaben 0.0626 g Kaliumsulfat.

	Ber. für $C_{12}H_9O_6K$	Gefunden I.	II.	
C	50.00	49.67	—	pCt.
H	3.13	3.37	—	»
K	13.54	—	13.47	»

Phenylisocrotonsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz wurde vom Krystallwasser befreite Phenyltrimethylentricarbonsäure, wie bereits erwähnt, im Kohlendioxydstrome auf 180—200° erhitzt und schliesslich im Vacuum destillirt, wobei die neue Verbindung bei 25 mm Druck zwischen 205 und 215° als rasch erstarrendes Oel überging. Ausbeute etwa 50 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmateriales; daneben konnte noch das Auftreten von Nebenproducten beobachtet werden, deren Untersuchung aber nicht vollendet ist. Die Säure wird aus viel kochendem Wasser in farblosen Nadeln erhalten und im Vacuum getrocknet.

I. 0.1851 g gaben 0.5003 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.

II. 0.1947 g gaben 0.5276 g Kohlensäure und 0.1131 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden I.	II.	
C	74.07	73.71	73.89	pCt.
H	6.17	6.34	6.45	»

Den Schmelzpunkt der Säure bestimmten wir zu 88°, Jayne giebt 86° an [1]). Permanganat wird von einer Lösung der Phenyliso-

[1]) Wir verwenden zur Schmelzpunktbestimmung stets Kölbchen mit langem Hals, wie solche z. B. E. Fischer in seiner Anleitung zur Darstellung organischer Präparate empfiehlt; die geringe Schmelzpunktdifferenz wird zum Theil darauf zurückzuführen sein.

crotonsäure in überschüssiger Soda momentan entfärbt, auch grosse Mengen. Bei intensiver Behandlung mit Natriumamalgam in kochender Lösung entsteht die gegen Permanganat beständige γ-Phenylbuttersäure, Schmp. 49° (Jayne 47.5°), berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$, C 73.17, H 7.32, gefunden C 72.77, H 7.40 pCt. Das Kalksalz dieser Säure wurde bei freiwilligem Verdunsten in zu Doppel-Fächern angeordneten Nädelchen, nicht als amorphe Masse, wie es Jayne beschreibt, erhalten und gab im Vacuum getrocknet 10.76 statt der berechneten 10.92 pCt. Ca. Brom wird von Phenylisocrotonsäure in Schwefelkohlenstofflösung ausserordentlich leicht aufgenommen und zwar 2 Atome, unter Bildung der in Nadeln krystallisirenden Phenylbibrombuttersäure, Schmp. 136°; berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, Br 49.68 pCt., gefunden 49.48. Aus einer Lösung der Phenylisocrotonsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure konnte nach 5tägigem Stehen zwar nicht mehr das directe Einwirkungsproduct, Phenylbrombuttersäure, wohl aber γ-Phenylbutyrolacton, Schmp. 37°, sowie aus diesem γ-Phenyloxybuttersäure, Schmp. 76° erhalten werden. Alle diese Reactionen sprechen dafür, dass die untersuchte Substanz thatsächlich Phenylisocrotonsäure ist; wie schon erwähnt, haben wir dies durch einen directen Vergleich mit nach Fittig hergestelltem Material bestätigen können.

Silbersalz: aus dem Ammonsalz durch Silbernitrat ausgefällt; wird bei 100° schwarz. Nur im Vacuum getrocknet.

0.1668 g hinterliessen beim Glühen 0.0668 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_9O_2Ag$		Gefunden
Ag	40.15	40.05 pCt.

Giebt beim Erhitzen ein krystallisirendes Destillat, aus welchem durch Aufnehmen in Natronlauge und Ansäuern leicht wieder die ursprüngliche Säure, Schmp. 88° gewonnen werden kann.

Calciumsalz. Dieses Salz soll nach Jayne in Wasser sehr leicht löslich sein [1]); wir erhielten aber bereits in 4 procentiger, mit Ammoniak neutralisirter Lösung der Säure durch Calciumacetat eine starke, aus feinen Nadeln bestehende Fällung. Nach Jayne verliert die Verbindung ferner bei 60° nur $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, der Rest kann nicht ohne Zersetzung entfernt werden; die sämmtlichen 3 Mol. Krystallwasser entweichen aber, wie wir fanden, schon im Vacuum über Schwefelsäure. Von den nachfolgenden Bestimmungen sind die unter I angeführten mit Material aus Phenylparaconsäure, die unter II mit Material aus Phenyltrimethylentricarbonsäure gewonnen.

I. 0.3967 g verloren im Vacuum 0.0529 g Wasser.
II. 0.2120 g verloren im Vacuum 0.0272 g Wasser.

Ber. für $(C_{10}H_9O_2)_2Ca + 3$ aq		Gefunden I.	Gefunden II.
3 aq	12.98	13.34	12.83 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 102.

I. 0.3061 g im Vacuum getrocknet hinterliessen 0.0474 g Calciumoxyd.
II. 0.1841 g im Vacuum getrocknet hinterliessen 0.0285 g Calciumoxyd.

	Ber. für $(C_{10}H_9O_2)_2Ca$	Gefunden I.	II.
Ca	11.05	11.06	11.06 pCt.

Baryumsalz: auch dieses Salz soll nach Jayne leicht löslich sein; wir erhielten es beim Versetzen einer Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Baryumacetat als dicken weissen Niederschlag; es lässt sich bequem aus kochendem Wasser umkrystallisiren, da es beim Erkalten grossentheils wieder ausfällt. Enthält 3 Mol. Krystallwasser, bestimmt durch Trocknen bei 100°; berechnet für 3 aq 10.53, gefunden 11.02 pCt.; berechnet für $(C_{10}H_9O_2)_2Ba$ 29.85, gefunden 29.68 pCt. Ba.

---

168. Eduard Buchner: Kleine Mittheilungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Ueber symm. Aethantetracarbonsäure

von H. Witter.

Gelegentlich von Synthesen eines Trimethylentetracarbonsäureäthers mittelst Natriummalonsäureester und Bibrombernsteinester sowohl als auch Bromfumarester, über welche später berichtet werden soll,[1]) wurde stets das Auftreten sehr kleiner Mengen eines durch seine Schwerlöslichkeit in Aether ausgezeichneten, in winzigen Kryställchen sich ausscheidenden Körpers beobachtet, über dessen Entstehung bei dieser Reaction wir uns zunächst keine Rechenschaft zu geben vermochten. Aufklärung brachte erst die Thatsache, dass dieselbe Verbindung, ebenfalls nur in geringer Menge bei der Einwirkung von Zimmtesterbibromid auf Natriummalonsäureester gebildet wird, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Dessauer beobachten konnte.[2]) Die gebromten Säureester waren daher offenbar bei der Entstehung des Körpers überhaupt nicht betheiligt; die Substanz wird durch Zusammentreten zweier Malonesterreste gebildet, sie ist nichts anderes als symm. Aethantetracarbonsäureester:

$$X-CH(X)- + -HC(X)-X = X-CH(X)-HC(X)-X.$$

[1]) Vergl. Buchner und Witter, diese Berichte XXIII, 2585; ferner H. Witter, Dissertation, Rostock 1891, 34.

[2]) Siehe die vorhergehende Mittheilung.

Hiermit stimmen die nachfolgenden Analysen und das Verhalten sowohl des Methylesters wie der Säure überein. Bekanntlich ist der zugehörige Aethylester schon mehrfach, so durch Einwirkung von Natriummalonester auf Chlormalonester, dann von Jod auf Natriummalonester erhalten worden. Conrad und Bischoff[1]), welche ihn zuerst unter dem Namen Acetylentetracarbonsäureester beschrieben haben[2]), konnten jedoch, ebensowenig wie Guthzeit[3]), die zugehörige Säure isoliren, sie erhielten entweder eine Tricarbonsäure oder eine Estersäure; die Beständigkeit der Aethantetracarbonsäure hängt offenbar sehr von der Concentration des verseifenden Alkalis ab.

Aethantetracarbonsäuremethylester. Die Verbindung krystallisirt aus viel kochendem Aether beim Erkalten in farblosen Kryställchen. Schmp. 138°.

I. 0.2479 g gaben 0.4143 g Kohlensäure und 0.1256 g Wasser.
II. 0.2714 g gaben 0.4563 g Kohlensäure und 0.1396 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_8$	Gefunden I.	II.
C	45.80	45.58	45.85 pCt.
H	5.34	5.63	5.72 »

Eine Molecalargewichtsbestimmung nach Raoult führte zu folgendem Ergebniss:

Substanz	Eisessig	Depression	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}O_8$
0.1196 g	17.38 g	0.10°	268	262

Aethantetracarbonsäure: 1 g Ester wurde mit 4.5 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1.2) und 4.5 ccm Wasser 1½ Stunden gekocht, darauf neutralisirt, eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Beim Abdestilliren des Lösungsmittels schieden sich kleine Nadeln aus, welche bei 167—169° unter Gasentwicklung aber ohne Verfärbung schmelzen.

0.2282 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0.2922 g Kohlensäure und 0.0660 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_6O_8$	Gefunden
C	34.95	34.93 pCt.
H	2.91	3.21 »

Die Säure ist in alkalischer Lösung gegen Permanganat beständig und gebt, wie zu erwarten, bei andauerndem Erhitzen auf 180° in Bernsteinsäure über, welche aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 185° zeigte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 214, 68.
[2]) Wir glauben, die Substanz besser als Aethantetracarbonsäure zu bezeichnen, da der frühere Name unwillkürlich die falsche Vorstellung erweckt, als habe man es mit einer ungesättigten Verbindung zu thun.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 214, 72.

2. Ueber Citronensäure

von H. Witter.

Unter dem Namen Isomalsäure wurde von H. Kämmerer im 139. Bande von Liebig's Annalen, S. 257, eine Verbindung ausführlich beschrieben, deren Silbersalz sich aus dem »Silberbade« einer photographischen Anstalt ausgeschieden hatte. Auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit der Isomalsäure und ihres Natronsalzes glaubt nun W. Ostwald[1]) »dieselbe nebst ihren Abkömmlingen für immer aus der chemischen Litteratur streichen« zu dürfen, sie sei mit Citronensäure identisch, während nach H. Kämmerer gerade »ein vergleichendes Studium der beiden Säuren jeden Zweifel bezüglich ihrer Verschiedenheit beseitigte«.

Die nachfolgenden Beobachtungen scheinen uns den Schlüssel zur Lösung dieser Widersprüche zu bieten. Sie machen es recht wahrscheinlich, dass Kämmerer's Isomalsäure nichts anderes als wasserfreie Citronensäure ist[2]), welche indess der krystallwasserhaltigen Citronensäure durchaus nicht so nahe steht, wie dies sonst bei ohne und mit Wasser krystallisirenden Verbindungen[3]) der Fall zu sein pflegt. Wir gedenken die obige Vermuthung noch experimentell weiter zu verfolgen.

Bei Darstellung von Akonitsäure aus Citronensäure nach der Methode von Hentschel haben wir die schwefelsauren Mutterlaugen in Untersuchung gezogen und daraus neben Akonitsäure eine Säure isolirt, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 153° zeigte. Da die gebräuchlichsten Lehrbücher, selbst Beilstein[3]), nichts von der gewiss auffälligen Eigenschaft der einmal wasserfrei krystallisirten Citronensäure, beim Umkrystallisiren auch aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei anzuschiessen, enthalten, erkannten wir die Natur unserer Substanz als unverändertes Ausgangsproduct nicht sofort.

Die beachtenswerthe Thatsache, dass der Unterschied zwischen krystallwasserhaltiger und wasserfreier Citronensäure auch noch in wässriger Lösung fortbesteht, veranlasste uns zu einigen weiteren Versuchen. Wasserfreie Citronensäure wird am besten gewonnen durch Eindampfen der wässrigen Lösung der wasserhaltigen Säure bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist. Beim Erkalten scheidet sich die wasserfreie Säure in farblosen Krystallen vom Schmp. 153° aus; bei 130° geht also die krystallwasserhaltige Säure selbst bei Gegenwart von Wasser in die wasserfreie Modification über. Trägt man in eine

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3534.

[2]) Die Formel $C_4H_6O_5$ der Isomalsäure entspricht $C_8H_8O_7 + \frac{1}{2}aq$.

[3]) II. Auflage Bd. I, 699; dagegen fanden sich in der Folge unsere Beobachtungen bestätigende Angaben im »Comm. z. Arzneib.« von Hager, F. u. H., III. Aufl. 72, sowie einige Worte darüber in Fehling's Hdwb.

kalte concentrirte Lösung wasserfreier Citronensäure einen Krystall wasserhaltige Säure ein, so scheidet sich wasserhaltige Säure aus. Umgekehrt gelingt es aber nicht, aus einer kalt gesättigten Lösung wasserhaltiger Säure durch Eintragen eines Krystalles wasserfreier Säure diese letztere zu erzielen, es bilden sich trotzdem wasserhaltige Krystalle. Die wasserfreie wie die wasserhaltige Citronensäure geben beim Esterificiren mit Methylalkohol und Salzsäure denselben Methylester, Schmp. 78—79°. Wird dieser nun durch Kochen mit Natronlauge verseift, das Bleisalz dargestellt und mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, so resultirt auch beim Eindampfen im Vacuum immer die wasserfreie Säure. Wird dagegen wasserhaltige Citronensäure ins Bleisalz übergeführt und dieses Salz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man bekanntlich die krystallwasserhaltige Säure. Es existiren also auch den beiden Modificationen der Citronensäure entsprechende Bleisalze.

Endlich sei noch eines Irrthums gedacht, welcher sich in viele Lehrbücher eingeschlichen hat. Die wasserhaltige Citronensäure schmilzt nicht bei 100°, sondern schrumpft zwischen 70 und 75° offenbar unter Wasserverlust zusammen, verändert sich bei weiterer Temperatursteigerung zunächst wenig und schmilzt erst je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 135 und 152° vollständig.

3. Ueber Bromacetamid

von A. Papendieck.

Um Bromessigäther zu identificiren, welchen wir bei der Einwirkung von α,β-Bibrompropionsäureäther auf Diazoessigäther als Nebenproduct erhalten hatten, sollte derselbe in das krystallisirende Amid übergeführt werden. Dabei ergab sich, dass die in den Lehrbüchern über diese Verbindung vorliegenden Angaben, welche sich auf eine Untersuchung von Fr. Kessel[1]) stützen, sehr der Berichtigung bedürfen. Kessel äussert selbst einige Bedenken über die Reinheit seines Bromacetamids, Schmp. 165°; das Resultat der Brombestimmung (1.5 pCt. Brom zu viel) sowie die Inconstanz des Schmelzpunktes verschiedener Krystallindividuen hätten die Verunreinigung mit Bromammon eigentlich genugsam angedeutet.

Um reines Bromacetamid zu erhalten, muss die Bildung von Bromammonium möglichst vermieden werden, da eine Trennung der beiden Substanzen kaum gelingt. Wir liessen deshalb die Einwirkung des Ammoniaks auf den Bromessigäther bei unterhalb — 10° vor sich gehen. Monobromessigäther, dargestellt mittels Methylalkohol und Schwefelsäure aus von C. A. F. Kahlbaum bezogener Säure, wurde in einer Kältemischung mit dem doppelten Volum wässrigen 10 procentigen Ammoniaks übergossen; bei anhaltendem Schütteln ist der

[1]) Diese Berichte XI, 2117.

Ester nach 20 Minuten gelöst; die neue Verbindung scheidet sich allmählich in farblosen, sich zusammenballenden Massen aus. Schliesslich wird die Mutterlauge abgegossen und das Product in heissem Alkohol aufgenommen, woraus es beim Einengen in farblosen, flachen Nadeln anschiesst. Nach mehrfachem Umkrystallisiren ist der Schmelzpunkt constant 91°. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den Angaben von Kessel. Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0.1607 g gaben 0.1033 Kohlensäure und 0.0461 g Wasser.
II. 0.1111 g gaben 9.9 ccm Stickstoff bei 7° und 713.5 mm.
III. 0.1536 g gaben 0.2095 g Bromsilber.

	Berechnet für C_2H_4NOBr	Gefunden I.	II.	III.	
C	17.39	17.53	—	—	pCt.
H	2.90	3.19	—	—	»
N	10.15	—	10.14	—	»
Br	57.97	—	—	58.03	»

Die Verbindung ist demnach reines Bromacetamid.

---

169. Eduard Buchner: Notiz aus der Gährungschemie.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. März.)

Die optisch activen Modificationen verschiedener organischen Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen werden von Mycelpilzen bekanntlich nicht gleichmässig leicht assimilirt. Pasteur, der Entdecker dieser Thatsache, hat darauf eine Methode begründet, um aus Traubensäure Linksweinsäure zu isoliren. In der Folge sind von anderen Forschern eine ganze Reihe derartiger Verbindungen demselben Verfahren mit gutem Ergebniss unterworfen worden.

Es schien mir nun von Interesse zu constatiren, ob ähnliche Unterschiede in der Verwendbarkeit für die Ernährung der Mycelpilze wie zwischen optisch activen Isomeren auch zwischen stereochemisch isomeren Verbindungen, welche nur relativ asymmetrische Kohlenstoffatome[1]) besitzen, also zwischen Körpern vom Typus der Fumar- und der Maleïnsäure nachzuweisen seien. Zunächst kamen Fumar- und Maleïnsäure selbst zur Verwendung. In der That ergab sich ein eclatanter Unterschied; bei einer Reihe von Parallelversuchen, welche unten aufgeführt werden sollen, zeigte sich sowohl für Penicillium glaucum bei Zimmertemperatur als für Aspergillus niger bei 30—35°, dass, während Fumarsäure zur Bildung der

[1]) von Bayer, Ann. Chem. Pharm. 245, 130.

Körpersubstanz der Mycelpilze sehr geeignet ist, Maleïnsäure durchaus keine Verwendung finden kann; in Lösungen der letzteren Verbindung bildete sich auch nach Wochen nur ein äusserst spärliches Hyphengeflecht, dessen Entstehung auf Rechnung der mit den Gonidien zur Aussaat gelangten Reservenahrungstoffe zu setzen ist.

Die Versuche beweisen auch, dass den Mycelpilzen die Fähigkeit mangelt, Maleïnsäure in Fumarsäure überzuführen, eine Umwandlung, die für den Chemiker zu den leichtesten Operationen gehört, da ja schon Erhitzen mit Mineralsäuren auf dem Wasserbade dazu genügt. Vielleicht ist die Unbrauchbarkeit der Maleïnsäure zur Synthese des Myceliums auf die nämliche Ursache zurückzuführen, welche auch ihr Vorkommen in höheren Pflanzen ausschliesst, wogegen die Fumarsäure reichlich in solchen angetroffen wird.

Das differente Verhalten zweier sich chemisch so nahestehenden Verbindungen wie Fumar- und Maleïnsäure gegenüber dem Assimilationsprozess erinnert ferner an die grossen Unterschiede, welche im chemischen Sinne sehr ähnliche Körper, die optisch activen isomeren Zuckerarten, sowie die Kohlenhydrate mit verschieden langer Kohlenstoffkette nach E. Fischer im Verhalten gegenüber einer anderen physiologischen Leistung der niederen Organismen, gegenüber dem Gährungsvorgange, aufweisen.

Ueber die Ausführung der Versuche ist Folgendes zu bemerken: Sämmtliche Lösungen wurden im strömenden Wasserdampf sterilisirt, nachdem bei allen die gleiche Menge anorganischer Nährsalze, bestehend aus Dikaliumphosphat, Magnesiumsulfat und Chlorcalcium, zugefügt war; zur Inficirung wurden Reinculturen benutzt. Bei den Versuchen 1—4, 8—13 und 17—24 kamen die sauren Ammonsalze der Säuren, bei 5—7 und 14—16 die neutralen Ammonsalze zur Anwendung; natürlich reagirten die Flüssigkeiten auch in letzteren Fällen nach dem Sterilisiren sauer. Die Fumarsäure wurde durch anhaltendes Erhitzen von Aepfelsäure dargestellt, die Maleïnsäure ebenfalls aus Aepfelsäure mittels Acetylchlorid und mehrmaligen Umkrystallisirens des resultirenden Anhydrids aus Chloroform. Diese Bereitungsweise liess die Möglichkeit offen, dass die Maleïnsäure verunreinigendes Chloroform das Wachsthum der Mycelpilze verhinderte. Zur Entkräftung dieses Einwandes dienen die Versuche 8 u. 9, bei welchen den Fumarsäurelösungen allerdings vor dem Sterilisiren direct 0.1 bezw. 0.05 pCt. Chloroform zugesetzt wurde, sowie 17 u. 18, bei welchen die Lösung des sauren maleïnsauren Ammoniaks vor dem Sterilisiren noch 1 Stunde auf freier Flamme ausgekocht wurde (um sicher zu sein, dass noch genügend Ammoniumverbindungen vorhanden, erfolgte schliesslich ein kleiner Zusatz von Salmiak). Dass aber nicht etwa der Maleïnsäure als solcher besondere antiseptische Eigenschaften zukommen, beweisen die Versuche 19—24.

Versuche mit Fumarsäure.

Laufende No.	Gehalt an Säure	Angewandt als	Versuchsdauer	Mycelpilz	Wachsthum
1	2 pCt.	Saures Ammonsalz	90 Tage	Penicillium glaucum	üppig; Fructification
2	0.6 »	»	40 »	»	sehr stark; »
3	0.3 »	»	40 »	»	» »
4	0.1 »	»	40 »	»	» »
5	0.56 »	Neutr. Ammonsalz	18 »	»	stark; »
6	0.24 »	»	18 »	»	» »
7	0.08 »	»	18 »	»	» »
8	0.1 »	Saures Ammonsalz + 0.1 pCt. $CHCl_3$	28 »	»	» »
9	0.1 »	Saures Ammonsalz + 0.05 pCt. $CHCl_3$	28 »	»	» »

Versuche mit Maleïnsäure.

10	2 pCt.	Saures Ammonsalz	90 Tage	Penicillium glaucum	äusserst spärlich
11	0.6 »	»	40 »	»	»
12	0.3 »	»	40 »	»	»
13	0.1 »	»	40 »	»	»
14	0.56 »	Neutr. Ammonsalz	18 »	»	»
15	0.24 »	»	18 »	»	»
16	0.08 »	»	18 »	»	»
17	0.1 »	Saures Ammonsalz + NH_4Cl	28 »	»	»
18	0.1 »	»	28 »	Aspergillus niger	»

Versuche mit Fumar- und Maleïnsäure, gemengt.
(Angewandt als saure Ammonsalze.)

Laufende No.	Gehalt an Fumarsäure	Gehalt an Maleïnsäure	Versuchsdauer	Mycelpilz	Wachsthum
19	0.05 pCt.	0.05 pCt.	28 Tage	Penicillium glaucum	stark; Fructification
20	0.4 »	0.4 »	18 »	»	sehr stark; »
21	0.2 »	0.2 »	18 »	»	» »
22	0.08 »	0.08 »	18 »	»	stark, »
23	0.05 »	0.05 »	28 »	Aspergillus niger	» »
24	0.08 »	0.08 »	18 »	»	» »

170. E. A. Schneider: Ueber einige Organosole.

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist es Graham im Laufe seiner Arbeiten über Diffusionserscheinungen gelungen, das Wasser in colloïdalen Lösungen durch organische Flüssigkeiten zu ersetzen. Ich brauche nur daran zu erinnern, dass er colloïdale Lösungen von Kieselsäure in Alkohol, Aether und sogar Schwefelkohlenstoff darstellte.[1]) Im Anschluss an seine Nomenklatur der wässrigen Colloïde:

Hydrosol für das in Wasser gelöste Colloïd,
Hydrogel für das coagulirte Colloïd,

bildete er Bezeichnungen wie Alkosol und Alkogel, Glycerosol und Glycerogel, u. s. w. Mit Versuchen auf diesem Gebiete beschäftigt, erscheint es mir höchst wahrscheinlich, dass man derartige Lösungen mit Hülfe der verschiedensten organischen Flüssigkeiten wird darstellen können. Wollte man Graham's Nomenclatur rückhaltlos annehmen, so würde man Schwierigkeiten finden, stets deutliche und wohlklingende Bezeichnungen zu bilden. Ich schlage deshalb vor, unter Beibehaltung der vorzüglichen Ausdrücke »Hydrosol« und »Hydrogel« für die wasserlösliche und wasserunlösliche Form der Colloïde, Lösungen der Colloïde in organischen Flüssigkeiten »Organosol« zu bezeichnen, mit Hinzufügung der Formel des Colloïdes und ausserdem des jeweiligen Lösungsmittels in Klammern.

Graham's Erfahrungen in Bezug auf Organosole sind nicht wiederholt worden, soweit es aus der Literatur ersichtlich ist. Schon deshalb erschien es mir wünschenswerth, dieselben auf die grosse Klasse der colloïdalen anorganischen Sulfide, welche erst in neuerer Zeit bekannt geworden sind, und schliesslich auch auf das colloïdale Silber auszudehnen. Wünschenswerth erschien auch die Darstellung solcher Lösungen, weil gehofft werden kann, dass eine eingehende Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften Beiträge zur Theorie der Lösung liefern wird.

Organosol Au_2S_2 (Aethylalkohol.)

Unter den zahlreichen bekannten colloïdalen Sulfiden erschienen mir am geeignetsten für die ersten Versuche auf diesem Gebiete die von mir früher eingehend studirten colloïdalen Sulfide des Goldes.[2]) Sie besitzen den Vorzug vor andern Sulfiden sich an der Luft so gut wie gar nicht zu oxydiren, ein Vorzug, der bei lang andauernder Dialyse nicht zu unterschätzen ist.

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys., 4 Serie., Vol. 3, 1864.
[2]) Diese Berichte XXIV, 2241.

Das Organosol wurde durch Dialyse einer wässrigen mit Alkohol vermischten Lösung von Auroaurisulfid in absoluten Alkohol erhalten, und zwar wurden etwa 50 ccm einer Lösung, welche im Liter 1.514 g Au_2S_2 und nur Spuren von Verunreinigungen enthielt[1]) (durch Einwirkung von Cyankaliumlösung auf gefälltes Auroaurisulfid dargestellt), mit 150 ccm absoluten Alkohols versetzt; hierbei wurde kein Anzeichen einer Fällung bemerkt. Das Gemenge wurde in einen Pergamentschlauch gefüllt und letzterer in einen hohen, engen, mit absolutem Alkohol gefüllten Becher gehängt. Man liess die Dialyse zur Abhaltung von Feuchtigkeit unter einer Glasglocke vor sich gehen; dieselbe passte luftdicht auf eine geschlossene Glasplatte. Versucht man das Hydrosol des Sulfides in absoluten Alkohol zu dialysiren, ohne es vorher mit einer genügenden Menge Alkohols gemengt zu haben, so erhält man regelmässig Coagulation im Dialysator verbunden mit vollkommener Entleerung desselben von aller Flüssigkeit, schon nach Verlauf von zwölf Stunden. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch die Pergamentwand in absoluten Alkohol ist nämlich ungemein viel grösser als die umgekehrte Bewegung.

Nach sechsundzwanzigtägiger Dialyse, wobei der Alkohol im äusseren Gefässe mehrfach erneuert wurde, erhielt man eine Flüssigkeit, die sich in Bezug auf Farbe und optisches Verhalten nicht von dem Hydrosol des Auroaurisulfides unterschied.

Die Analyse des Organosols wurde in folgender Weise ausgeführt: 100 g desselben wurden aus einem Fractionirkölbchen über dem Wasserbade der Destillation unterworfen; gleichzeitig wurde trockne Kohlensäure übergeleitet, um die Destillation zu beschleunigen. Das specifische Gewicht des Destillates wurde sehr genau mit dem Pyknometer bestimmt. Der Rückstand im Fractionirkolben wurde in Königswasser gelöst und das Gold auf gewöhnliche Weise bestimmt. — 100 Gewichtstheile des Organosols enthielten:

C_2H_5OH	98.90	Gewichtstheile
Au_2S_2	0.0676	»
H_2O	1.03	»
	99.99	

Gleiche Volumina des Hydrosols und des Organosols auf denselben Gehalt an Auroaurisulfid gebracht zeigen keinen Unterschied im Grade der Färbung oder der Durchsichtigkeit.

Das Organosol ist sehr beständig, anscheinend beständiger wie das Hydrosol, welches nach längerem Stehen ein wenn auch geringes Sediment ausfallen lässt.

---

[1]) Es gelingt mithin, fast doppelt so starke Lösungen von colloïdalem Auroaurisulfid herzustellen, als ich in meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand beschrieben habe.

Organosol Au_2S (Aethylalkohol.)

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, ein einigermaassen concentrirtes Organosol des Aurosulfides in Alkohol darzustellen, wahrscheinlich weil das Hydrosol nicht den nöthigen Grad der Reinheit besass. Das letztere mischte sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, überliess man aber ein derartiges Gemenge der Dialyse, so erfolgte stets Coagulation. Die an Alkohol stärksten Lösungen, die ich durch Vermischen des Hydrosols mit Alkohol erhielt, enthielten 99 pCt. Alkohol, aber nur 0.001 pCt. Aurosulfid. Ihre Farbe war noch deutlich strohgelb und sie erschien vollkommen klar sowohl im auffallenden als im durchfallenden Lichte.

Organosol Ag (Aethylalkohol.)

Das Organosol des Silbers in Aethylalkohol habe ich bis jetzt nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt.

Leicht und bequem erhält man es durch Dialyse des Hydrosols in absoluten Alkohol.

Das Product einer siebenundzwanzigtägigen Dialyse wurde mit folgendem Resultate analysirt — 100 Gewichtstheile des Organosols enthielten:

C_2H_5OH	99.30	Gewichtstheile
Ag	0.1746	»
H_2O	0.53	»
	100.00	

Das Organosol dieser Concentration ist schon in 2 mm dicken Schichten vollkommen opak. Verdünnt man es mit einer genügenden Menge Alkohols oder Wassers, so erscheint es im durchfallenden Lichte satt chlorophyllgrün mit einem Stich ins Blaue, bei stärkerer Verdünnung *gelbgrün und vollkommen klar; im auffallenden Lichte* erscheint es stark violett-braun getrübt.

Erwähnenswerth ist, dass das Silber beim Abdestilliren des Alkohols sich als prächtiger goldfarbiger Spiegel am Boden des Fractionirkölbchens absetzte.

Die Farbenfolge des Hydrosols und des Organosols erinnert sehr an diejenige der Newton'schen Ringe im Falle von transmittirtem Lichte, indem auch hier die Farbenfolge bei wahrscheinlich zunehmender Dicke der Theilchen von braunroth zu blaugrün übergeht. Diese Analogie ist aber insofern unvollkommen, als man es nicht mit Farben dünner Blättchen zu thun haben kann, sondern höchstens mit Diffractions- oder Raumgittererscheinungen.

Was die Farbe der festen Colloïde anbetrifft, so beruht sie jedenfalls auf reiner Absorption (der feste blauweisse Silberspiegel der Hydrosols zeigte im Totalreflectometer keine Grenzfläche). Immerhin ist die eigenthümliche Correlation der Complementärfarben, Hydrosol

— rothbraun, fester Spiegel desselben — blauweis, Organosol — grün, fester Spiegel desselben — goldgelb, bemerkenswerth und bedarf noch weiterer Erklärung.

Behält man die Wahrscheinlichkeit im Auge, dass es möglich sein wird, die Farbenänderungen der Silberlösungen auf Grund bekannter optischer Gesetze zu erklären, so ist vorläufig die Annahme von allotropischen Modificationen des Silbers, wie es Carey Lea bekanntlich thut, unnöthig.

Das Organosol des Silbers in Aethylalkohol kann auch noch auf eine andere, sehr leichte Weise erhalten werden, die nicht uninteressant ist, weil sie die Allgemeinheit der Gesetze veranschaulicht, nach welchen colloïdale Lösungen entstehen. Versetzt man das Hydrosol des Silbers, wie es nach Carey Lea's Vorschrift erhalten wird, mit absolutem Alkohol, so tritt, nachdem ein gewisser Concentrationsgrad erreicht ist, Coagulation ein. Der schwarze ausserordentlich fein vertheilte Niederschlag wird vermittelst einer Pasteur'schen Röhre aus unglasirtem Porcellan von der Flüssigkeit trocken abgesaugt. Er setzt sich an den Wänden der Röhre in prächtig bronzeschillernder Kruste ab. Nun ist er sowohl in Wasser als auch in absolutem Alkohol vollkommen löslich, weil durch dieses Verfahren die ursprünglich vorhandenen Verunreinigungen bis auf ein Minimum reducirt worden sind. (Als Reinigungsmethode hat es sich vorzüglich bewährt und wird in einer demnächst folgenden Abhandlung »Zur Kenntniss des colloïdalen Silbers« ausführlicher beschrieben werden).

Zwei Antheile von je 100 ccm eines auf diese Weise dargestellten Organosols wurden der Analyse unterworfen. Das Silber wurde mit Chlorwasserstoff in der alkoholischen Lösung coagulirt.

Zu bemerken ist, dass das Organosol zwei Monate der Ruhe überlassen wurde, wobei sich ein Sediment abschied, von welchem decantirt wurde.

Es wurde gefunden:

	I.	II.
Ag	0.1240	0.1225 g

Mithin enthalten 100 Gewichtstheile des Organols, wenn man annimmt, dass der Gehalt des Alkohols durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft auf 99 Volumprocent gesunken ist:

	I.	II.
Ag	0.1552	0.1533 Gewichtstheile

Von den Organosolen in Alkohol ausgehend erscheint es mir möglich, die verschiedensten Organosole der anorganischen Sulfide und des Silbers darzustellen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Laboratorium der U. S. Geological Survey, Washington, D. C.,
im März 1892.

171. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone.

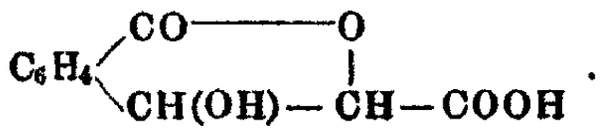
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber das erste Product der Einwirkung von Chlorkalk auf β-Naphtochinon.

Wie O. Scharfenberg und ich in »diesen Berichten XXV, 400« mitgetheilt haben, lassen sich aus dem β-Naphtochinon durch Einwirkung von Chlorkalk zwei Verbindungen: $C_{10}H_6O_4$ und $C_{10}H_8O_5$ darstellen. Erstere ist ein Dioxynaphtochinon (α oder β), letztere ein Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure und zwar das δ-Lacton derselben, entsprechend der Formel:



Unsere erste Annahme, dass die Säure ein γ-Lacton sei, ist irrthümlich, die Säure zeigt, wie weitere demnächst mitzutheilende Versuche ergeben haben, durchaus das Verhalten einer β-Oxysäure, nicht das einer α-Oxysäure. Zwingende Gründe für die geltend gemachte Auffassung lagen übrigens nicht vor, wir haben uns lediglich durch verschiedene, bei anderen Verbindungen gemachte Beobachtungen verleiten lassen, eine α-Oxysäure anzunehmen.

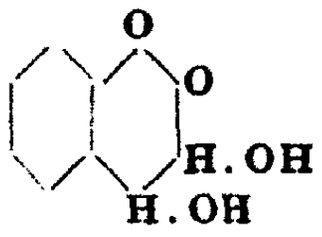
Den Verlauf der Reaction haben wir soweit aufgeklärt, dass wir die Bildung eines Zwischenproductes nachgewiesen haben; durch Behandeln mit Chlorkalk geht dasselbe in die Lactonsäure, durch Einwirkung von Salzsäure in das Dioxynaphtochinon über. Dieses Zwischenproduct dachten wir uns durch Addition von unterchloriger Säure, ClOH, an das Chinon entstanden, konnten es aber nicht isoliren.

Wie wir jetzt gefunden haben, bietet die Darstellung der fraglichen Verbindung keine Schwierigkeiten, man hat nur die mit der ausreichenden Menge von Chlorkalk hergestellte Lösung des β-Naphtochinons direct mit Aether auszuschütteln. Säuert man vorher mit Salzsäure an, so gelingt die Darstellung nicht.

Die so erhaltene Verbindung besitzt indessen nicht die vorausgesetzte Zusammensetzung, sie entspricht der Formel: $C_{10}H_8O_4$, ist also aus dem β-Naphtochinon durch Aufnahme von H_2O_2 entstanden. Empirisch steht sie in einfacher Beziehung zu den beiden anderen Verbindungen:

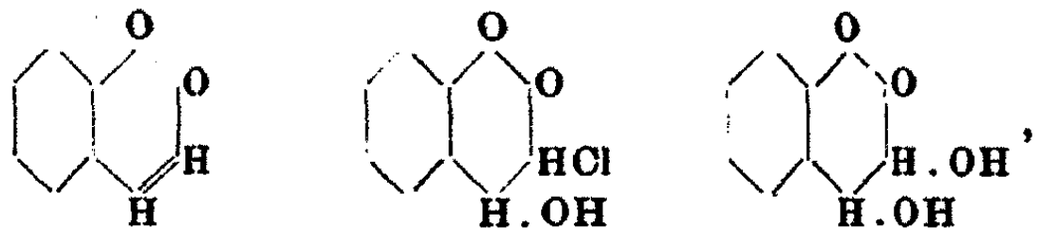
$C_{10}H_6O_4$	$C_{10}H_8O_4$	$C_{10}H_8O_5$
Dioxynaphtochinon.	Neue Verbindung.	Lactonsäure.

Thatsächlich sind die Verhältnisse aber recht complicirt; die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ zeigt ein merkwürdiges Verhalten, so dass eine allseitig befriedigende Constitutionsformel eigentlich nicht aufgestellt werden kann. Am besten trägt die Formel:



dem bis jetzt beobachteten Verhalten Rechnung, die Verbindung wäre demnach einerseits ein Glycol, andererseits ein Diketon und als Dioxydiketotetrahydronaphtalin zu bezeichnen.

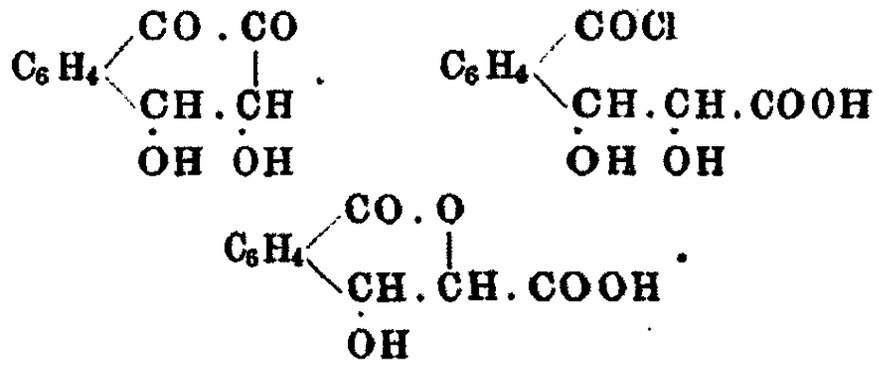
Dass eine directe Addition von 2 OH an das β-Naphtochinon stattfindet, ist wohl ausgeschlossen, es wird zunächst durch Aufnahme von ClOH ein Chlorhydrin sich bilden und dieses dann Chlor gegen Hydroxyl austauschen:



vielleicht tritt auch Salzsäure aus, das entstandene Oxyd addirt dann Wasser und geht so in das Glycol über.

Die Vermuthung von Bamberger und Kitschelt[1]), dass bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Naphtochinon eine Verbindung von obiger Constitution sich bilde, findet damit ihre Bestätigung[2]).

Was nun die Erklärung der Umsetzungen auf Grund der Dioxydiketonformel angeht, so lässt sich die Bildung der δ-Lactonsäure bei der weiteren Einwirkung von Chlorkalk leicht erklären, es findet unter Aufnahme von Cl.OH Spaltung des Ringes statt und das entstehende Säurechlorid geht unter Austritt von Salzsäure in die Lactonsäure über.



[1]) Diese Berichte XXV, 133.

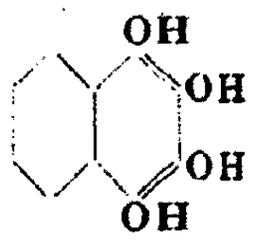
[2]) Merkwürdigerweise haben wir, als wir genau nach Bamberger arbeiteten, das Zwischenproduct nicht erhalten können.

Weit schwieriger ist die Erklärung der Bildung des Dioxynaphtochinons; selbstverständlich handelt es sich um einen Oxydationsprocess — die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ verliert 2 At. Wasserstoff — aber man versteht nicht recht, in welcher Weise diese Oxydation stattfindet und was oxydirend wirkt.

Das Dioxynaphtochinon bildet sich nämlich nicht bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, sondern nur wenn Mineralsäuren [1]) vorhanden sind, nicht in rein essigsaurer Lösung, auch nicht, wenn Wasser allein angewendet wird. Dabei besitzt die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ reducirende Eigenschaften, sie scheidet aus salpetersaurem Silber metallisches Silber ab, reducirt rothes Blutlaugensalz zu gelbem, Eisenchlorid zu Chlorür, aber bei keiner dieser Reactionen bildet sich Dioxynaphtochinon; ebensowenig ist dieses der Fall, wenn kräftige Oxydationsmittel angewendet werden, wie Wasserstoffhyperoxyd, Brom, Chlor oder Salpetersäure.

Am wahrscheinlichsten ist es, dass die Oxydation durch die Verbindung selbst erfolgt, dass also ein Theil derselben reducirt wird. In der That geht beim Behandeln mit Wasser und etwas Mineralsäure nur ein Theil in das Dioxynaphtochinon über, ein Theil bleibt in der sauren Lösung und kann mit Aether extrahirt werden. Das so erhaltene Product hat aber recht unerquickliche Eigenschaften, es krystallisirt nicht, färbt sich an der Luft rasch dunkel und verschmiert; wir haben nur constatiren können, dass die ursprüngliche Substanz nicht mehr vorliegt, es konnte weder Dioxynaphtochinon noch die Lactonsäure erhalten werden.

Bei dieser Erklärung ist es schwer verständlich, welche Rolle die Säure spielt; wir haben deshalb auch an die Möglichkeit gedacht, dass in der sauren Lösung nicht mehr die ursprüngliche Verbindung, *sondern die isomere*



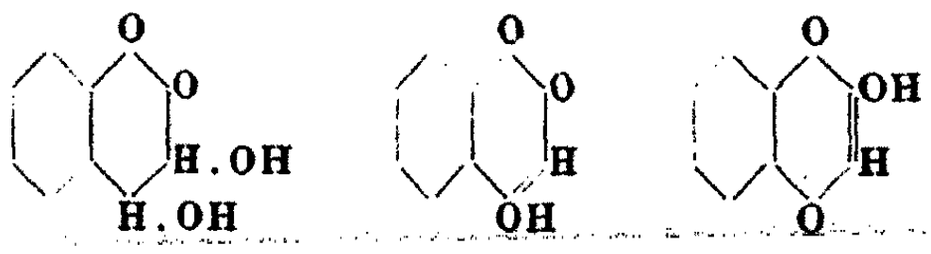
enthalten sei, eine solche Verbindung muss sich natürlich leicht oxydiren und könnte wohl, ähnlich wie Brenzcatechin und Pyrogallol durch gewöhnliche Oxydationsmittel weitgehend oxydirt werden. Bewiesen würde diese Ansicht sein, wenn es gelänge, die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ aus dem Dioxynaphtochinon darzustellen, was bis jetzt nicht gelungen ist.

---

[1]) Bemerkenswerth ist, dass die Bildung des Dioxynaphtochinons auch bei Gegenwart von schwefliger Säure stattfindet.

Von Interesse ist dann noch das Verhalten des Körpers $C_{10}H_8O_4$ gegen Natronlauge, gegen *o*-Diamine, Hydroxylamin und Anilin. Die eintretenden Umsetzungen lassen sich mit Hülfe der gegebenen Formel verstehen.

Natronlauge führt glatt in Oxynaphtochinon über; es findet also Austritt von Wasser und Umlagerung statt:



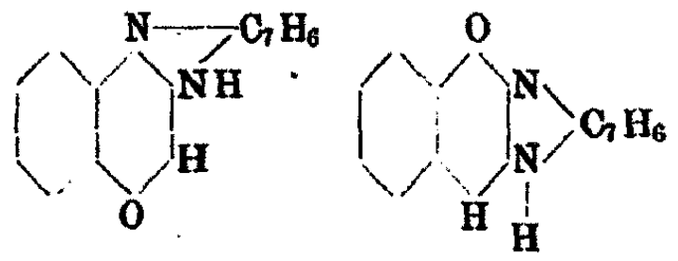
Beim Erhitzen für sich, wobei ebenfalls Wasserabspaltung stattfindet, bildet sich kein Oxynaphtochinon (vgl. unten).

Bei der Einwirkung von *o*-Diaminen — wir wandten *o*-Toluylendiamin an — verläuft die Einwirkung nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8O_4 + C_7H_6(NH_2)_2 = C_{10}H_6ON_2C_7H_6 + 3H_2O;$$

ein Azin resp. ein Eurhodol, welches den hydrirten Ring enthält, ist augenscheinlich nicht beständig, es geht unter Austritt von einem Molekül Wasser in ein Eurhodol der Naphtalinreihe über. Nach den soeben dargelegten Beziehungen der Verbindung $C_{10}H_8O_4$ zum Oxynaphtochinon war zu erwarten, dass das Eurhodol, $C_{10}H_6ON_2C_7H_6$, identisch sei mit der aus Oxynaphtochinon und *o*-Toluylendiamin darstellbaren Verbindung.

Merkwürdigerweise ist das nicht der Fall; das zum Vergleich aus Oxynaphtochinon dargestellte Eurhodol zeigt andere Eigenschaften, so dass es sich hier um zwei isomere Verbindungen handelt. Die Beziehungen derselben zu einander können durch die Formeln:



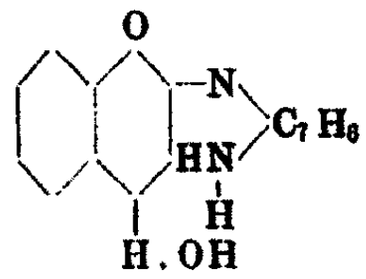
Eurhodol aus Oxynaphtochinon

Eurhodol aus $C_{10}H_8O_4$

ausgedrückt werden.

Das *o*-Diamin kann demnach nicht mit den beiden Ketosauerstoffatomen reagirt haben, es wird wie beim Oxynaphtochinon eine

Ketogruppe und eine Hydroxylgruppe in Anspruch nehmen, das erste Product also eine Verbindung

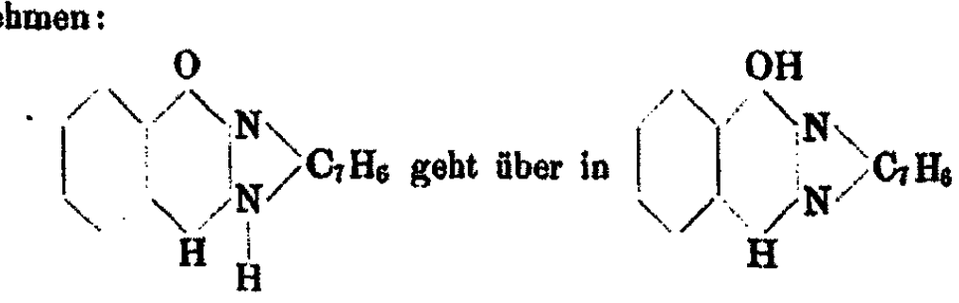


sein, welche durch Wasseraustritt in das Eurhodol übergeht.

Mit den gewöhnlichen Eurhodolen, welche die beiden Stickstoffatome in der $\alpha\beta$-Stellung enthalten, hat dieses Eurhodol wenig Aehnlichkeit, es erinnert äusserlich vielmehr an ein einfaches Azin, es ist fast farblos und giebt mit Alkali, sowie mit verdünnten Säuren keine Salze.

Von heissen verdünnten Mineralsäuren, sowie von heisser Essigsäure wird es mit tiefrother Farbe gelöst, wobei es in eine isomere Verbindung übergeht, welche mit Säuren rothe, durch Wasser zersetzbare Salze bildet. In seinem gesammten Verhalten steht dieses Product dem Eurhodol aus Oxynaphtochinon viel näher als die ursprüngliche Verbindung, ist aber nicht identisch mit demselben, was sich sofort aus dem Verhalten gegen Alkali und gegen Säuren ergiebt (vergl. den experimentellen Theil).

Die oben für das erste Product gegebene Formel erlaubt eine ausreichende Erklärung dieser Umwandlung, man muss eine Wanderung des Imidwasserstoffatoms und Bildung einer Hydroxylgruppe annehmen:



Von den bis jetzt untersuchten Eurhodolen unterscheiden sich diese Verbindungen durch die $\beta\beta$-Stellung der Stickstoffatome, es sind Derivate des von O. N. Witt[1]) dargestellten

$\beta\beta$-Naphtylentoluchinoxalins.

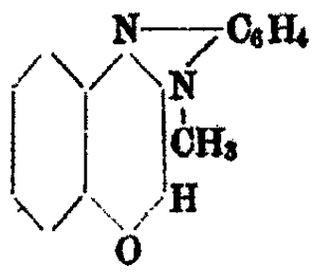
Interessant ist, dass hier beide theoretisch möglichen Formen existenzfähig sind, während in der $\alpha\beta$-Reihe nur eine Form bekannt ist[2]), welche wohl allgemein als tautomer angesehen wird; Alkyl-

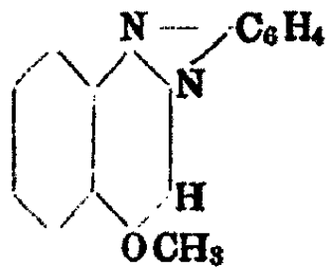
---

[1]) Diese Berichte XIX, 917.

[2]) Vergl. besonders die Untersuchungen von Kehrmann u. Messinger, diese Berichte XXIV, 584 und 2167.

verbindungen sind auch in der $\alpha\beta$-Reihe in zwei Formen bekannt; Kehrmann und Messinger haben die Methylverbindungen:





dargestellt.

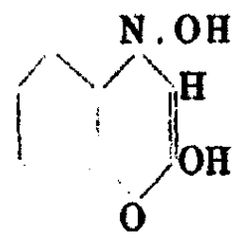
Wir werden das Studium der $\beta\beta$-Eurhodole fortsetzen und vor Allem versuchen, sie in Azine überzuführen; sind die oben entwickelten Anschauungen richtig, so müssen die beiden isomeren Verbindungen ein und dasselbe Azin geben, das schon oben erwähnte von Witt dargestellte $\beta\beta$-Naphtylentoluchinoxalin.

Mit Hydroxylamin reagirt der Körper $C_{10}H_8O_4$ ebenfalls sehr leicht, auch hier findet eine Abspaltung von Wasser statt:

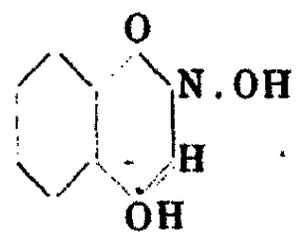
$$C_{10}H_8O_4 + NH_2OH = C_{10}H_4 \begin{cases} O \\ N.OH \\ H \\ OH \end{cases} + 2H_2O.$$

Die entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung des von Kostanecki[1]) aus Oxynaphtochinon dargestellten Oxims, besitzt aber ganz andere Eigenschaften, sie wird schon beim Kochen mit Wasser zersetzt und verpufft beim Erhitzen.

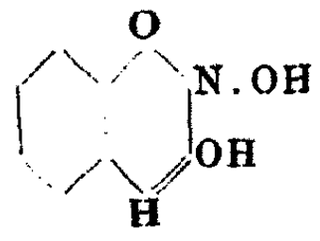
Die Isomerie beider Verbindungen kann durch die Stellung der Oximgruppe bedingt werden, die eine ist ein Oxim des α-Naphtochinons, die andere leitet sich vom β-Naphtochinon ab.



Oxim aus Oxynaphtochinon



oder



Oxim aus $C_{10}H_8O_4$.

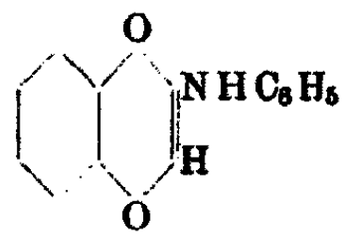
Als Nitrosoverbindung kann letzteres vom 1.4- oder 1.3-Dioxynaphtalin abgeleitet werden.

Auch durch Anilin wird die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ leicht in Naphtochinonderivate übergeführt; in alkoholischer Lösung entsteht

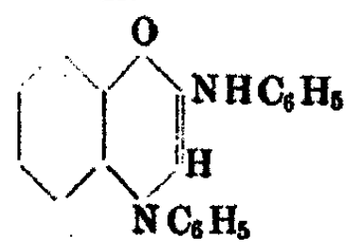
[1]) Diese Berichte XXII, 1342.

Anilidonaphtochinon (I), in essigsaurer Lösung dagegen Anilidonaphtochinonanilid (II).

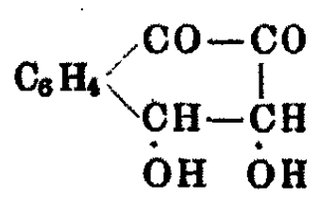
I.



II.



Die beschriebenen Reactionen vollziehen sich leicht und schon in der Kälte, trotzdem ist bei keiner derselben ein Derivat erhalten worden, welches noch mit der ursprünglichen Verbindung, dem die Formel:

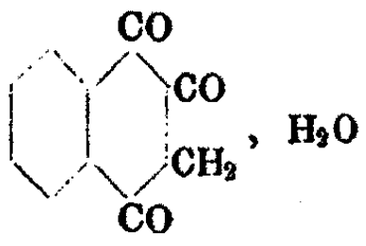


gegeben wurde, in nahem Zusammenhang steht; bei allen Reactionen ist Wasser ausgetreten.

An und für sich ist der Wasseraustritt nicht merkwürdig, da auch andere Verbindungen mit hydrirten Kernen leicht Wasser verlieren. Bemerkenswerth aber ist, dass die Ueberführung in Oxynaphtochinon, welche doch auf einem Austritt von Wasser beruht, durch einfaches Erhitzen nicht erreicht werden kann; ein Molekül Wasser spaltet sich auch so ab, aber nur unter Bildung eines Anhydrids — wohl eines Aethylenoxydderivates — welches leicht wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückgeht.

Diese Gegensätze erklären sich vielleicht so, dass mit Natronlauge ein Dinatriumalkylat entsteht, das leicht Natronhydrat abgiebt.

Dass die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ das Hydrat eines Triketons, also ein Aethylidenalkohol sein sollte, erscheint wenig wahrscheinlich; eine Verbindung



welche das H_2O als $C<^{OH}_{OH}$ enthielte, wäre gewissermaassen ein labiles Oxynaphtochinon und gewiss sehr reactionsfähig; es ist aber nicht möglich, mit dieser Formel die verschiedenen Reactionen einigermaassen plausibel zu erklären.

Auch das Verhalten der Verbindung $C_{10}H_8O_4$ gegen Acetylchlorid spricht gegen diese Auffassung; derartige Aethylidenverbindungen verlieren mit Acetylchlorid nur Wasser, geben aber keine Acetylverbindungen, während wir hier eine Verbindung erhielten, welche augenscheinlich 1 Atom Chlor und ein Acetyl enthielt.

Erwartet hatten wir die Bildung einer Diacetylverbindung, eines richtigen Glycolesters, und das Auftreten eines solchen wäre ein ausreichender Beweis für die angenommene Formel gewesen. Mit Essigsäureanhydrid wurden nur Schmieren erhalten, mit Acetylchlorid bei grosser Vorsicht ein krystallisirbarer, aber leicht veränderlicher Körper, dessen völlige Reinigung vorläufig noch nicht gelungen ist, welcher aber wohl nach der Gleichung:

$$C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\H\,.\,OH\\H\,.\,OH\end{cases} + C_2H_3O\,.\,Cl = C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\HCl\\HOC_2H_3O\end{cases} + H_2O$$

entstanden sein wird.

So wenig befriedigend diese Resultate sind, sie sprechen doch nicht gegen die Glycolformel, wohl aber gegen das Vorhandensein eines Triketohydrats.

Endlich kann man noch an Formeln mit gelöstem Ringe denken, construiren lassen sich solche, nicht aber in Uebereinstimmung bringen mit den Thatsachen.

Nach Allem, was bis jetzt über die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ ermittelt worden ist, erscheint die eingangs gegebene als die wahrscheinlichste.

Experimenteller Theil.

1, 2, 3, 4-Diketodioxytetrahydronaphtalin,

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,CO\\CH\,.\,CH\\OH\quad OH.\end{cases}$$

β-Naphtochinon wird in Mengen von 10 g mit 200 ccm Wasser verrieben und dann 110—115 ccm Chlorkalklösung (3.6 pCt. unterchlorige Säure enthaltend) zugesetzt. Das Chinon geht rasch in Lösung; man filtrirt und schüttelt die Flüssigkeit, welche eine hellgelbe Farbe zeigen muss, sechs- bis achtmal mit Aether aus, destillirt den grössten Theil des Aethers ab und giesst in eine Schale. In dem Maasse, wie der Aether verdunstet, scheidet sich die Verbindung aus; man lässt zweckmässig nicht zur Trockne verdunsten, sondern giesst rechtzeitig ab, kleine färbende Beimengungen bleiben dann gelöst und die ausgeschiedene Verbindung ist völlig rein. Der aus dem Rest

der Aetherlösung erhaltene Theil kann durch Waschen mit wenig Aether leicht gereinigt werden.

Die Ausbeute beträgt bei gutem Verlauf 50 — 60 pCt. des angewandten Chinons.

Wichtig ist, dass die richtige Menge Chlorkalklösung angewendet wird, die Farbe der filtrirten Flüssigkeit muss weingelb, nicht röthlich sein; im letzteren Falle setzt man noch vorsichtig etwas Chlorkalklösung hinzu. Jedes Zuviel drückt aber die Ausbeute herab, da sich die Lactonsäure bildet. Ist die Chlorkalklösung stärker wie oben angegeben, so muss entsprechend weniger, ist sie schwächer, so muss mehr angewendet werden. Die Menge ist leicht durch einige Vorversuche zu finden.

Die ausgeschüttelte Flüssigkeit kann auch auf das in unserer ersten Mittheilung beschriebene Dioxynaphtochinon verarbeitet worden, man säuert mit Salzsäure an und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung der Verbindung.

Das Diketodioxytetrahydronaphtalin krystallisirt in weissen, am Licht röthlich werdenden Nadeln, welche bei 95—96° schmelzen; in Alkohol, in Eisessig und in heissem Wasser ist es leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser. Benzin löst es kaum, auch Chloroform und Benzol nehmen nur wenig auf; etwas leichter ist es in Aether löslich. Zum Umkrystallisiren muss man in warmem Aether lösen und Benzin zusetzen, es scheiden sich dann bald lange weisse Nadeln der Verbindung aus.

I. 0.1696 g lieferten 0.3909 g Kohlensäure und 0.0662 g Wasser.

II. 0.1621 g lieferten 0.3730 g Kohlensäure und 0.0629 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8O_4$		Gefunden I.	II.	
C	62.49	62.85	62.75	pCt.
H	4.18	4.34	4.25	»
O	33.33	—	—	»

In wässriger, alkoholischer und essigsaurer Lösung ist die Verbindung auch in der Wärme ziemlich beständig. Die wässrige Lösung färbt sich zwar etwas gelb, scheidet aber beim Stehen einen Theil des Gelösten wieder in farblosen dicken Nadeln aus. Bei Gegenwart von Mineralsäuren tritt beim Erhitzen rasch Bildung von Dioxynaphtochinon ein, doch wird nicht alles in diese Verbindung übergeführt (vergl. die Einleitung). Mit Chlorkalklösung zusammengebracht geht das Diketodioxytetrahydronaphtalin in die Säure $C_{10}H_8O_5$ (δ-Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure) über. Beim Erhitzen verliert es Wasser, mit Acetylchlorid entsteht eine chlorhaltige Verbindung, mit Natronlauge, *o*-Diaminen, Hydroxylamin und Anilin entstehen Derivate des Naphtochinons (vergl. die Einleitung).

Sehr bemerkenswerth sind die reducirenden Eigenschaften des Diketodioxyhydronaphtalins; in wässriger Lösung scheidet es aus salpetersaurem Silber langsam metallisches Silber aus, rasch und unter Spiegelbildung tritt die Reduction auf Zusatz von etwas Ammoniak ein; auch Eisenchlorid und rothes Blutlaugensalz werden in wässriger Lösung beim Erwärmen reducirt. Die entstehenden Oxydationsproducte konnten wir noch nicht untersuchen, ebensowenig die mit stärkeren Oxydationsmitteln sich bildenden.

Verhalten beim Erhitzen. Wird das Diketodioxyhydronaphtalin im Wasserstoffstrom auf 100—103° erhitzt, so entweicht 1 Mol. Wasser.

0.6587 g Substanz verloren 0.0580 g = 8.80 pCt., während sich 9.38 pCt. berechnen.

Ganz ohne Nebenreactionen erfolgt die Abspaltung von Wasser jedoch nicht, es tritt Färbung und etwas Harzbildung ein. Der gelbliche Rückstand ist in Aether schwer, in Benzol leicht löslich, in Berührung mit Wasser geht er wieder in die ursprüngliche Verbindung über; Oxynaphtochinon konnte nicht nachgewiesen werden.

Verhalten gegen Acetylchlorid. In der Kälte wirkt Acetylchlorid nicht ein, bei gelinder Wärme macht sich eine Einwirkung bemerkbar, doch wird Salzsäure nur in sehr geringer Menge frei. Man erwärmt gelinde, bis Alles in Lösung gegangen ist, und lässt dann den grössten Theil des Acetylchlorids bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Der braune, etwas krystallinische Rückstand wird mit Eisessig angerührt, abgesogen und abgepresst. Zum Umkrystallisiren wurde warmer Eisessig benutzt, doch zersetzte sich hierbei stets ein Theil, die Lösung nahm eine dunkle Farbe an.

So gereinigt stellte die Verbindungen kleine glänzende, fast farblose Tafeln dar, welche bei etwa 131—132° unter Zersetzung schmolzen.

Von verdünnter Natronlauge wird die Verbindung mit brauner Farbe und unter Bildung von Oxynaphtochinon gelöst.

0.1803 g Substanz lieferten 0.0921 g Chlorsilber = 12.63 pCt. Chlor; für die wahrscheinliche Formel: $C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\HCl\\HOC_2H_3O\end{cases}$ (vergl. d. Einleitung) berechnen sich 14.06 pCt. Chlor.

Einwirkung von Alkali. In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ sofort auf, die Lösung erscheint im ersten Augenblick fast farblos, wird aber rasch dunkler, zuletzt rothbraun und scheidet dann das Natronsalz des Oxynaphtochinons in rothen, schön metallisch glänzenden Schuppen oder Nädelchen aus. Das durch Salzsäure ausgeschiedene Oxynaphtochinon zeigte alle diesem Körper zukommenden Eigenschaften; es schmolz unter Zersetzung bei 180°

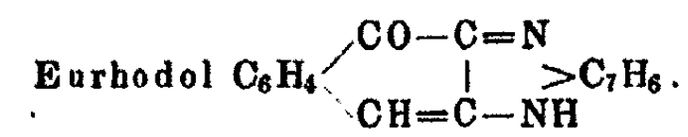
und gab in Eisessiglösung das charakteristische Anilido-α-naphtochinon vom Schmelzpunkt 190°.

Einwirkung von Anilin. Mit Anilin reagirt das Diketodioxybydronaphtalin, je nachdem man die Einwirkung in alkoholischer Lösung oder in essigsaurer vor sich gehen lässt, verschieden. Löst man in der Kälte in Alkohol und setzt Anilin zu, so färbt sich die Lösung bald roth und scheidet beim Stehen schön rothe Nädelchen ab, welche bei 190° schmolzen, es ist Anilido-α-Naphtochinon entstanden. Wendet man dagegen zur Lösung Eisessig an, so färbt sich die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Anilin tief violett, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich dunkelrothe Flocken von Anilidonaphtochinonanilid aus (vergl. in Bezug auf die Formeln die Einleitung).

Durch einfaches Umkrystallisiren lässt sich übrigens dies Dianilid nicht reinigen, wahrscheinlich entsteht gleichzeitig in kleiner Menge das Anilidonaphtochinon. Man verwandelt zweckmässig zuerst in das gut krystallisirende salpetersaure Salz[1]), zersetzt dieses und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Die Verbindung zeigt dann den richtigen Schmelzpunkt (179—180°) und krystallisirt in den charakteristischen, tiefrothen Nadeln von schönem Metallglanz.

Einwirkung von Toluylendiamin.

Wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, lassen sich aus der Verbindung $C_{10}H_8O_4$ zwei verschiedene Azinderivate erhalten, welche wir als Eurhodole mit $\beta\beta$-ständigen Stickstoffatomen auffassen. Die Verschiedenheit beruht unserer Meinung nach auf der verschiedenen Stellung des einen Wasserstoffatoms.



Eurhodol

Entsteht, wenn die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ in wässriger Lösung mit der ausreichenden Menge von salzsaurem *o*-Toluylendiamin versetzt wird. Die Flüssigkeit trübt sich bald und das Azin scheidet sich in dicken, fast weissen Flocken aus. Zur Reinigung eignet sich am besten Benzin, dem etwas Benzol zugesetzt wird.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Benzin-Benzol in feinen fast weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 183—184° schmelzen. Aus heissem Methyl- oder Aethylalkohol krystallisirt sie in dickeren gelblichen Nadeln. Sie ist indifferent und giebt weder mit Alkali noch mit Säuren Salze; beim Kochen mit Eisessig oder mit verdünnter Salzsäure geht sie mit tief rothbrauner Farbe in Lösung, indem das zweite

[1]) Zincke, diese Berichte XV, 482.

Eurhodol entsteht. Dieselbe Umwandlung führt Essigsäureanhydrid, sowie Acetylchlorid herbei.

I. 0.1490 g lieferten 0.4283 g Kohlensäure und 0.0662 g Wasser.
II. 0.1612 g lieferten 14.4 ccm Stickstoff bei 11° und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$		Gefunden I.	II.	
C	78.42	78.40	—	pCt.
H	4.62	4.94	—	»
N	10.77	—	10.43	»
O	6.19	—	—	»

Eurhodol $C_6H_4\langle \overset{C(OH)=C-N}{CH=C-N} \rangle C_7H_6$

bildet sich, wenn die obige Verbindung mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure erhitzt wird, und fällt auf Zusatz von Wasser oder etwas verdünntem Ammoniak in dicken gelben Flocken aus; durch Umkrystallisiren aus heissem Methyl- oder Aethylalkohol wird es gereinigt.

Intensiv gelbe feine Nadeln, in Alkohol und in Benzol in der Hitze leicht löslich, weniger in Benzin; in Eisessig löst es sich unter Salzbildung mit tiefrother Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 169—170°.

0.1601 g lieferten 0.4600 g Kohlensäure und 0.0692 g Wasser.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	78.42	78.36 pCt.
H	4.62	4.81 »

Im Gegensatz zu der isomeren Verbindung ist dieses Eurhodol sowohl Säure als Base; mit Natron bildet es ein intensiv rothes, in überschüssiger Natronlauge unlösliches, in Alkohol mit violetter Farbe lösliches Salz. Die Verbindungen mit Säuren sind tiefroth gefärbt, das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen dunkelrothen Nadeln aus der heissen Lösung des Eurhodols in verdünnter Salzsäure; durch Wasser sowie beim Liegen an der Luft wird es zersetzt.

Von dem isomeren $\alpha\beta$-Eurhodol, (vergl. die Einleitung) welches leicht aus Oxynaphtochinon und *o*-Toluylendiamin dargestellt werden kann, unterscheidet sich die beschriebene Verbindung wesentlich durch die Farbe der Salze und durch den Schmelzpunkt; die Alkalisalze des $\alpha\beta$-Eurhodols sind gelbroth, das salzsaure Salz ist orangefarben, der Schmelzpunkt liegt über 265°.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Oxim: $C_6H_4\langle \overset{CO-C.N.OH}{CH=C.OH} \rangle$ oder $C_6H_4\langle \overset{CO-\!-C.N.OH}{CH=COH} \rangle$

Man löst die Verbindung in möglichst wenig kaltem Alkohol, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser und setzt überschüssiges salz-

saures Hydroxylaminsalz in wässriger Lösung hinzu. Die Abscheidung des Oxims in Gestalt feiner, glänzender, gelblicher Nadeln beginnt bald. In Alkohol und Aether ist dasselbe leicht löslich, in Benzol und Benzin schwer löslich, beim Kochen mit Wasser tritt unter Abscheidung eines braunen Körpers Zersetzung ein.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 152—155°, doch tritt beim Schmelzen sofort sehr heftige explosionsartige Zersetzung ein.

I. 0.1784 g lieferten 0.4146 g Kohlensäure und 0.0635 g Wasser.

II. 0.1552 g lieferten 9.8 ccm Stickstoff bei 10° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_7NO_3$	Gefunden I.	II.	
C	63.47	63.37	—	pCt.
H	3.70	3.96	—	»
N	7.40	—	7.13	»
O	25.43			

Von dem isomeren Oxim aus Oxynaphtochinon unterscheidet sich die Verbindung ganz wesentlich durch ihre leichte Zersetzlichkeit; wie durch Wasser in der Hitze wird sie auch durch kalte Natronlauge zersetzt, es entsteht eine blauschwarze Lösung, aus der Säuren schwarzgraue Flocken fällen.

---

172. F. W. Semmler und Ferd. Tiemann: Ueber sauerstoffhaltige Bestandtheile einiger ätherischer Oele.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März von Hrn. Tiemann.)

Die Arbeiten des einen wie des anderen von uns haben mehrfach der Erforschung von organischen Riechstoffen gegolten, welche im Verlaufe des Pflanzenlebens gebildet werden. Wir sind uns auf diesem Gebiete begegnet und haben uns vereinigt, um zusammen die Untersuchung einer Anzahl riechender organischer Verbindungen weiter zu führen, welche in ätherischen Oelen vorkommen und nach unserer Meinung besondere Beachtung verdienen.

Es ist bekannt, eine wie gewichtige Rolle die Terpene und Campherarten als Bestandtheile der ätherischen Oele spielen. O. Wallach[1]) hat, gestützt auf die Resultate seiner schönen und umfassenden eigenen Untersuchungen und die Ergebnisse von Arbeiten anderer Forscher, der Gesellschaft erst vor Kurzem ein anschauliches Bild von dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete der Chemie entworfen.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1525.

Unsere Arbeiten haben uns seit längerer Zeit zu der Ueberzeugung geführt, dass der specifische Geruch mancher ätherischer Oele durchaus nicht allein von den darin vorhandenen Terpenen oder den in nächster Beziehung dazu stehenden Campherarten bedingt wird, sondern dass in gewissen ätherischen Oelen auch Alkohole, Ester, Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe auftreten, welche den Geruch dieser Essenzen wesentlich beeinflussen.

Auf die nähere Charakterisirung dieser aliphatischen Bestandtheile der ätherischen Oele und die Ermittelung ihrer Beziehungen zu den Terpenen und eigentlichen Campherarten zielt die von uns unternommene Untersuchung ab.

Der eine von uns[1]) hat die in den ätherischen Oelen vorkommenden aliphatischen Alkohole, Aldehyde und Ketone, insofern ihre Zusammensetzung den Formeln: $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}O$, entspricht, als olefinische Campherarten von den gleich zusammengesetzten eigentlichen Campherarten, bezw. den sich davon direct ableitenden Alkoholen unterschieden, um alsbald auch durch den Namen darauf hinzuweisen, dass nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse in der ersten Classe von Verbindungen offene Atomketten und in der zweiten geschlossene Atomringe anzunehmen sind.

Ein ungesättigter, aliphatischer, primärer Alkohol, das Geraniol von der Formel $C_{10}H_{18}O$, ist in dem indischen Geraniumöl enthalten[2]) und geht bei der unter geeigneten Bedingungen vorgenommenen Oxydation in den zugehörigen Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$ über, welcher als Geranial oder Citral bezeichnet worden ist und sich fertig gebildet im Apfelsinenschalenöle, dem Citronenöle und Lemongrasöle vorfindet[3]).

Bei der Oxydation mit Silberoxyd liefert das Geranial die correspondirende Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$[4]).

Ein ungesättigter aliphatischer Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$, das Coriandrol, ist in dem Corianderöl[5]) und ein anderer ungesättigter aliphatischer Alkohol von der gleichen procentischen Zusammensetzung, das Linalool, in dem Linaloëöl enthalten[6]).

In dem Melissenöl und dem Citronellaöl befindet sich ein Aldehyd, das Citronellon, von der Formel $C_{10}H_{18}O$[7]), welches beim Erhitzen mit Silberoxyd die zugehörige Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$ liefert.

---

[1]) F. W. Semmler, diese Berichte XXIV, 210.
[2]) F. W. Semmler, diese Berichte XXIII, 1098 und 2965.
[3]) Diese Berichte XXIV, 202 und 208.
[4]) Diese Berichte XXIII, 3556.
[5]) Diese Berichte XXIV, 206.
[6]) Diese Berichte XXIV, 207.
[7]) Diese Berichte XXIV, 208.

Wir sind mit der eingehenden chemischen Charakterisirung der genannten Verbindungen beschäftigt und bemühen uns zumal, festzustellen, ob und in welchen Beziehungen sie untereinander, sowie zu den Gliedern der Terpenreihe stehen.

Die Aufklärung dieser Verhältnisse wird noch einige Zeit in Anspruch nehmen, und eine bruchstückweise Veröffentlichung der dabei bislang erhaltenen Resultate scheint uns kein wesentliches Interesse zu bieten.

Wir haben indessen nicht unterlassen, zu prüfen, ob riechende Verbindungen von ähnlichem chemischem Charakter, wie die genannten, sich auch in anderen ätherischen Oelen vorfinden. Von den dabei gemachten Beobachtungen theilen wir schon jetzt die folgenden mit, um zur weiteren chemischen Charakterisirung der bearbeiteten ätherischen Oele unsererseits baldmöglichst beizutragen und um den Weg zu kennzeichnen, welchen wir bei der Fortsetzung unserer Untersuchung einzuschlagen gedenken.

Beobachtungen über Bergamottöl.

Das Bergamottöl kommt von sehr verschiedener Qualität in den Handel. Wir haben die untersuchten Proben von den Herren Schimmel & Co. in Leipzig und Merlino in Bordeaux bezogen und dürfen sie daher als unverfälscht ansprechen.

Die Oele aus den beiden verschiedenen Bezugsquellen zeigten nahezu dieselben Eigenschaften:

Volumgewicht = 0.8782 bei 20° auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. Das Oel ist optisch activ; die Drehung konnte jedoch der dunkeln Farbe wegen nicht genau festgestellt werden. Brechungscoëfficient n_d = 1.4681. Mit Natriumbisulfit geschüttelt, setzte das Rohöl nach einiger Zeit äusserst geringe Mengen einer Doppelverbindung in Krystallen ab.

Elementaranalyse:

C	78.53 pCt.
H	11.17 »

Wir führen den Gehalt des Rohöls an Kohlenstoff und Wasserstoff in diesem und in den folgenden Fällen an, weil sich daraus ersehen lässt, dass in den Ausgangsmaterialien grössere Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen vorkommen.

Als normale Bestandtheile des Bergamottöls sind bekannt:

Limonen, Dipenten und Bergapten. Das letztere ist neuerdings von C. Pomeranz[1]) eingehend untersucht worden; auf den Geruch des Bergamottöls kann es Einfluss kaum ausüben, da es bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos ist. Das Bergamottöl lässt sich nicht

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie 1891, 379.

bei Atmosphärendruck, wohl aber bei ca. 15 mm Druck bis auf das darin enthaltene Bergapten unzersetzt übersieden. Durch häufig wiederholtes Fractioniren im Vacuumapparat ist das Destillat in folgende vier Fractionen zu zerlegen, welche
1) bei 60—65°, 2) bei 77—82°, 3) bei 87—91° u. 4) bei 99—105° sieden.

a) Limonen, $C_{10}H_{16}$.

Das bei 60—65° übergehende Oel riecht citronenartig, besteht aus fast reinem Limonen von 0.8464 Volumgewicht bei 20° und liefert ein glatt bei 105° schmelzendes Tetrabromid.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	88.23	87.87 pCt.
H	11.77	11.91 »

Limonen ist schon von O. Wallach[1]) im Bergamottöl nachgewiesen worden.

b) Dipenten, $C_{10}H_{16}$.

Die bei 77—82° siedende Fraction giebt ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid und besteht demnach wesentlich aus Dipenten. Bei der Elementaranalyse dieser Fraction wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	88.23	87.69 pCt.
H	11.77	11.92 »

Auch auf die Anwesenheit von Dipenten im Bergamottöl hat O. Wallach[2]) bereits hingewiesen.

c) Linalool, $C_{10}H_{18}O$.

Erst die bei 87—91° siedende Fraction beginnt einen etwas an Bergamottöl erinnernden Geruch zu zeigen. Dieselbe besteht fast ausschliesslich aus einem nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzen ungesättigten aliphatischen Alkohol.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.92	77.73 pCt.
H	11.69	11.68 »

Die obige Fraction zeigte bei 20° ein Volumgewicht von 0.8712, lenkte bei 100 mm Säulenlänge die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 8° 50′ nach links ab, der Brechungscoëfficient n_d betrug 1.4641.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 290.
[2]) Coc. cit.

Es kann nicht Wunder nehmen, dass durch blosses fractionirtes Destilliren der erwähnte Alkohol nicht im völlig reinen Zustande zu gewinnen ist, Spuren von Verunreinigungen sind in der obigen Fraction noch enthalten. Der Geruch nach Bergamottöl zumal ist dem betreffenden Alkohol nicht eigenthümlich. Weitere Versuche, welche wir mit diesem Alkohol angestellt haben und über welche wir später berichten werden, berechtigen uns zu der Annahme, dass der Alkohol identisch mit dem von dem einen von uns beschriebenen [1]) Linalool ist. Da die bezüglichen Versuche jedoch noch nicht völlig abgeschlossen sind, wollen wir diese Angabe noch mit einigem Vorbehalt machen.

d) Essigsaures Linalool, $C_{10}H_{17}O.COCH_3$.

Die Zusammensetzung der bei 99—105° siedenden Fraction entspricht der Formel $C_{12}H_{20}O_2$.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	73.88 pCt.
H	10.20	10.63 »

Das Volumgewicht der Fraction, welche die Ebene des polarisirten Lichtstrahles ebenfalls nach links dreht, ist ein auffallend hohes und beträgt bei 20° 0.8951.

Die obige Fraction zeigt in ausgesprochenster Weise den Bergamottgeruch und besteht aus essigsaurem Linalool. Sie lässt sich durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge leicht in Linalool und Essigsäure zerlegen. Behufs Isolirung dieser beiden Verbindungen verdünnt man nach vorgenommener Verseifung mit Wasser, schüttelt das Linalool mit Aether aus, dampft die mit Aether erschöpfte Lösung ein und gewinnt aus dem Rückstand die Essigsäure durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure.

Das so dargestellte Linalool siedet unter 15 mm Druck bei 88—90°, hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8724 und besitzt deutlich den charakteristischen Linaloolgeruch.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gefunden
C	77.92	77.84 pCt.
H	11.69	11.85 »

Die Essigsäure haben wir in Form ihres Silbersalzes analysirt und dabei folgende Werthe gefunden:

	Ber. für $C_2H_3AgO_2$	Gefunden
C	14.37	14.20 pCt.
H	1.80	1.84 »
Ag	64.67	65.03 »

[1]) Diese Berichte XXIV, 207.

Nachdem die bei 99—105° siedende Fraction als aus essigsaurem Linalool bestehend erkannt war, konnte leicht nachgewiesen werden, dass der Bergamottgeruch der bei 87—91° siedenden Fraction von geringen Mengen beigemischten essigsauren Linalools herrührt; auch diese Fraction nimmt einen ganz reinen Linaloolgeruch an, wenn man sie kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge erwärmt.

Der Destillationsrückstand des Rohöles besteht, wie schon bemerkt, aus Bergapten.

Was nun die quantitative Zusammensetzung der von uns untersuchten Bergamottölproben anlangt, so haben wir darin

ca. 40 pCt. Limonen,
» 10 » Dipenten,
» 25 » Linalool,
» 20 » Essigsaures Linalool,
» 5 » Bergapten

gefunden. Die Eigenschaften des Rohöles sind nunmehr leicht verständlich, dasselbe ist nur schwach rechtsdrehend, weil die rechtsdrehende Wirkung des vorhandenen Limonens durch die linksdrehende Wirkung des Linalools und essigsauren Linalools theilweise aufgehoben wird. Das Volumgewicht des Rohöls wird durch die Volumgewichte der einzelnen Bestandtheile bedingt, so dass man in Zukunft aus dem Volumgewicht des Rohöles Rückschlüsse auf den Gehalt an den einzelnen Bestandtheilen und eventuell auch auf Verfälschungen wird machen können.

Bei alledem darf man sich nicht einbilden, durch Mischen der erwähnten fünf chemischen Verbindungen in den oben angegebenen Verhältnissen ein Präparat zu erhalten, welches genau den Geruch des Bergamottöles zeigt. Der Geruch des Bergamottöles ist nicht einfach, sondern zusammengesetzt, und obschon bei dem Zustandekommen desselben die angeführten riechenden Bestandtheile eine wesentliche Rolle spielen, so wird doch nach unserem Dafürhalten der Geruch mitbedingt durch noch andere Verbindungen, welche sich nur in äusserst geringer Menge vorfinden und deren Isolirung wir im Auge behalten.

Beobachtungen über Petitgrainöl.

Das von uns untersuchte Petitgrainöl war theils französischer, theils südamerikanischer Herkunft. Wir haben wesentliche chemische und physikalische Unterschiede an den Oelen aus den beiden verschiedenen Bezugsquellen nicht beobachtet.

Das Rohöl ist dunkelgelb gefärbt, hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8891 und lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

C 76.47 pCt.
H 11.14 »

Durch methodisches fractionirtes Destilliren im Vacuumapparat gelingt es, aus dem Rohöle eine unter 15 mm Druck bei 102—106° siedende Verbindung abzuscheiden, welche den Hauptbestandtheil des Petitgrainöls ausmacht. Es lassen sich auf dem angegebenen Wege etwa 70 pCt. des Rohöles davon gewinnen.

Diese Verbindung besitzt einen angenehmen, eigenartigen Geruch, der völlig frei von einem unangenehmen, dem Rohöle anhaftenden Beigeruch ist.

Essigsaures Aurantiol $C_{10}H_{17}OCO\cdot CH_3$.

Das Oel ist nach der Formel $C_{12}H_{20}O_2$ zusammengesetzt, hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8988 und ist wiederum ein Essigsäureester.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	74.27 pCt.
H	10.20	10.64 »

Wir nennen diesen Körper essigsaures Aurantiol.

Aurantiol $C_{10}H_{18}O$:

Das essigsaure Aurantiol wird durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge leicht in Essigsäure und Aurantiol zerlegt.

Das in bekannter Weise isolirte Aurantiol ist ein ungesättigter, aliphatischer, durch einen eigenartigen Geruch ausgezeichneter Alkohol, welcher 4 Atome Brom bindet, unter 15 mm Druck bei 93—95° siedet, bei 20° ein Volumgewicht von 0.8691 hat, die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links ablenkt und dessen Brechungscoëfficient n_α 1.4682 beträgt. Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.92	78.44 pCt.
H	11.69	11.64 »

Die abgespaltene Essigsäure wurde in Form ihres Silbersalzes analysirt:

	Ber. für $C_2H_3AgO_2$	Gefunden
Ag	64.67	64.92 pCt.

Das Petitgrainöl enthält ausser dem essigsauren Aurantiol Limonen, ein höher siedendes Sesquiterpen und auch noch sauerstoffhaltige Bestandtheile, welche den Geruch des Rohöles nicht unwesentlich beeinflussen und bislang nicht näher untersucht wurden.

Beobachtungen über Lavendelöl.

Das von uns untersuchte Lavendelöl war englischer Herkunft. Es drehte die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links und gab bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

C	77.53 pCt.
H	11.47 »

Das Oel liess sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren; durch Fractioniren im Vacuumapparat konnte daraus unter 15 mm Druck eine bei 85—91° und eine andere bei 97—105° siedende Fraction isolirt werden.

Im Vorlauf befanden sich Terpene in geringer Menge; durch Darstellung des bei 105° schmelzenden Tetrabromids wurde die Anwesenheit von Limonen constatirt.

Lavendol $C_{10}H_{18}O$.

Die bei 85—91° siedende Hauptfraction besteht aus einem ungesättigten aliphatischen Alkohol, welchen wir vorläufig als Lavendol bezeichnen:

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.92	77.75 pCt.
H	11.69	11.65 »

Das Lavendol hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8672, der Brechungscoëfficient n_d beträgt 1.4651, bei einer Säulenlänge von 100 mm lenkt es die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 9° 10′ nach links ab. Das Lavendol zeigt einen specifischen Geruch.

Essigsaures Lavendol $C_{10}H_{17}O\,CO\,CH_3$.

Die bei 97—105° siedende Fraction besteht aus essigsaurem Lavendol. Es sind davon etwa 10 pCt. im Rohöl enthalten. Das essigsaure Lavendol hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8972 und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links ab.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	73.87 pCt.
H	10.20	10.62 »

Das essigsaure Lavendol wird durch alkoholische Kalilauge leicht in Lavendol und Essigsäure zerlegt.

Diejenigen Antheile des Lavendelöls, welche unter 15 mm Druck bis 105° nicht übergehen, enthalten ein unter gleichem Druck bei 130° siedendes Sesquiterpen.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{15}H_{24}$	Gefunden
C	88.23	87.73 pCt.
H	11.77	12.05 »

Das Lavendelöl enthält demnach Limonen, Lavendol, essigsaures Lavendol und geringe Mengen eines Sesquiterpens. Aber auch in diesem Falle muss hervorgehoben werden, dass darin noch andere sauerstoffhaltige Körper sich befinden, welche den charakteristischen Geruch des Lavendelöles mitbedingen.

Es sind die Ergebnisse einiger chemischer Recognoscirungen auf dem Gebiete der ätherischen Oele, über welche wir auf den vorstehenden Blättern berichtet haben. Jedem, welcher dieselben aufmerksam durchliest, wird es auffallen, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der von uns isolirten Alkohole, Linalool, Aurantiol und Lavendol, einander so nahe stehen, dass diese Alkohole fast als identische chemische Verbindungen erscheinen. Bei der Oxydation dieser und aus anderen ätherischen Oelen dargestellter Alkohole von gleicher Zusammensetzung haben wir auch beobachtet, dass Aldehyde, bezw. Ketone immer von der Formel $C_{10}H_{16}O$ entstehen. Dieselben zeigten auffallender Weise sämmtlich den Geruch nach Geranial, von welchem wir sie mit Sicherheit bis jetzt nicht haben unterscheiden können. Der Umstand indessen, dass die Alkohole unter den verschiedensten Einflüssen, denen wir sie ausgesetzt haben, ihren charakteristischen Geruch beibehalten, sowie dass gewisse, wenngleich nicht erhebliche Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften dabei durchaus constant geblieben sind, verhindert uns zur Zeit, den Schluss auf völlige Identität zu ziehen. Wir werden uns bemühen, durch weitere Versuche klarzustellen, ob diesen Verbindungen thatsächlich eine verschiedene chemische Constitution oder Configuration zukommt und ob darauf die Verschiedenheit ihres Geruches beruht.

Ueber die vorläufige Untersuchung anderer ätherischer Oele nach der oben bezeichneten Richtung gedenken wir in einer zweiten Mittheilung zu berichten.

---

173. Ad. Lieben: Bemerkung zu Kachler's Abhandlung über trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren.

(Eingegangen am 30. März.)

Vor einiger Zeit habe ich aus dem Nachlasse Kachler's eine kleine Abhandlung[1]) unter obigem Titel veröffentlicht. Die vorgefundenen Notizen bezogen sich lediglich nur auf die von Kachler ausgeführten quantitativen Versuche, so dass es einige Mühe gekostet hat, das Zusammengehörige zu vereinen, das allzu Unvollständige auszuscheiden und so die obige Abhandlung zusammenzustellen. Dagegen fanden sich Literaturnachweise vor, die mir den Eindruck grosser Vollständigkeit machten, da sie nicht nur weit in die Ver-

[1]) Monatsh. für Chem. 12, 338.

gangenheit zurückgriffen, sondern sich über das eigentliche Arbeitsgebiet hinaus, auch auf trockene Destillation von Quecksilber-, Blei-, Kupfersalzen erstreckten. Ich begnügte mich daher, anlässlich der Publication, die benutzten Literaturnachweise zu revidiren, ferner noch in Beilstein's klassischem Handbuch und für die letzten Jahre im Chemischen Centralblatt nachzuschlagen, ohne daselbst etwas auf den Gegenstand Bezügliches finden zu können.

Auf diese Weise ist mir zu meinem lebhaften Bedauern entgangen, dass Iwig und Hecht[1]) eine Arbeit über trockene Destillation von essigsaurem und buttersaurem Silber veröffentlicht haben, in der sie für diese beiden Salze zu denselben Resultaten gelangt sind wie Kachler und darauf gestützt dieselbe allgemeine Gleichung für die Zersetzung von Silbersalzen aufgestellt haben, zu der Kachler's umfassendere Arbeit später geführt hat.

Indem ich dies Versehen hiermit gut mache, möchte ich noch einige Worte über eine denselben Gegenstand betreffende Notiz von Koenigs[2]) beifügen. Herr Koenigs macht aufmerksam, dass die Zersetzung der Silbersalze mancher Säuren (α-Oxycinchoninsäure, α-Aethoxycinchoninsäure, α-Oxychinolinsäure, Dioxyphenylessigsäure u. s. w.) in ganz anderem Sinne verläuft als nach Kachler zu erwarten wäre, nämlich so, dass unter Abspaltung von Kohlensäure die Carboxylgruppe der Säure durch Wasserstoff ersetzt wird. Woher der Wasserstoff kommt, der an Stelle der Gruppe COOAg eintritt, wird von Koenigs nicht erörtert. Könnte der Wasserstoff nicht desselben Ursprungs sein, wie in den von Kachler genauer untersuchten Fällen?

Wenn das zuträfe, dann wäre der Verlauf der Reaction bei den von Koenigs angeführten Salzen doch nicht so wesentlich verschieden von dem Verlauf der Reaction bei Iwig und Hecht und bei Kachler. Ja man könnte versucht sein, geradezu denselben Verlauf anzunehmen, dass also immer unter Silberausscheidung zunächst die Säure regenerirt wird, wozu der nöthige Wasserstoff durch totale Zersetzung eines Theiles der Salzmoleküle geliefert wird, — nur dass in gewissen Fällen die nascirende Säure in Kohlensäure und den mit Kohlensäure verbundenen Rest zerfällt. Selbst wenn sich ein directer Nachweis für den Zerfall nicht erbringen lässt, so wäre die Möglichkeit eines solchen doch keineswegs ausgeschlossen, und möchte der Vortheil einer einheitlichen Auffassung aller dieser Reactionen vielleicht doch nicht von der Hand zu weisen sein.

[1]) Diese Berichte XIX, 238.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3589.

174. W. Kaiser und Arnold Reissert: Ueber Julole.

[3. Mittheilung.]

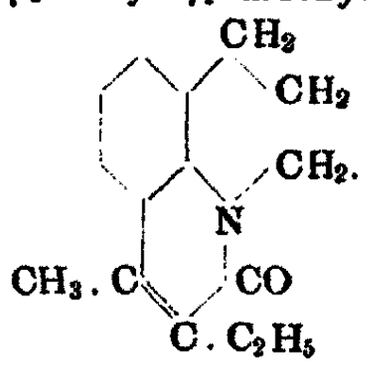
[Aus dem I. Berliner Univers.-Laboratorium No. DCCCLXXXV.]

(Eingegangen am 30. März.)

Um zu untersuchen, in wie weit die Reaction, welche zwischen Acetessigester und Tetrahydrochinolin vor sich geht,[1]) auf die Homologen und Analogen dieser Substanzen anwendbar sei, haben wir die Einwirkung des Tetrahydrochinolins auf Aethylacetessigester und Benzoylessigester sowie von Tetrahydrochinaldin auf Acetessigester und Benzoylessigester studirt. Es hat sich dabei gezeigt, dass alle diese Wechselwirkungen — wenigstens unter den von uns innegehaltenen Bedingungen — nur in sehr geringem Umfange stattfinden, so dass es nur in einem einzigen Falle, nämlich bei der Einwirkung des Aethylacetessigesters auf Tetrahydrochinolin gelungen ist, das entstehende Condensationsproduct zu isoliren und seine nähere Charakterisirung durchzuführen.

Einwirkung von Aethylacetessigester auf Tetrahydrochinolin.

α_1-Keto-β_1-äthyl-γ_1-methyljulolin,



Aequimoleculare Mengen beider Substanzen und zwar je 10 g Aethylacetessigester und 8.5 g Tetrahydrochinolin werden am Rückflusskühler eine Stunde lang durch eine directe Flamme in gelindem Sieden erhalten, wobei Dunkelfärbung des Gemisches eintritt. Nach dem Abkühlen wird das Product unter guter Eiskühlung in das doppelte Volum concentrirter Schwefelsäure eingetragen, in Wasser gegossen und vorsichtig neutralisirt. Wegen der geringen Menge des Reactionsproductes fällt dasselbe nicht direct aus der schwach sauren Flüssigkeit aus, man übersättigt daher mit Alkali und treibt das unveränderte Hydrochinolin mit Wasserdampf ab. Es bleibt alsdann das Reactionsproduct als feinvertheilter, gelblichbrauner Niederschlag in der Flüssigkeit zurück.

Analyse und Eigenschaften des entstandenen Productes lassen keinen Zweifel darüber, dass dasselbe das Aethylderivat des früher beschriebenen

[1]) Vergl. Arnold Reissert, diese Berichte XXIV, 841.

Ketomethyljulolins darstellt, dass also die Reaction zwischen Aethylacetessigester und Tetrahydrochinolin ganz in derselben Weise verläuft, wie die früher von dem einen von uns[1]) beschriebene Wechselwirkung zwischen der genannten Base und Acetessigester.

Zur Reinigung des neuen Julolinderivates krystallisirt man dasselbe aus Ligroïn um; aus diesem Lösungsmittel erhält man die Verbindung in schönen, büschelförmig angeordneten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 80°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol; in heissem Wasser ist sie löslich, konnte jedoch aus dieser Lösung nicht krystallinisch wiedergewonnen werden. In concentrirten Mineralsäuren löst der Körper sich leicht.

Die Analysenzahlen zeigen, dass eine Substanz von der Formel $C_{15}H_{17}NO$ vorliegt.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	79.29	79.06	— pCt.
H_{17}	17	7.49	8.09	— »
N	14	6.17	—	6.42 »
O	16	7.05	—	— »
	227	100.00		

Die Ausbeute an Ketoäthylmethyljulolin bei dem beschriebenen Process ist eine ausserordentlich geringe, doch gelang es trotz vielfacher Abänderung des Verfahrens nicht, dieselbe zu steigern.

Von den Salzen der Base wurde nur das Pikrat einer näheren Untersuchung unterzogen. Dasselbe bildet sich, wenn man alkoholische Lösungen äquimolecularer Mengen des Julolderivates und von Pikrinsäure mischt und den Alkohol freiwillig verdunsten lässt. Es scheiden sich alsdann aus der Lösung gelbe Krystallnadeln aus, welche bei 89° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass der Verbindung die erwartete Formel $C_{15}H_{17}NO \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ zukommt:

	Theorie	Versuch
N	12.28	12.37 pCt.

?-Brom-α_1-keto-β_1-äthyl-γ_1-methyljulolin, $C_{15}H_{16}NOBr$.

Setzt man zu einer heissen salzsauren Lösung des beschriebenen Julolinderivates eine wässrige Lösung von Brom im Verhältniss von 1 Molekül Brom auf 1 Molekül der Base, kocht so lange, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, und lässt erkalten, so erhält man einen reinweissen Niederschlag, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Nädelchen vom Schmelzpunkt 140° bildet. Die Analyse

[1]) Vergl. Arnold Reissert, diese Berichte XXIV, 841.

zeigte, dass ein Monobromderivat des Ketoäthylmethyljuloline entstanden war:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{15}	180	58.82	58.65	—	pCt.
H_{16}	16	5.23	5.38	—	»
N	14	4.58	—	—	»
O	16	5.23	—	—	»
Br	80	26.14	—	26.30	»
	306	100.00			

Das Bromproduct löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig und ist unlöslich in Ligroïn und Wasser.

?-Nitro-α_1-keto-β_1-äthyl-γ_1-methyljulolin,
$C_{15}H_{16}NO.NO_2$,

Wird das Julolinderivat mit starker Salpetersäure einige Zeit erwärmt, bis sich eine schmierige Masse abzuscheiden beginnt, und darauf die Lösung in Wasser gegossen, so entsteht ein fein vertheilter gelber Niederschlag, welcher sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelbe, bei 168° schmelzende Blättchen verwandelt.

Die Analysenzahlen stimmen mit den von der Formel eines Mononitroproductes verlangten Werthen überein:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{15}	180	66.18	65.97	—	pCt.
H_{16}	16	5.88	6.22	—	»
N_2	28	10.29	—	10.16	»
O_3	48	17.65	—	—	»
	272	100.00			

Das Nitroproduct löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether, Benzol und Chloroform. In Wasser sowie in Ligroïn ist es unlöslich.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Ketomethyläthyljulolin entsteht ein indigoblauer chlorhaltiger Farbstoff, offenbar das Analogon des von dem einen von uns beschriebenen Julolviolets.[1]) Derselbe zersetzt sich leicht unter Abgabe von Chlorwasserstoff und Bildung eines wasserunlöslichen Farbstoffs von sehr ähnlicher Nüance.

Die geringe Menge des uns zur Verfügung stehenden Materials hat die genauere Untersuchung desselben nicht gestattet.

[1]) Vergl. Arnold Reissert, diese Berichte XXV, 121.

175. W. Kayser und Arnold Reissert: Ueber Julole.

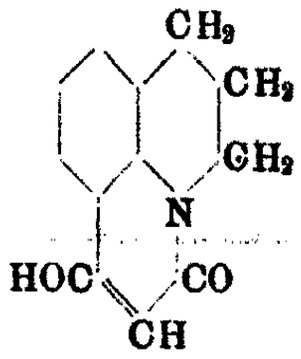
(IV. Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborator. No. DCCCLXXXVI.]

(Eingegangen am 30. März.)

Einwirkung von Malonsäureäthylester auf Tetrahydrochinolin.

α_1-Keto-γ_1-oxyjulolin,



Während man bei der Condensation des Acetessigesters mit Tetrahydrochinolin nur etwa 12 pCt. von der theoretisch zu erwartenden Menge an Ketomethyljulolin erhält, und während bei den Homologen des Acetessigesters diese Ausbeute sich noch viel ungünstiger stellt, verläuft die Einwirkung des Malonsäureesters auf Tetrahydrochinolin verhältnissmässig leicht und glatt, und man kann bei einigermaassen sorgfältigem Arbeiten bis zu 50 pCt. von der berechneten Menge des zu erwartenden Julolderivates erhalten.

Die Reaction vollzieht sich gemäss den beiden folgenden Gleichungen:

I. $CH_2.(CO_2C_2H_5)_2 + C_9H_{11}N = CH_2\begin{<}{CONC_9H_{10}}{CO_2C_2H_5}$ $+ C_2H_5OH.$

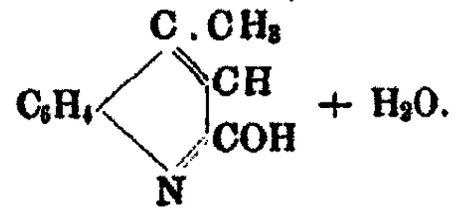
II. $CH_2\begin{<}{CONC_9H_{10}}{CO_2C_2H_5} = \underline{C_9H_9N.CO.CH:COH} + C_2H_5OH.$

Das bei der ersten Phase entstehende Zwischenproduct liess sich auch hier nicht als solches isoliren, doch zeigte die Untersuchung mit Sicherheit die Bildung von 1 Mol. Alkohol an.

Ein wesentlicher Unterschied von den früher beschriebenen Julolsynthesen ergab sich bei der Ausführung der zweiten Phase der Reaction. Dieselbe wird nämlich in diesem Falle mit grosser Leichtigkeit durch blosses Erhitzen erreicht, während bei den mit Acetessigestern ausgeführten Synthesen concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel zu Hülfe genommen werden musste. Diese Verschiedenheit hat ihren Grund offenbar darin, dass in dem vorliegenden Falle Alkohol abgespalten werden soll, während zur Entstehung eines Julolinabkömmlings aus Acetessigsäurehydrochinolid der Austritt eines Moleküls Wasser erforderlich ist, was durch die wasserent-

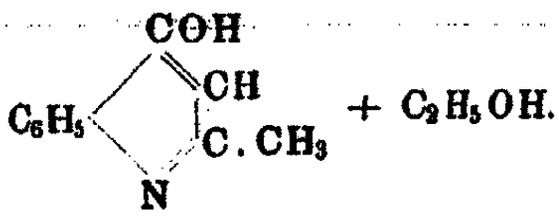
ziehende Schwefelsäure naturgemäss am besten erreicht wird. Wir haben hier zwei Fälle, welche der Synthese des Knorr'schen α-Oxylepidins[1]) und des Conrad-Limpach'schen γ-Oxychinaldins[2]) analog sind:

$CH_3 . CO . CH_2 . CONHC_6H_5$ giebt mit concentrirter Schwefelsäure



$+ H_2O$.

$CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_2 . CO_2C_2H_5$ liefert beim Erhitzen
NC_6H_5



$+ C_2H_5OH$.

Als beste Darstellungsmethode des α_1-Keto-γ_1-Oxyjulolins ist folgende zu bezeichnen:

Man lässt in einem kleinen Kölbchen am Rückflusskühler gleiche Moleküle beider Körper ca. 7 Stunden gelinde sieden, sodass keine merkliche Dunkelfärbung der Flüssigkeit eintritt. Darauf wird am absteigenden Kühler weiter erhitzt. Es geht zuerst Alkohol über, dann folgt noch unangegriffener Malonsäureester. Nach ungefähr einer halben Stunde tritt eine Reaction durch die ganze Flüssigkeit ein und es geht von Neuem Alkohol über. Die Flamme wird jetzt möglichst klein gemacht, um Ueberhitzung zu vermeiden. Es scheiden sich schon in der Hitze gelbe Nadeln ab, und beim Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt, in dem Tetrahydrochinolin nachzuweisen ist.

Um die quantitativen Reactionsverhältnisse bei diesem Process näher zu erfahren, behandelten wir 16 g malonsaures Aethyl mit 13.3 g Tetrahydrochinolin, wie oben beschrieben wurde. Wir erhielten 4 g malonsaures Aethyl zurück, die nicht angegriffen waren. Der Rest, welcher circa $^3/_4$ von der gesammten Reactionsmasse betrug, hätte bei der zweiten Condensation 15 g Ketooxyjulolin liefern sollen, statt dessen erhielten wir 9.5 g gereinigtes Product oder nahezu 50 pCt. von der aus dem gesammten angewandten Malonsäureester und Hydrochinolin zu erwartenden Menge (20.1 g). Der bei beiden Phasen der Reaction überdestillirende Alkohol betrug nach der Trennung vom Malonsäureester 5.5 g statt der berechneten 6.9 g.

Die im Kolben erstarrte Masse wurde mit Aether und Alkohol zur Entfernung des Tetrahydrochinolins und der Schmieren gewaschen

---

[1]) Knorr, diese Berichte XVI, 2593 und XX, 1397.

[2]) Conrad und Limpach, diese Berichte XX, 944.

und abgesaugt; sie bildete eine hellgelbe Krystallmasse von kleinen Nädelchen, die gegen 300° unscharf und unter Zersetzung schmolzen. Beim Kochen mit viel Thierkohle in essigsaurer Lösung krystallisirten nach dem Filtriren wenige glänzend weisse Nädelchen von demselben ungenauen Schmelzpunkt aus. Erst als der Körper aus seinem salzsauren Salz durch Kochen mit heissem Wasser abgeschieden und so gereinigt wurde, schmolz er glatt oberhalb 300°. Wann der genaue Punkt des Schmelzens eintrat, konnte nicht ermittelt werden, da das Thermometer im Paraffin von 300° plötzlich bis über 360° stieg. Die Analysen des gelben wie des weissen Productes gaben auf das α_1-Keto-γ_1-Oxyjulolin stimmende Zahlen.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{12}	144	71.64	71.55	71.54	—	pCt.
H_{11}	11	5.47	5.45	5.64	—	»
N	14	6.96	—	—	6.85	»
O_2	32	15.93	—	—	—	»
	201	100.00				

Das α_1-Keto-γ_1-oxyjulolin ist löslich in heissem Eisessig und concentrirten Mineralsäuren, wenig löslich in heissem Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol und unlöslich in Wasser, Chloroform, Ligroïn und verdünnten Säuren.

Bei der Prüfung der physiologischen Eigenschaften der Substanz hat Hr. Prof. Filehne, dem wir auch hier für die freundliche Bereitwilligkeit, mit der er diese Untersuchung ausgeführt hat, unseren besten Dank aussprechen, gefunden, dass sie local ziemlich stark reizt. Sie macht am Kalt- wie am Warmblüter centrale Betäubung; beim Frosch tritt insbesondere sehr starker Filehne'scher Buckelreflex ein[1]).

[1]) An dieser Stelle möchte ich auch das Ergebniss der physiologischen Untersuchung des Ketomethyljulolins, welche Hr. Dr. Heinz in Breslau auszuführen die Güte hatte, erwähnen. Hr. Dr. Heinz, dem ich auch hier für seine freundliche Bemühung bestens danke, theilt mir darüber das Folgende mit: »Das α-Keto-γ-methyl-julolin reizt local mässig; ruft auf der Zunge Brennen, am Auge lebhafte Röthung hervor, jedoch ohne die Gewebe zu verätzen. Am Kaltblüter zeigt sich centrale Lähmung. Am Kaninchen bewirken ½ bis 1 g einen Zustand der Betäubung, in welchem die Thiere theilnahmlos platt daliegen. Die Thiere reagiren jedoch auf Reize mit Abwehr- oder Fluchtbewegungen; die Schmerzempfindlichkeit ist nicht herabgesetzt. Auf Blutdruck, Herzschlag, Athmung sind oben genannte Dosen ohne Wirkung. Das Blut ist unverändert, ebenso sämmtliche Organe. Am gesunden Menschen rufen ½ bis 1 g keinerlei Wirkungen hervor; bei Fieberkranken erfolgt auf Dosen von ½ bis 1 bis 2 g eine Temperatursenkung, die aber stets nur unbedeutend ist und rasch vorübergeht. Andere Wirkungen waren am Kranken nicht zu constatiren.«

A. Reissert.

Das salzsaure Salz des Ketooxyjulolins wird erhalten, wenn man den Körper in heisser concentrirter Salzsäure löst und die Lösung durch Asbest filtrirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich lange, weisse, durchsichtige Nadeln ab. Die Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.9	15.04 pCt.

Das Ketooxyjulolin charakterisirt sich durch seine Löslichkeit in fixen Alkalien als ein phenolartiger Körper, und zwar geht aus der Analyse der Salze, welche es mit den Basen bildet, hervor, dass es als ein einwerthiges Phenol anzusehen ist. Merkwürdiger Weise löst sich die Substanz auch in Carbonaten.

Baryumsalz, $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Ba$. Die für 1 g Substanz berechnete Menge Natrium wurde in verdünntem Alkohol gelöst und dazu die Substanz gefügt. Nach dem Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade wurde zu der wässrigen Lösung des Natriumsalzes Baryumchlorid gegossen. Das Baryumsalz fiel als feiner weisser Niederschlag aus, der sich, wie die anderen Salze dieses Körpers, nicht aus Wasser umkrystallisiren liess.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25.51	25.21 pCt.

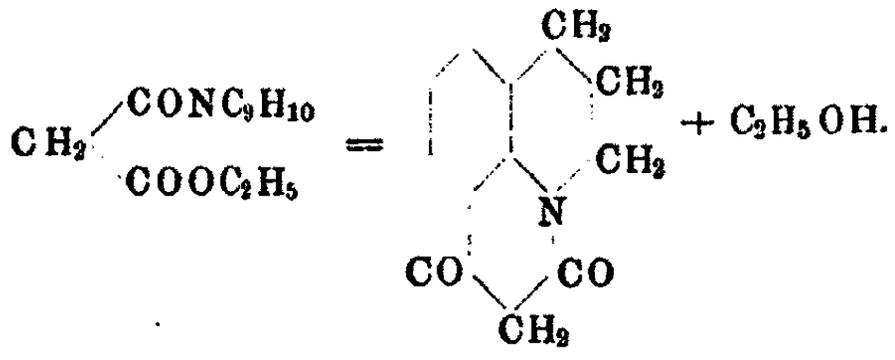
Das Silbersalz zersetzt sich zu schnell, um es analysenrein darzustellen.

Das Kupfersalz, $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$, stellt ein schön dunkelgrünes Pulver dar. Es wurde nach dem beim Baryumsalz beschriebenen Verfahren aus dem Natriumsalz und Kupfersulfat gewonnen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Cu	13.68	13.46 pCt.

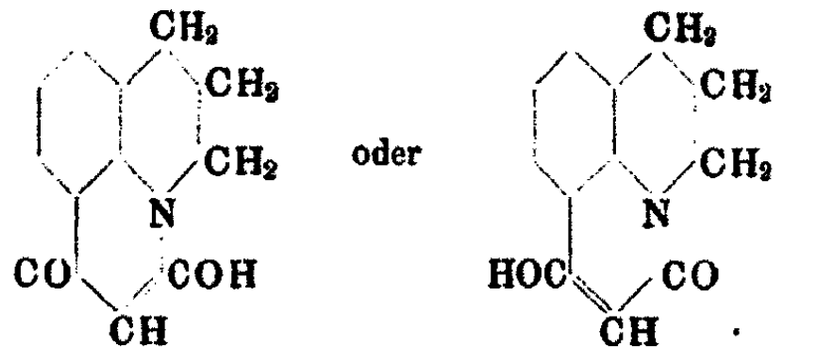
Dem aus dem hypothetischen ersten Condensationsproduct aus Hydrochinolin und Malonsäureester entstehenden Julolabkömmling sollte die aus der folgenden Bildungsgleichung ersichtliche Formel zukommen:



$+ C_2H_5OH.$

Ein solcher Körper, welcher die Gruppe —CO—CH_2—CO—

enthält, wird sich aber wahrscheinlich nach einer der in den beiden Formeln



angedeuteten Richtungen umlagern. Allerdings würde auch das in obiger Gleichung formulirte α_1-γ_1-Diketojulolidin saure Eigenschaften besitzen müssen, doch sollte man von einer solchen Substanz erwarten, dass sie zwei durch Metall vertretbare Wasserstoffatome besässe. Das scheint aber bei unserer Verbindung wenigstens nach den bisherigen Versuchen nicht der Fall zu sein. Auch sprechen die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse der Einwirkung von Phenylhydrazin und von Phosphorpentachlorid gegen eine solche Auffassung.

Wenn wir nun dem hier behandelten Julolabkömmling eine phenolartige Structur geben, so ist noch zwischen den beiden oben angeführten Formeln des α_1-Oxy-γ_1-ketojulolins und des α_1-Keto-γ_1-oxyjulolins eine engere Wahl zu treffen.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Substanz studirt. Es zeigte sich hierbei ein ganz unerwartetes Ergebniss, welches zwar eine definitive Entscheidung nicht gebracht, uns aber doch veranlasst hat, unserer Verbindung einstweilen die Formel und Benennung des α_1-Keto-γ_1-oxyjulolins beizulegen, da es uns mit dieser Formel besser als mit der isomeren zu harmoniren scheint. Enthielte der Körper nämlich eine Ketogruppe in der γ-Stellung, so sollte man die glatte Bildung eines Hydrazons erwarten, anderenfalls war dagegen eine Indifferenz gegen Phenylhydrazin, wenigstens bei Anwendung nicht zu hoher Temperaturen und von Lösungsmitteln vorauszusehen.

Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

Gleiche Moleküle der Substanz und von Phenylhydrazin wurden ca. 3—4 Stunden in 50procentiger Essigsäure am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein gelber Körper in kleinen Würfeln aus, der den Schmelzpunkt 260° ziemlich genau zeigte. Derselbe reducirt weder in der Kälte noch in der Wärme Fehling'sche Lösung, und die Analyse ergab, dass das Phenylhydrazin oxydirend gewirkt hatte; es war ein Sauerstoffatom eingetreten:

Berechnet auf die Formel: $C_{12}H_{11}NO_3$.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{12}	144	66.35	66.36	66.61	—	pCt.
H_{11}	11	5.07	5.09	5.06	—	»
N	14	6.45	—	—	6.49	»
O_3	48	22.13	—	—	—	»
	217	100.00				

Der Körper löst sich leicht in Alkalien, in heissem Eisessig und zeigt auch sonst dieselben Lösungsverhältnisse wie das Ausgangsmaterial. Mit 2 Molekülen Phenylhydrazin 4—5 Stunden wieder in 50procentiger Essigsäure erhitzt, blieb er jedoch vollständig unangegriffen. Es zeigt dies Verhalten, dass keine CO-Gruppe als solche reactionsfähig in dem Molekül sich befindet.

Die vom Körper 260° abfiltrirte Flüssigkeit wurde unter Kühlung fast neutral gemacht, doch so, dass sie noch schwach sauer war, und mit Aether extrahirt. Es blieben beim Verdunsten der ätherischen Lösung feine röthliche in Nadeln anschiessende Krystalle zurück, die aus heissem Benzol in silberglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 125° auskrystallisirten. Sie reduciren Fehling'sche Lösung in der Wärme und spalten, mit Natronlauge gekocht, leicht Phenylhydrazin ab. Die Analyse dieser Verbindung brachte keinen sicheren Aufschluss über ihre Zusammensetzung, doch scheint ein einfaches Hydrazon jedenfalls nicht vorzuliegen.

Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und verdünnten Säuren, nicht in Ligroïn und Alkalien.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Ketooxyjulolin wurde auch durch das Ergebniss der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dasselbe bestätigt. Es bildet sich hierbei unter Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Chlor das

α_1-Keto-γ_1-chlorjulolin, $C_{12}H_{10}NO.Cl$.

Gleiche Moleküle vom Ausgangskörper und Phosphorpentachlorid werden tüchtig mit einander verrieben, mit Phosphoroxychlorid befeuchtet und ungefähr eine halbe Stunde im Oelbade auf 120°erhitzt. Nach dem Erkalten blieb eine zähe schwarze Krystallmasse zurück, die sich in concentrirter Salzsäure löste und nach dem Filtriren durch Zusatz von Wasser sich in röthlich-weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 135° abschied. Es war, wie die Analyse zeigte, an Stelle der Hydroxylgruppe ein Chloratom getreten.

	Theorie		Versuch. I.	II.	III.	IV.	
C_{12}	144	65.60	65.47	—		—	pCt.
H_{10}	10	4.56	5.02	—	—	—	»
N	14	6.38	—	6.54	—	—	»
O	16	7.29	—	—	—	—	»
Cl	35.5	16.17	—	—	15.94	16.10	»
	219.5	100.00					

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und concentrirten Säuren und ist unlöslich in Ligroïn und Alkalien.

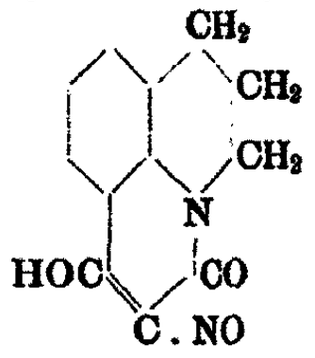
α_1-Keto-γ_1-benzoxyjulolin, $C_{19}H_{15}NO_3$.

Das Natriumsalz des Ausgangskörpers, welches, wie beim Baryumsalz beschrieben, dargestellt war, wurde in Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und geschüttelt. Der Körper lässt sich nur zum geringen Theil benzoyliren. Zur Trennung von nicht angegriffener Substanz wurde das abfiltrirte Reactionsproduct in Alkali gelöst und das Unlösliche aus Eisessig oftmals umkrystallisirt, bis es den constanten Schmelzpunkt 151° zeigte. Es sind lange weisse Nadeln, deren Analyse Zahlen für ein Monobenzoylproduct ergaben:

	Theorie		Versuch. I.	II.	III.	
C_{19}	228	74.75	74.16	74.34	—	pCt.
H_{15}	15	4.92	5.58	5.37	—	»
N	14	4.59	—	—	4.73	»
O_3	48	15.74	-	—	—	»
	305	100.00				

Der Körper ist in heissem Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol löslich, jedoch schwer in Aether und Ligroïn. Er löst sich gar nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren.

α_1-Keto-β_1-nitroso-γ_1-oxyjulolin,



Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Ketooxyjulolin gemäss der Gleichung:

$$C_{19}H_{11}NO_2 + HNO_2 = C_{12}H_{10}N_2O_3 + H_2O.$$

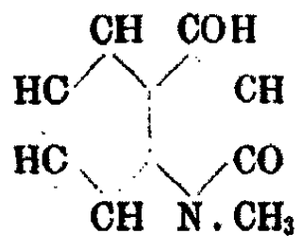
Ob der Verbindung die obige Formel oder vielleicht die eines isomeren Diketoisonitrosokörpers zukommt, muss unentschieden bleiben. Zu ihrer Darstellung wurde der Ausgangskörper in kaltem Eisessig gelöst und dazu allmählich die berechnete Menge (1 Mol.) Kaliumnitrit hinzugefügt. Auf Zusatz von Wasser fällt ungefähr $^2/_3$ der Substanz unverändert aus. Die filtrirte Lösung wurde alkalisch gemacht, wodurch sich ein prachtvoller grüner Niederschlag ausschied, der in verdünnten Säuren löslich ist und durch Alkalien als grünblaues Pulver gefällt wird. Zur Analyse war die Menge dieses Farbstoffes nicht ausreichend.

Säuert man nun das Filtrat wieder schwach an und extrahirt es mit Aether, so bleiben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels rothe Nadeln zurück, die den Schmelzpunkt 158° zeigen und bei dieser Temperatur unter Aufschäumen sich zersetzen. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bleiben die Nadeln roth. Die Analyse zeigte, dass der Körper das Nitrosoproduct war.

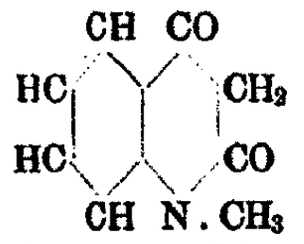
	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{12}	144	62.61	62.61	—	pCt.
H_{10}	10	4.35	4.89	—	»
N_2	28	12.17	—	12.30	»
O_3	48	20.87	—	—	»
	230	100.00			

Der Körper löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und verdünnten Säuren. In kohlensauren und fixen Alkalien ist er mit grüner Farbe löslich.

Dieselbe merkwürdige Farbenreaction zeigt auch das von P. Friedländer und Ferd. Müller[1]) beschriebene γ-Oxymethylpseudocarbostyril von folgender Constitution:



resp.

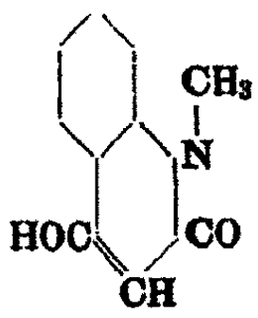


N-Methyl-Py-1 — 3-Diketochinolin,

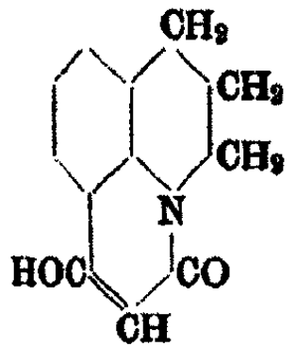
wenn dasselbe mit salpetriger Säure in die Nitrosoverbindung übergeführt wird. Auch dieser letztere Körper löst sich, wie gesagt, in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit grüner Farbe auf.

Das γ-Oxymethylpseudocarbostyril ist das vollkommene Analogon des α_1-Keto-γ_1-oxyjulolins in der Chinolinreihe, wie die folgende Zusammenstellung deutlich erkennen lässt.

[1]) Diese Berichte XX, 2014.



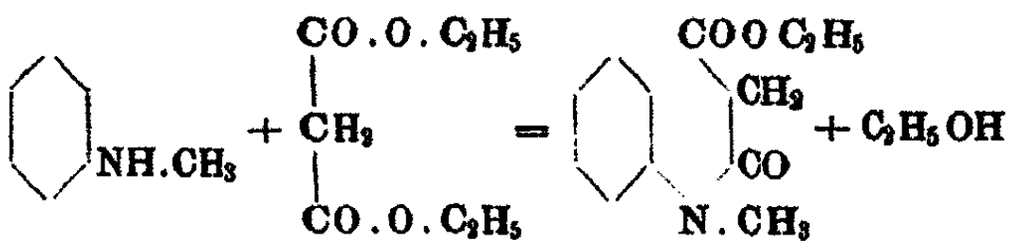
γ-Oxymethylpseudocarbostyril



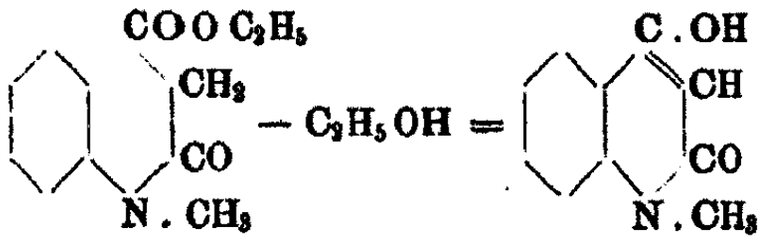
α_1-Keto-γ_1-oxyjulolin

Demgemäss lag es nahe, für dieses Chinolinderivat, dessen Darstellung bisher nur auf einem verhältnissmässig sehr umständlichen Wege erreicht worden ist, eine Darstellungsweise zu versuchen, welche derjenigen des entsprechenden Julolinabkömmlings analog wäre. Zu diesem Zweck wäre an Stelle des Hydrochinolins Methylanilin mit Malonsäureester zu condensiren. Der Process sollte folgendermaassen verlaufen:

I.



II.



Aequimoleculare Mengen von Methylanilin und malonsaurem Aethyl wurden genau so, wie oben bei der Condensation von Tetrahydrochinolin mit Malonsäureester beschrieben worden ist, behandelt.

Die Reaction geht auch hier in zwei Phasen nacheinander vor sich. Wir erhielten jedoch stets ein Gemisch verschiedener Körper, deren vollständige Trennung bisher nicht gelungen ist. Nach vielfachem Umkrystallisiren konnten wir allerdings ein Product erhalten, dessen Schmelzpunkt dem für das γ-Oxymethylpseudocarbostyril angegebenen (259—260°) sich näherte und welches auch bei der Analyse ziemlich gut auf diesen Körper stimmende Zahlen gab. Bei der Nitrosirung traten ferner die charakteristischen Farbreactionen ein, so dass wir nicht daran zweifeln, dass bei der beschriebenen Reaction das erwartete Product entsteht, doch scheinen die Ausbeuten daran nur sehr geringe zu sein.

176. C. Paal: Ueber die Peptonsalze des Glutins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. März.)

Die Einwirkung von Mineralsäuren auf Proteïnstoffe ist im Laufe der Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Hlasiwetz und Habermann,[1]) Horbaczewsky,[2]) Schützenberger[3]) u. A. haben gezeigt, dass durch energische Einwirkung starker Säuren alle Proteïnstoffe in ein Gemenge von Amidosäuren und syrupösen Producten zerfallen. Erstere konnten leicht in krystallisirter Form erhalten werden. Dagegen sind aus den amorphen Rückständen erst in neuester Zeit durch E. Drechsel[4]) und seine Mitarbeiter Ernst Fischer[5]) und Siegfried[6]) wohlcharakterisirte Verbindungen abgeschieden worden. Speciell für das Glutin (Leim, Gelatine) ist durch die Arbeiten von Horbaczewsky (loc. cit.), Gaethgens[7]) und Tatarinoff[8]) festgestellt worden, dass es durch längeres Kochen mit Säuren (Salzsäure oder mässig verdünnte Schwefelsäure) in Ammoniak, Glycocoll, Alanin, Leucin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und amorphe Producte zerfällt. Aus den nicht krystallisirenden Rückständen hat kürzlich E. Fischer (loc. cit.) zwei neue Basen — Lysin und Lysatinin — isolirt. Ferner haben Buchner und Curtius[9]), indem sie gequollene Gelatine längere Zeit der Einwirkung alkoholischer Salzsäure aussetzten, eine Substanz von sehr einfacher Zusammensetzung erhalten, die sie in Form ihrer Diazoverbindung isolirten. Die genannten Forscher fassten die ursprüngliche Substanz als Amidooxyacrylsäureäther auf. Einer freundlichen Privatmittheilung des Hrn. Professor Curtius zufolge ist dieser Körper jedoch nicht einheitlicher Natur, sondern ein Gemenge von überwiegend Amidoessigsäureäther mit anderen noch nicht eingehender untersuchten basischen Verbindungen. Es entstehen also auch auf diesem Wege der Hauptsache nach Amidosäuren, nur finden sie sich, den Versuchsbedingungen entsprechend, in Form der Ester vor.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 169, 150.

[2]) Wiener Academie-Berichte 80, II. Theil, pag. 121 und Zeitschr. für physiol. Chem. VI, 330.

[3]) Bulletin d. la soc. chim. Tom. XXIII, 161.

[4]) Journ. für prakt. Chem. XXXIX, 425 und diese Berichte XXIII, 3096.

[5]) Spalt.-Producte d. Leims (Leipzig, 1890), Dissertation.

[6]) Diese Berichte XXIV, 418.

[7]) Zeitschr. für physiol. Chem. I, 299.

[8]) Jahresberichte der Chemie 1879, pag 880 (Ref.).

[9]) Diese Berichte XIX, 850.

Während nach den vorstehend erwähnten Untersuchungen die complicirten Moleküle der Proteïnstoffe bei stärkerer Einwirkung von Säuren in eine Anzahl einfach constituirter Körper zerfallen, gelingt es, durch einen weniger energischen Eingriff Zwischenproducte zu erhalten, die nach den Untersuchungen von Kühne[1]) identisch sind mit mittelst gewisser Enzyme (Pepsin, Trypsin) darstellbaren, unter dem Namen der Peptone bekannten Substanzen. Diese zeigen insofern ein ähnliches Verhalten wie die einfachen Amidosäuren, als sie sich wie diese mit Säuren und Basen zu Salzen vereinigen.

Die Säuresalze der Peptone sind bis jetzt wenig untersucht. R. Herth[2]) ist meines Wissens der einzige Forscher, der Salze der Hemialbumose (eines Propeptons) in reinem Zustande dargestellt und analysirt hat. Ueber die Salze der eigentlichen Peptone ist nichts Näheres bekannt.

Von der Annahme ausgehend, dass die durch Einwirkung von Säuren auf Proteïnstoffe entstehenden Peptone in Form ihrer Salze im Reactionsproducte enthalten sein müssen, liess ich die Halogenwasserstoffsäuren, sowie Schwefelsäure auf Glutin und einige Repräsentanten der eigentlichen Eiweisskörper — Albumin, Caseïn und Fibrin — einwirken. Bei diesen Versuchen stellte sich bald heraus, dass in der That Peptonsalze gebildet werden und dass es auch leicht gelingt, dieselben auf Grund ihrer eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnisse zu isoliren. Die Salze lösen sich nämlich — im Gegensatz zu den freien Peptonen — leicht und fast in jedem Verhältnisse in wasserfreiem Methyl- und Aethylalkohol.[3]) Eine Ausnahme bilden nur die Sulfate, die sich — wie andere schwefelsaure Salze organischer Basen — in Alkohol nicht oder nur schwierig lösen.

Nachstehend berichte ich über die bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glutin entstehenden Peptonsalze.

Darstellung und Verhalten der äthylalkohollöslichen Glutinpeptonchlorhydrate.

100 Theile Glutin (reinste Handelsgelatine) werden in einer geräumigen Porcellanschale mit einer Mischung von 160 Theilen Wasser und 40 Theilen concentrirter Salzsäure übergossen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt rasch Lösung zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit ein, die man unter häufigem Rühren einengt, bis eine herausgenommene Probe sich in einem grossen Ueberschuss von

[1]) Virchow's Archiv, XXXIX, 170 und diese Berichte VIII, 209.

[2]) Wiener Monatsh. für Chem. V, 266.

[3]) Das Verfahren zur Darstellung von alkohollöslichen Peptonsalzen ist in dem am 13. November 1890 ertheilten deutschen Reichspatent Nr. 54587 beschrieben.

absolutem Alkohol löslich erweist. Das dickflüssige Reactionsproduct wird hierauf mit dem 4—5fachen Volum absoluten Alkohols vermischt. Es entsteht so eine trübe Lösung, die nach einigem Stehen einen geringen Niederschlag absetzt, der fast nur aus anorganischen Salzen besteht, die in der Gelatine in nicht unbeträchtlicher Menge vorhanden sind. Aus der filtrirten Lösung lässt sich das Peptonsalz durch Zusatz des 2—3fachen Volumens Aether in Gestalt weisser, käsiger Flocken oder Gerinnsel abscheiden, die sich nach kurzer Zeit in eine zähe, gelbliche Masse umwandeln, die Wasser und meist noch etwas freie Salzsäure enthält. Um das Salz in festem, trocknem Zustande zu erhalten, benutzte ich anfänglich die Methode des wiederholten Auflösens in Alkohol und Fällens mit trocknem Aether. Nach ungefähr dreimaliger Wiederholung dieser Procedur erhält man das Chlorhydrat in schneeweissen, käsigen Flocken, die wegen ihrer starken Hygroskopicität möglichst rasch auf einem Leinenfilter mit Aether gewaschen und im evacuirten Exsiccator getrocknet werden. Um das Präparat vollständig von anhängendem Alkohol und Aether zu befreien, ist längeres Aufbewahren im luftleeren Raum über Schwefelsäure nothwendig. Ausserdem enthält die Substanz immer noch geringe Wassermengen, die auf diesem Wege überhaupt nicht entfernt werden können. Zu diesem Zwecke muss das Salz längere Zeit bei 100° im Vacuum erhitzt werden, wobei es sich in eine weisse, glänzende, blasige Masse verwandelt, die sich leicht zu einem staubfeinen Pulver zerreiben lässt. Das zerkleinerte Salz besteht aus kleinen Lamellen und sieht einer in Blättchen krystallisirten Substanz täuschend ähnlich.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist mit erheblichen Verlusten verbunden, weil ziemlich viel Salz in den Mutterlaugen gelöst bleibt. Ich war daher bemüht, das Salz auf einem weniger verlustreichen Wege in feste Form überzuführen. Dies gelingt leicht, wenn man die nach der ersten Fällung mit Aether erhaltene Masse in absolutem Alkohol löst und diese Lösung in starkwandigen Kolben, welche mit einer gut wirkenden Saugpumpe verbunden sind, auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft. Wenn der grösste Theil des Lösungsmittels abdestillirt ist, fängt das Salz an, sich in fester Form auszuscheiden und geht zuletzt vollständig in eine weisse, spröde, blasige Masse über.

Da die Substanz die letzten Spuren von Wasser selbst im luftverdünnten Raume nur schwierig abgiebt, so ist es zuweilen, besonders wenn man in grösserem Maassstabe arbeitet, nöthig, nochmals etwas Alkohol zuzugeben und von Neuem im Vacuum zu erhitzen. Auf diese Weise erhält man circa 80 pCt. vom Gewicht der angewandten Gelatine an wasserfreiem, salzsaurem Glutinpepton. Es zeigt, wie schon Eingangs erwähnt, die bemerkenswerthe Eigen-

schaft, sich nicht nur mit Leichtigkeit und in jedem Verhältniss in Wasser, sondern auch in wasserfreiem Methyl- und Aethylalkohol und in Eisessig zu lösen. Es wird ferner ziemlich reichlich von Propylalkohol und heissem Phenol, etwas weniger leicht von Amylalkohol und Anilin und nur spurenweise von Chloroform aufgenommen. In Aether, Methylal, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Das salzsaure Glutinpepton ist ausserordentlich hygroskopisch. An der Luft zerfliesst es nach kurzer Zeit zu einer klebrigen, gummiähnlichen Masse. Es lässt sich ohne Zersetzung auf 120—130° erhitzen; einen bestimmten Schmelzpunkt zeigt es, wie alle Proteïnstoffe und deren nähere Derivate nicht. Seine wässrige Lösung besitzt säuerlichen und zugleich leimartigen Geschmack und wird weder von Sublimat, noch Ferrocyankalium und Essigsäure, noch von Salpetersäure oder Kochsalz, wohl aber durch Ammonsulfat, wenn auch nicht vollständig gefällt. Ebenso wie letzteres verhält sich auch Phosphorwolframsäure. Das Salz zeigt ferner die für die Peptone charakteristische Biuretreaction sehr intensiv, dagegen nicht die Adamkiewicz'sche und Millon'sche Reaction.

Der Salzsäuregehalt des Glutinpeptonchlorhydrate schwankt, wenn man genau nach der gegebenen Vorschrift verfährt, zwischen 10.5 bis 12.5 pCt., wie die Analysen einer Reihe von Präparaten verschiedener Darstellung ergeben haben. Die Salze No. I bis V wurden durch wiederholte Fällung mit Aether dargestellt, jene von VI—XI durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der einmal mit Aether gefällten Substanz bei 100° im Vacuum.

Salz	No.	I.	0.83 g	Substanz	gaben	0.408 g	Chlorsilber	= 12.50 pCt.	Salzsäure
»	No.	II.	0.4985 g	»	»	0.238 g	»	= 12.14 »	»
»	No.	III.	0.6122 »	»	»	0.2777 g	»	= 11.54 »	»
»	No.	IV.	0.4402 »	»	»	0.2022 »	»	= 11.68 »	»
»	No.	V.	0.4845 »	»	»	0.2191 »	»	= 11.50 »	»
»	No.	VI.	0.617 »	»	»	0.2937 »	»	= 12.11 »	»
»	No.	VII.	0.249 »	»	»	0.1222 »	»	= 12.48 »	»
»	No.	VIII.	0.7732 »	»	»	0.3726 »	»	= 12.26 »	»
»	No.	IX.	0.5358 »	»	»	0.2186 »	»	= 10.38 »	»
»	No.	X.	0.5404 »	»	»	0.2244 »	»	= 10.56 »	»
»	No.	XI.	0.387 »	»	»	0.1584 »	»	= 10.47 »	»

In den wässrigen Lösungen der Salze IX, X und XI erzeugt Gerbsäure einen flockigen Niederschlag, die säurereicheren Salze werden durch dieses Reagens höchstens schwach getrübt oder gar nicht verändert.

Nimmt man einen grösseren Ueberschuss an Salzsäure, wie in der Vorschrift angegeben, oder lässt man die Einwirkung der Säure auf das Glutin bis über den Punkt hinaus andauern, wo eine Probe

sich in kaltem Alkohol löst, so entstehen, wie nachfolgende Chlorbestimmungen zeigen, Salze von beträchtlich höherem Salzsäuregehalt.

Salz No. XII. 0.6355 g Substanz = 0.322 g Chlorsilber = 13.29 pCt. Salzsäure
» No. XIII. 0.3064 » » = 0.163 » » = 13.53 » »
» No. XIV. 0.3356 » » = 0.1736 g » = 13.83 » »
» No. XV. 0.6985 » » = 0.4013 » » = 14.61 » »
» No. XVI. 0.6395 » » = 0.3755 » » = 14.93 » »
» No. XVII. 0.6952 » » = 0.4142 » » = 15.15 » »
» No. XVIII. 0.742 » » = 0.535 » » = 18.34 » »

Während die als Ausgangsmaterial dienende reinste, käufliche Gelatine einen nicht unbeträchtlichen Aschengehalt besitzt, sind die daraus dargestellten Peptonsalze sehr aschearm, weil der grösste Theil der anorganischen Beimengungen beim Auflösen des Reactionsproductes in Alkohol abgeschieden wird. Es gelingt daher auf diesem Wege, auch aus sehr unreinen Leimsorten — z. B. gewöhnlichem Tischlerleim — rein weisse Peptonsalze mit geringem Aschengehalt darzustellen, wie die Analyse des Salzes No. II zeigt.

Gelatine: 1.026 g Substanz lieferten 0.022 g Rückstand = 2.14 pCt. Asche.
Salz No. II. 0.525 g Substanz lieferten 0.003 g Rückstand = 0.57 pCt. Asche
» No. IV. 0.871 » » » 0.0045 g » = 0.52 » »
» No. IX. 0.868 » » » 0.0044 » » = 0.51 » »
» No. X. 1.3738 g » » 0.0078 » » = 0.57 » »
» No. XI. 0.7652 » » » 0.0048 » » = 0.63 » »
» No. XIII. 0.3838 » » » 0.0013 » » = 0.34 » »

Die Verbrennungsanalysen einiger Peptonsalze ergaben folgendes Resultat:

Salz No. IX (mit 10.33 pCt. Salzsäure und 0.51 pCt. Asche.)
0.3594 g Substanz = 0.6026 g Kohlensäure und 0.2296 g Wasser.
» No. X. (10.56 pCt. Salzsäure und 0.57 pCt. Asche.)
0.2734 g Substanz = 0.4572 g Kohlensäure und 0.1686 g Wasser.
» No. XI. (10.47 pCt. Salzsäure und 0.63 pCt. Asche.)
0.2706 g Substanz = 0.4444 g Kohlensäure und 0.1624 g Wasser.
0.237 g Substanz = 30.5 ccm Stickstoff bei Temp. 8° und Barom. 747 mm.
» No. XIII.[1]) (13.53 pCt. Salzsäure und 0.34 pCt. Asche.)
1. 0.1698 g Substanz = 0.2576 g Kohlensäure und 0.1014 g Wasser.
2. 0.2204 g Substanz = 0.3358 g Kohlensäure und 0.13 g Wasser.

[1]) Das Präparat No. XIII. verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen der Herren Kalle & Co. (chemische Fabrik in Biebrich a. Rh.), welche es in ihren Werkstätten in grösserer Quantität für mich darstellen liessen. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich genannten Herren auch an dieser Stelle hierfür bestens danke.

Gefunden:[1])

	IX.	X.	XI.	XIII. 1.	XIII. 2.	
C	45.95	45.85	45.05	41.52	41.69	pCt.
H	7.13	6.88	6.71	6.66	6.58	«
N	—	—	15.37	—	—	»

auf die freien Peptone (abzüglich Asche und Salzsäure)

berechnet:

	IX.	X.	XI.	XIII. 1.	XIII. 2.	
C	51.31	51.31	50.37	48.05	48.25	pCt.
	7.64	7.39	7.18	7.27	7.18	«
	-	—	17.52	—	—	«

Die Glutinpeptonsalze sind linksdrehend. α_D beträgt ungefähr — 60° für Salze mit 12 pCt. Salzsäure in zehnprocentiger, wässriger Lösung.

Lösungen der Salze in Wasser reagiren sauer, sie röthen Lackmus und bläuen Congopapier. Mit der sehr empfindlichen Phloroglucin-Vanillinprobe (Günzburg's Reagens) konnte aber bei sorgfältig dargestellten Präparaten niemals freie Salzsäure nachgewiesen werden. Die Säure ist vielmehr sehr fest an das Pepton gebunden, wie folgender Versuch zeigt: 3 g des Salzes Nr. IV (mit 11.68 pCt. Salzsäure) wurden in 200 g Wasser gelöst und die Lösung in einer Platinschale zuerst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und bei 100° im Vacuum getrocknet.

0.6918 g Substanz gaben 0.3158 g Chlorsilber = 11.62 pCt. Salzsäure.

Es war somit keine Aenderung im Salzsäuregehalt eingetreten.

Obwohl die Peptonsalze ebenso wie die freien Peptone leicht durch Pergamentpapier und thierische Membranen diffundiren, somit zu den Krystalloïden gerechnet werden müssen, ist es bis jetzt nicht gelungen, sie krystallisirt zu erhalten. Diesem Vorhaben stellt sich vor Allem ihre grosse Hygroskopicität hindernd in den Weg. Auch Versuche, bei denen mit wasserfreien Lösungsmitteln unter Ausschluss feuchter Luft gearbeitet wurde, führten nicht zum Ziele, z. B. Diffusion absolut alkoholischer Lösungen der Salze gegen Aether oder Benzol.

Vorstehend sind die Ergebnisse der Verbrennungsanalysen der Salze IX, X, XI und XIII verzeichnet und aus denselben der Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff für die den Salzen entsprechenden freien Peptone berechnet worden. Zum Vergleiche habe ich mir aus käuflicher Gelatine ein möglichst reines Product dargestellt. Sie

[1]) Sämmtliche aus den Verbrennungsanalysen abgeleitete Werthe beziehen sich auf aschefreie Substanz.

wurde durch lange Zeit währende Diffusion gegen öfters erneuertes destillirtes Wasser von anorganischen Bestandtheilen möglichst befreit, die gequollene Masse durch Erwärmen gelöst, in überschüssigen Alkohol filtrirt und die Fällung bei 110—115° und dann noch im Vacuum bei 100° getrocknet.

Ich erhielt so reines, weisses Glutin, das sich leicht pulverisiren liess. Es war fast ganz aschefrei.

1.0085 g Substanz gaben 0.007 g Rückstand = 0.07 pCt. Asche.

I. 0.2492 g Substanz gaben 0.4582 g Kohlensäure u. 0.1502 g Wasser.
0.2702 g Substanz gaben 44 ccm Stickstoff bei Temp. = 16° und Barom. = 726 mm.
0.63 g Substanz gaben 0.026 g Baryumsulfat.

II. 0.2808 g Substanz gaben 0.5152 g Kohlensäure u. 0.1682 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	
C	50.14	50.04	pCt.
H	6.69	6.66	»
N	18.12	—	»
S	0.57	—	»

Die Analysenresultate stimmen mit denjenigen von Fremy[1]), Mulder[2]), Sondoever[3]) und Schützenberger und Bourgeois[4]) überein.

Vergleicht man nun den Procentgehalt an Kohlenstoff beim Glutin mit demjenigen, welcher sich aus meinen obigen Analysen für die freien Peptone berechnet, so bemerkt man, dass er bei den Peptonen IX und X über 1 pCt. höher, bei XI annähernd gleich und nur bei No. XIII unter dem des Ausgangsmaterials steht. Die nähere Untersuchung der Peptonsalze gab bald Aufschluss über die Ursache des schwankenden Kohlenstoffgehaltes.

Es zeigte sich, dass die Präparate ätherartige Verbindungen enthalten, welche beim Erwärmen mit Natronlauge Alkohol abspalten.

Auch durch längeres Kochen mit Wasser kann diese Verseifung bewerkstelligt werden. Vor allem war es nothwendig, die Menge des abgespaltenen Alkohols zu ermitteln. Eine abgewogene Quantität des im Vacuum bei 100° getrockneten Peptonsalzes wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt. Sämmtlicher bei der Verseifung entstandene Alkohol befand sich im Destillat neben wenig Ammoniak. Organische Basen habe ich darin nicht nachweisen können, auch sind

---

[1]) Jahresberichte der Chemie 1854, 701.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 45, 63.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 45, 63.
[4]) Jahresberichte für Thier-Chemie 1876, 30.

solche meines Wissens beim Erhitzen der Peptone mit verdünnter Natronlauge niemals aufgefunden worden. Das basische Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure ganz schwach sauer gemacht und nochmals die Hälfte davon abdestillirt. Von der so erhaltenen Flüssigkeit, deren Gewicht bestimmt wurde, verwandte ich einen genau abgewogenen Theil zur Verbrennungsanalyse. Aus der gefundenen Kohlensäuremenge wurde die Menge des Alkohols bezw. des Restes C_2H_4, durch welchen sich die Aethylester von den betreffenden Säuren unterscheiden, berechnet [1]).

Peptonsalz IX. 9.6 g Substanz lieferten 44.2 g alkoholisches Destillat, 0.8216 g desselben gaben bei der Verbrennung 0.0356 g Kohlensäure.

» X. 10.3 g Substanz = 47.2 g Destillat. 0.9923 g Destillat = 0.0462 g Kohlensäure.

» XIII. 9.37 g Substanz = 13.2 g Destillat. 0.2814 g Destillat = 0.0164 g Kohlensäure.

	Gefunden		
	IX.	X.	XIII.
C_2H_4	6.33	6.74	2.60 pCt.
C_2H_6O	10.43	11.06	4.28 »

Die so erhaltenen Werthe dürfen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit erheben. Es gelingt nämlich nicht, die Destillate vollkommen rein, d. h. nur aus Alkohol und Wasser bestehend, zu erhalten. Durch den Geruch kann nachgewiesen werden, dass neben Alkohol noch ein anderes flüchtiges Product enthalten sein muss. Ich glaube zwar nicht, dass die Menge desselben erheblich ist, immerhin wird man die gefundenen Zahlen als etwas zu hoch ansehen müssen, Ich beabsichtige, demnächst eine grössere Quantität eines Peptonsalzes (100—200 g) zu verseifen und die dabei sich bildenden flüchtigen Producte zu isoliren. Dass übrigens der bei der Verseifung gefundene Alkohol nicht etwa mechanisch beigemengt ist, geht daraus hervor, dass durch blose Destillation mit Wasser nur Spuren übergehen, während auf Zusatz von Alkali die Destillation reichlicher Mengen Alkohol fast augenblicklich erfolgt. Ausserdem würde ein geringer Gehalt an freiem Alkohol die für Kohlenstoff gefundenen Werthe nicht erheblich beeinflussen können, da der Kohlenstoffgehalt desselben (52 pCt.) nur wenig von dem des Glutins verschieden ist.

Curtius [2]) hat gezeigt, dass sich die Chlorhydrate der Amidosäuren bei Gegenwart von Alkohol ausserordentlich leicht ätherificiren

---

[1]) Versuche, die Menge des im Destillat vorhandenen Alkohols pyknometrisch zu ermitteln, gaben bei der starken Verdünnung der Lösungen keine befriedigenden Resultate.

[2]) Journ. für prakt. Chemie 37, 150.

unter Bildung der salzsauren Ester. Hatte bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Glutin eine partielle Spaltung desselben in einfache Amidosäuren stattgefunden, so konnten dieselben leicht bei der nachfolgenden Behandlung mit Alkohol in die Ester übergehen. Ich habe daher versucht, allenfalls in den Peptonsalzen vorhandene Amidosäureäther durch Behandlung mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in die gut krystallisirenden Kupfersalze überzuführen. Diese Versuche ergaben sämmtlich ein negatives Resultat. Noch weit schärfer mussten sich Amidosäureäther in Form der Diazoäther nachweisen lassen. Es wurde eine grössere Anzahl von Peptonsalzen in Mengen bis zu 10 g der Diazotirung unter genauer Einhaltung der von Curtius[1]) angegebenen Vorschrift unterworfen, ohne dass es mir je gelungen ist, im ätherischen Extract die durch ihr chemisches Verhalten, Farbe, Geruch und Flüchtigkeit so scharf charakterisirten Diazoverbindungen nachzuweisen. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, dass die Peptone selbst, welche ja die Eigenschaften complicirter Amidosäuren an sich tragen, esterificirt worden sind. Berechnet man aus der gefundenen Alkoholmenge unter der Voraussetzung, es seien einheitliche salzsaure Peptonäther entstanden, die Moleculazahl, so würde den Peptonsalzen IX und X ein Molecula rgewicht von etwas über 400 zukommen. Aus einer Reihe von Moleculargewichtsbestimmungen der Peptone und Peptonsalze (siehe den letzten Absatz) ergiebt sich aber ein noch etwas niedrigeres Moleculargewicht. In den Salzen IX und X ist also weitaus der grössere Theil des Peptons als salzsaurer Peptonäthylester vorhanden, dagegen ist das Salz No. XIII nur zum kleineren Theil esterificirt.

Ich bin mit Versuchen beschäftigt, durch fortgesetzte Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart ganz geringer Mengen Salzsäure eine vollständige Esterificirung zu erreichen. Wie schon erwähnt, lässt sich der Alkohol aus den Peptonsalzen nicht nur durch Alkali, sondern auch durch längeres Kochen mit Wasser abspalten. Ein so behandeltes Präparat musste, wie auch der nachstehende Versuch zeigt, bei der Analyse einen geringeren, unter dem des Glutins liegenden Kohlenstoffgehalt zeigen. 5 g des Peptonsalzes X (mit 51.31 pCt. Kohlenstoff und 7.39 pCt. Wassersoff auf das freie Pepton berechnet) wurden in 1 Liter Wasser gelöst und in einer geräumigen Platinschale unter öfterem Ersatz des verdampfenden Wassers einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und im Vacuum bei 100° getrocknet.

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie 38, 401.

0.2834 g Substanz = 0.458 g Kohlensäure und 0.166 g Wasser.

	Gefunden	Auf d. freie Pepton ber.
C	44.34	49.51 pCt.
H	6.54	6.99 »

Infolge Austrittes der Gruppe C_2H_4 haben sich also Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt vermindert. Durch Verseifung mit Wasser kann man demnach aus ganz oder theilweise esterificirten Peptonsalzen die reinen Salze darstellen.

Versuche zur Zerlegung der Glutinpeptonchlorhydrate.

a) durch fractionirte Fällung.

Die Thatsache, dass durch Behandlung der Gelatine mit Salzsäure je nach der Dauer der Einwirkung Peptonsalze von verschiedenem Säuregehalt entstehen, weist darauf hin, dass in denselben Gemenge vorliegen, deren Componenten verschiedenen Stufen der Peptonisation entsprechen. Dazu kommt noch, dass, wie vorstehend nachgewiesen, in den Salzen ein Theil derselben esterificirt enthalten ist. Durch fractionirte Fällung der alkoholischen Peptonsalzlösungen lässt sich zeigen, dass in der That Gemenge mindestens zweier Salze von verschiedenem Säuregehalt vorliegen. Von einer Anzahl von Fällungsversuchen seien zwei nachfolgend angeführt.

60 g des Peptonsalzes XIII (mit 12.53 pCt. Salzsäure und 0.34 pCt. Asche) wurden in 150 g absolutem Alkohol gelöst und unter Schütteln so viel trockener Aether zugegeben, bis ungefähr ein Drittel des Salzes abgeschieden ist (Fraction I). Von dem flockigen Niederschlage, der sich nach kurzem Stehen zu Klumpen zusammenballt, wurde die Mutterlauge abgegossen und aus dieser wieder annähernd die Hälfte des noch in Lösung befindlichen Salzes mit Aether niedergeschlagen (Fraction II). Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde schliesslich mit Aether vollständig ausgefällt (Fraction III).

Die Fractionen II (18 g) und III (12 g) erwiesen sich in kaltem Alkohol vollständig löslich. Sie wurden durch Erhitzen der Lösungen im Vacuum bei 100° in feste Form übergeführt.

Die I. Fraction war in wenig absolutem Alkohol in der Wärme fast vollkommen löslich, wurde aber mehr davon zugegeben, so fiel ein flockiger Niederschlag aus, der sich beim Stehen in der Kälte noch etwas vermehrte (Fraction Ia). Er wog 5.5 g und wurde bei 100° im Vacuum getrocknet. Der grössere Antheil (17 g) war in Lösung geblieben (Fraction Ib).

Fraction Ia. 0.8802 g Substanz gaben 0.0056 g Rückstand = 0.63 pCt. Asche.

0.2626 g Substanz gaben 0.422 g Kohlensäure und 0.1558 g Wasser.

0.6015 g Substanz gaben 0.2446 g Chlorsilber.

Fraction Ib. 0.618 g Substanz gaben 0.002 g Rücketand = 0.32 pCt. Asche.
0.164 g Substanz gaben 0.2514 g Kohlensäure und 0.0944 g Wasser.
0.2234 g Substanz gaben 0.1122 g Chlorsilber.

» II. 0.809 g Substanz gaben 0.0026 g Rückstand = 0.32 pCt. Asche.
0.2582 g Substanz gaben 0.3974 g Kohlensäure und 0.1474 g Wasser.
0.2342 g Substanz gaben 30.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 8° und Barom. = 737 mm.
0.3114 g Substanz gaben 0.1566 g Chlorsilber.

» III. 0.4716 g Substanz gaben 0.2614 g Chlorsilber.

	Gefunden				
	Ia.	Ib.	II.	III.	
C	44.09	41.94	42.11	—	pCt.
H	6.63	6.42	6.36	—	»
N	—	—	15.31	—	»
HCl	10.34	12.77	12.79	14.09	»

Auf die freien Peptone berechnet:

	Ia.	Ib.	II.	
C	49.25	48.12	28.29	pCt.
H	6.42	6.97	6.89	»
N	—	—	17.55	»

In ähnlicher Weise wurden auch 30 g des Salzes No. VIII (mit 12.26 pCt. Salzsäure) der partiellen Fällung mit Aether unterworfen, und zwar wurde das Salz in zwei Antheilen (Fraction I und II) abgeschieden. Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge, auf ein kleines Volum eingedampft, gab bei nochmaliger Fällung mit Aether nur noch einen geringen Niederschlag (Fraction III). Sämmtliche Niederschläge waren in kaltem, absolutem Alkohol löslich.

Fraction I. 0.992 g Substanz gaben 0.435 g Chlorsilber = 11.19 pCt. Salzsäure.

» II. 1.0734 g Substanz gaben 0.4866 g Chlorsilber = 11.53 pCt. Salzsäure.

» III. 1.6634 g Substanz gaben 0.8584 g Chlorsilber = 13.12 pCt. Salzsäure.

Da die Fractionen I und II nahezu gleichen Säuregehalt zeigten, wurden sie vereinigt, in Alkohol gelöst und durch Aether in zwei annähernd gleichen Portionen gefällt (Fraction I und II).

Fraction I. 0.3626 g Substanz gaben 0.1548 g Chlorsilber = 10.86 pCt. Salzsäure.

» II. 0.386 g Substanz gaben 0.1762 g Chlorsilber = 11.61 pCt. Salzsäure.

Beide Fractionen waren in Alkohol in der Kälte vollkommen löslich, es war jedoch zu bemerken, dass I zur vollständigen Lösung viel länger brauchte, wie II. Beide Lösungen wurden nun, jede für sich, wieder durch Aether in zwei Antheilen gefällt und so vier Fractionen (Ia und Ib und IIa und IIb) erhalten. Von diesen erwies sich Ia, die in sehr geringer Menge vorhanden war, in absolutem Alkohol fast ganz unlöslich, während die drei anderen leicht schon in der Kälte in Lösung gingen.

Fraction Ia.[1]) 0.3172 g Substanz gaben 0.1233 g Chlorsilber.
» Ib. 0.8222 g Substanz gaben 0.0032 g Rückstand = 0.39 pCt. Asche.
0.2408 g Substanz gaben 0.3906 g Kohlensäure und 0.146 g Wasser.
0.244 g Substanz gaben 0.107 g Chlorsilber.
» IIa. 1.4162 g Substanz gaben 0.0054 g Rückstand = 0.38 pCt. Asche.
0.2212 g Substanz gaben 0.3606 g Kohlensäure und 0.1326 g Wasser.
0.2406 g Substanz gaben 32.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 8.5° und Barom. = 337 mm.
0.3734 g Substanz gaben 0.1634 g Chlorsilber.
» IIb. 1.0388 g Substanz gaben 0.0024 g Rückstand = 0.23 pCt. Asche.
0.2066 g Substanz gaben 0.3332 g Kohlensäure und 0.1268 g Wasser.
0.203 g Substanz gaben 0.0964 g Chlorsilber.

Von der bei den ersten Fällungen erhaltenen Fraction III (mit 13.12 pCt. Salzsäure) wurde ebenfalls eine Verbrennungsanalyse und eine Aschenbestimmung ausgeführt.

2.031 g Substanz gaben 0.0024 g Rückstand = 0.12 pCt. Asche.
0.2416 g Substanz gaben 0.3856 g Kohlensäure und 0.1506 g Wasser.

Gefunden:

	Ia.	Ib.	IIa.	IIb.	III.	
C	—	44.42	44.62	44.09	43.58	pCt.
H	—	6.77	6.67	6.83	6.93	»
N	—	—	15.85	—	—	»
HCl	9.93	11.15	11.17	12.08	13.12	»

Auf die freien Peptone berechnet:

	Ib.	IIa.	IIb.	III.	
C	50.01	50.25	50.14	50.17	pCt.
H	7.27	7.18	7.39	7.57	»
N	—	17.85	—	—	»

[1]) Zu weiteren Analysen reichte die Substanz nicht.

Von den einzelnen Fractionen der Salze VIII und XIII werden nur die in Alkohol unlöslichen durch wässrige Gerbsäurelösungen flockig gefällt.

Nachdem eine Schwefelbestimmung in der von mir dargestellten, fast ganz aschefreien Gelatine einen Schwefelgehalt von etwas über ½ pCt. ergeben hatte, war es von Interesse festzustellen, ob auch die Peptonsalze und die aus ihnen erhaltenen einzelnen Fractionen schwefelhaltig sind. Es wurden drei besonders aschearme Präparate gewählt und der Schwefelgehalt derselben nach der Carius'schen Methode bestimmt.

1. Peptonsalz XIII. (0.34 pCt. Asche). 0.399 g Substanz = 0.0084 g Baryumsulfat.
2. » » XIII. Fract. II. (0.32 pCt. Asche). 0.482 g Substanz = 0.007 g Baryumsulfat.
3. » » VIII. Fract. III. (0.12 pCt. Asche). 0.659 g Substanz = 0.0066 g Baryumsulfat.

	Gefunden		
	1.	2.	3.
S	0.29	0.19	0.13 pCt.

Die Salze enthalten somit nur äusserst geringe Mengen Schwefel, der jedenfalls nicht als ein Bestandtheil des den Moleculargewichtsbestimmungen zufolge relativ einfach zusammengesetzten Peptonmoleküls anzusehen ist (s. u.), sondern irgend einer in geringer Menge vorhandenen Beimengung angehört. Der in den Fractionen stetig abnehmende Schwefelgehalt lässt darauf schliessen, dass sich durch weitere Reinigung die schwefelhaltige Substanz von den Peptonen vollständig entfernen lassen wird.

Vergleicht man die Werthe, welche aus den Verbrennungs-Analysen der einzelnen Fractionen der Peptonsalze VIII und XIII für die entsprechenden freien Peptone nach Abzug des Asche- und Säuregehaltes berechnet worden sind, untereinander, so fällt besonders die nahe Uebereinstimmung im Kohlenstoffgehalt bei den Peptonen in's Auge, die den alkohollöslichen Fractionen der Salze entsprechen. Dagegen erfährt der Wasserstoffgehalt der freien Peptone eine langsame, aber deutliche Zunahme mit der Vermehrung des Säuregehaltes in den correspondirenden Salzen, entsprechend der mit der Säureaufnahme gleichzeitig fortschreitenden Hydratation der Peptonmoleküle.

B. Zerlegung durch Dialyse.

Wie die vorstehenden Versuche zeigen, können durch fractionirte Fällung mit Aether die Peptonsalze in zwei Antheile, einen in Alkohol unlöslichen und einen darin löslichen, zerlegt werden. Weit schärfer gelingt diese Trennung durch Dialyse.

10 g des Peptonsalzes X wurden in 70 g Wasser gelöst und während dreier Tage der Dialyse gegen destillirtes Wasser unterworfen. Die Menge des Aussenwassers betrug 1½ Liter und wurde nach Verlauf von je 24 Stunden erneuert. Die im Dialysator verbliebene Lösung und das Aussenwasser (4½ Liter) wurden gesondert in Platinschalen eingedampft. Der Dialysatorrückstand war in kaltem Alkohol unlöslich, auch beim Erwärmen löste er sich darin nur schwierig. Durch Erhitzen im Vacuum bei 100° wurde das Salz getrocknet. Ausbeute 3.8 g. Seine wässrige Lösung wird durch Gerbsäure flockig gefällt, nicht aber durch Ferrocyankalium und Essigsäure.

1.8766 g Substanz gaben 0.002 g Rückstand = 0.11 pCt. Asche.
0.222 g Substanz gaben 0.394 g Kohlensäure und 0.1346 g Wasser.
0.3591 g Substanz gaben 0.0818 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton berechnet
C	48.40	51.43 pCt.
H	6.74	7.14 »
HCl	5.79	— »

Der nach dem Verdampfen des Aussenwassers verbliebene Rückstand war leicht löslich in kaltem Alkohol, seine wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Sublimat und Gerbsäure.

Ausbeute 5.6 g.

0.6772 g Substanz gaben 0.008 g Rückstand = 1.18 pCt. Asche.
0.2586 g Substanz gaben 0.3984 g Kohlensäure und 0.148 g Wasser.
0.165 g Substanz gaben 0.091 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet auf das freie Pepton
C	42.14	49.12 pCt.
H	6.44	7.05 »
HCl	14.19	— »

Durch Dialyse war somit eine Zerlegung in zwei Salze von ganz verschiedenem Säuregehalt und verschiedenem Verhalten gegen Lösungs- und Fällungsmittel bewirkt worden. Die aus den Analysen des Ausgangsmaterials (s. oben) und des im Dialysator verbliebenen Rückstandes für die freien Peptone berechneten Procentzahlen decken sich fast vollkommen.

Dagegen leitete sich aus der Analyse des diffundirten Salzes ein bedeutend niedrigerer Procentgehalt an Kohlenstoff für das entsprechende freie Pepton ab, was davon herrührt, dass durch Eindampfen des in 4½ Litern Wasser gelösten Salzes eine Abspaltung von Alkohol stattgefunden hat. Ein in gleicher Weise verlaufender Versuch, eine Verseifung desselben Peptonsalzes (X) durch Kochen mit Wasser zu bewirken, ist schon erwähnt worden (s. oben).

Aus den angeführten Versuchen zur Zerlegung der Peptonsalze VIII und XIII durch Fällung mit Aether und des Salzes X durch

Dialyse geht hervor, dass in denselben Gemenge zweier, vielleicht auch mehrerer in Alkohol löslicher und unlöslicher Salze vorliegen, welche offenbar bestimmten Stufen der Peptonisation entsprechen. Es zeigt sich ferner, dass die Löslichkeit der Glutinpeptonsalze in Alkohol erst bei einem bestimmten Säuregehalt und zwar ungefähr bei 10 pCt. beginnt. Jene Fractionen, welche von Aethylalkohol eben noch vollständig gelöst werden, gehen in Propylalkohol nur mehr schwierig in Lösung und Amylalkohol nimmt sie überhaupt kaum mehr auf. Für diese Alkohole beginnt die Löslichkeit erst bei einem noch höheren Gehalt an Salzsäure.

Dagegen werden die in Aethylalkohol unlöslichen Salze, deren Säuregehalt unter 10 pCt. liegt, noch mit Leichtigkeit und vollständig von Methylalkohol gelöst. Die Löslichkeit der Peptonsalze in den homologen Alkoholen wächst daher mit abnehmendem Moleculargewicht der letzteren.

Die alkoholischen Lösungen der säurereichen Peptonsalze sind ferner im Stande, auch die säurearmen Salze, die an sich nicht mehr in Aethylalkohol löslich sind, aufzulösen. Erst wenn durch fractionirte Fällung die zuerst sich ausscheidenden säurearmen Salze von dem grössten Theil der löslicheren Salze mit hohem Säuregehalt getrennt sind, macht sich die Anwesenheit der ersteren bei wiederholter Auflösung bemerkbar. So ist z. B. die Fraction Ia des Salzes XIII mit 10.34 pCt. Salzsäure in Alkohol unlöslich, während sich die noch aus Gemischen bestehenden Peptonsalze IX, X und XI, deren Säuregehalt von ersterem nur wenig verschieden ist, leicht und vollständig in kaltem Alkohol lösen. Eine vollständige Scheidung der löslichen und unlöslichen Salze gelingt übrigens, wie die Versuche lehren, viel leichter durch Dialyse als durch Fällung. Dass die Löslichkeitsverhältnisse auch durch den mehr oder minder grossen Gehalt der Salze an salzsauren Peptonäthern beeinflusst werden, ist sicher anzunehmen. Der Frage, wieviel durch Natronlauge abspaltbaren Alkohol die einzelnen Fractionen enthalten, und ob es möglich ist, durch Diffussion oder partielle Fällung mit Aether die esterificirten Salze von den anderen zu trennen, habe ich bis jetzt aus Mangel an Zeit und Material nicht näher treten können.

Gelegentlich der Beschreibung des Verhaltens der Glutinpeptonchlorhydrate gegen verschiedene Reagentien (s. oben) habe ich auch erwähnt, dass sie aus ihren wässrigen Lösungen durch Uebersättigen mit Ammonsulfat gefällt werden. Diese Fällung ist bei säurearmen Salzen einigermaassen vollständig. So lässt sich beispielsweise das Peptonsalz IX (10.38 pCt. Salzsäure) fast vollständig in Gestalt gallertartiger Klümpchen ausfällen. Das Filtrat davon zeigt nur schwache Biuretreaction.

Dagegen wird die II. Fraction (12.79 pCt. Salzsäure) des Salzes XIII, welche von der Hauptmenge des säurearmen Salzes getrennt ist, nur sehr unvollständig durch Ammonsulfat aus seinen Lösungen abgeschieden.

Als die Lösungen der beiden Salze vor dem Zusatz des Sulfates behufs Bindung der Salzsäure mit überschüssigem Ammoniak versetzt wurden, trat nur bei dem Präparat IX eine schwache Fällung ein. Die Lösung des anderen Salzes blieb klar. In letzterem liegt also das Salz eines wirklichen, durch Ammonsulfat nicht mehr fällbaren Peptons vor. Dasselbe Verhalten zeigten auch andere, von den alkohol-unlöslichen Salzen so weit als möglich getrennte Fractionen von höherem Salzsäuregehalt (12—13 pCt.). Sie dürfen daher sämmtlich als Salze der eigentlichen Peptone (nach der Definition Kühne's) angesehen werden, während die nur in Methylalkohol löslichen Salze wahrscheinlich solche der Propeptone darstellen.

C. Zerlegung durch die Quecksilberchloriddoppelsalze.

Die salzsauren Glutinpeptone verbinden sich mit Quecksilberchlorid zu **wasserlöslichen Doppelsalzen**. Zu ihrer Darstellung lässt man eine concentrirte, alkoholische Lösung des Salzes in eine ebensolche der doppelten Menge Sublimat fliessen. Es erfolgt ein mehr oder minder reichlicher, flockiger Niederschlag eines Doppelsalzes, das sich bald in eine zähe, gelbliche Masse umwandelt. Im Filtrat ist ein alkohollösliches Doppelsalz enthalten, das durch Aether niedergeschlagen wird. Die Fällungen werden durch Waschen mit Alkohol resp. Aether von mechanisch beigemengtem Sublimat möglichst befreit und durch Trocknen im Vacuum bei 100° in Form weisser, voluminöser, zerreiblicher Massen erhalten, die den Peptonsalzen täuschend ähnlich sehen. Sie sind wie diese hygroskopisch und zeigen die Biuretreaction.

Die Peptonsalze No. III (11.54 pCt. Salzsäure), V. (11.50 pCt. Salzsäure) und XIV. (13.83 pCt. Salzsäure) wurden nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren in die Sublimatdoppelsalze übergeführt. Die Quecksilberbestimmungen in den alkoholunlöslichen Verbindungen ergaben folgendes Resultat:

No. III. 0.451 g Substanz = 0.1955 g Schwefelquecksilber.
No. V. 0.7137 g Substanz = 0.3007 g Schwefelquecksilber.
No. XIV. 0.5205 g Substanz = 0.2255 g Schwefelquecksilber.

	Gefunden		
	III.	V.	XIV.
$HgCl_2$	50.63	49.21	50.61 pCt.

Die durch Aether ausgefällten Doppelsalze zeigten folgenden Quecksilbergehalt:

No. III. 0.869 g Substanz = 0.307 g Schwefelquecksilber.
No. V. 0.8455 g Substanz = 0.3485 g Schwefelquecksilber.
No. XIV. 0.4795 g Substanz = 0.176 g Schwefelquecksilber.

	Gefunden		
	III.	V.	XIV.
$HgCl_2$	40.56	42.88	48.50 pCt.

Den Analysen zufolge besitzen die unlöslichen Doppelsalze nahezu gleichen Quecksilbergehalt. Diese Uebereinstimmung ist jedoch, wie weitere Versuche zeigen, nur eine zufällige.

Die Substanzen schliessen nämlich freies Sublimat ein, das sich durch Waschen mit Alkohol oder Aether nur unvollständig entfernen lässt. Die durch Auflösen oder längeres Digeriren mit Alkohol oder Aether von anhängendem Quecksilberchlorid befreiten Doppelsalze zeigen sämmtlich einen niedrigeren Quecksilbergehalt.

Die beiden Quecksilberdoppelsalze aus dem Peptonsalz V wurden in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber ausgefällt. Um die aus dem Sublimat entstandene freie Salzsäure zu binden, wurden die Lösungen mit reinem Bleicarbonat einige Zeit digerirt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und die Filtrate eingedampft. Beide Rückstände lösten sich schon in der Kälte in Alkohol. — Analyse des aus dem unlöslichen Quecksilbersalz regenerirten Peptonchlorhydrates V:

0.8655 g Substanz gaben 0.0122 g Rückstand = 1.41 pCt. Asche.
0.265 g Substanz gaben 0.4299 g Kohlensäure und 0.1645 g Wasser.
0.8734 g Substanz gaben 0.4013 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton ber.
C	44.87	50.91 pCt.
H	6.99	7.56 »
HCl	11.67	— »

Analyse des Peptonsalzes V aus dem löslichen Doppelsalz:

0.6907 g Substanz gaben 0.0081 g Rückstand = 1.17 pCt. Asche.
0.2415 g Substanz gaben 0.3845 g Kohlensäure und 0.1434 g Wasser.
0.5113 g Substanz gaben 0.2244 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton ber.
C	43.93	49.53 pCt.
H	6.67	7.17 »
HCl	11.16	— »

Für die freien Peptone berechnen sich aus den analytischen Daten etwas zu hohe Zahlen an Kohlenstoff und Wasserstoff. Wahrscheinlich hat bei der Isolirung des Peptonsalzes durch Auflösen des Verdampfungsrückstandes in absolutem Alkohol und nachfolgendes Erhitzen im Vacuum in Folge Anwesenheit geringer Mengen freier Säure eine theilweise Esterificirung stattgefunden. Wie die nachstehenden Versuche lehren, ist die Entstehung von mehr oder minder

grossen Mengen des in Alkohol unlöslichen Quecksilbersalzes abhängig von dem Säuregehalt der angewandten Peptonsalze.

4 g der Fraction I, b. (12.77 pCt. Salzsäure) des Salzes XIII wurden in wenig Alkohol gelöst und in eine alkoholische Lösung von 8 g Sublimat eingetragen.

Es entsteht eine starke, flockige Fällung, die mit Alkohol gewaschen und bei 100° im Vacuum getrocknet wurde.

0.3056 g Substanz = 0.1016 g Schwefelquecksilber = 38.83 g Quecksilberchlorid.

Eine Probe dieses Doppelsalzes löste sich in kochendem Alkohol nur wenig, beim Erkalten fiel der grösste Theil des Gelösten wieder aus. Auch heisser Methylalkohol nimmt nur wenig davon auf. Die Substanz wurde längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol digerirt. Eine geringe Menge des Salzes, sowie eingeschlossenes freies Sublimat gehen in Lösung.

0.4852 g des ungelösten Rückstandes gaben 0.145 g Schwefelquecksilber = 34.91 pCt. Quecksilberchlorid.

Das in der ersten Mutterlauge enthaltene lösliche Doppelsalz wurde mit Aether ausgefällt. Es löste sich zum grösseren Theil in heissem Alkohol, in heissem Methylalkohol war es fast vollständig löslich. In der Kälte schied sich aus beiden Lösungen etwas unlösliche Substanz ab. Es wurde von dem auch in kaltem Alkohol gelöst bleibenden Doppelsalz eine Quecksilberbestimmung ausgeführt.

0.376 g Substanz = 0.1494 g Schwefelquecksilber = 46.4 pCt. Quecksilberchlorid.

Um auch ein Präparat von höherem Säuregehalt auf sein Verhalten gegen Sublimat zu prüfen, wurden alkoholische Lösungen von 4 g der Fraction III (14.09 pCt. Salzsäure) des Salzes XIII und 8 g Sublimat gemischt. In diesem Fall bildete sich kein Niederschlag. Die Lösung wurde daher mit Aether versetzt und der Niederschlag durch Erhitzen im Vacuum getrocknet.

Auffallenderweise war das Doppelsalz nun nicht mehr vollständig in Alkohol löslich.

In heissem Methyl- und Aethylalkohol trat zwar vollständige Lösung ein, beim Erkalten schied sich aber ein allerdings nur geringer Theil der Verbindung wieder aus.

Die Quecksilberbestimmung des auch in der Kälte gelöst bleibenden Doppelsalzes gab folgende Zahlen:

0.9786 g Substanz = 0.3546 g Schwefelquecksilber = 42.3 pCt. Quecksilberchlorid.

Aus dem Verhalten des Doppelsalzes ergiebt sich, dass die Anwesenheit des im Ueberschusse vorhandenen freien Sublimats die Fällung der sonst in Alkohol unlöslichen Doppelsalze, wenn sie nicht

in zu grosser Menge vorhanden sind, vollständig verhindert. Erst wenn das Quecksilbersalz durch Fällung mit Aether vom überschüssigen Sublimat getrennt ist, zeigt sich, dass es nicht einheitlicher Art ist. Aber auch die in Alkohol unlöslichen Doppelsalze halten hartnäckig lösliche Substanzen neben freiem Sublimat an sich, wie folgende Versuche zeigen: Aus den Peptonsalzen No. IX und X wurden die unlöslichen Quecksilbersalze isolirt.

No. IX. 1.0056 g Substanz = 0.335 g Schwefelquecksilber = 38.91 pCt. Quecksilberchlorid.

No. X. 0.3848 g Substanz = 0.1434 g Schwefelquecksilber = 43.2 pCt. Quecksilberchlorid.

Beide Salze wurden für sich mit Alkohol einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei ein nicht unbeträchtlicher Theil in Lösung ging, dann abfiltrirt und getrocknet. Sie zeigten jetzt fast den gleichen Quecksilbergehalt:

No. IX. 0.9074 g Substanz = 0.273 g Schwefelquecksilber = 35.14 pCt. Quecksilberchlorid.

No. X. 0.5614 g Substanz = 0.1648 g Schwefelquecksilber = 34.30 pCt. Quecksilberchlorid.

Ein Salz von gleicher Zusammensetzung war auch aus der Fraction Ib. XIII erhalten worden (34.91 pCt. Quecksilberchlorid). Aber auch diese Verbindungen dürfen trotz der nahen Uebereinstimmung im Quecksilbergehalt nicht als einheitlich angesehen werden; denn, als das mit Alkohol digerirte Doppelsalz X mit Methylalkohol ausgekocht wurde, zerfiel es in einen in überwiegender Menge vorhandenen, darin unlöslichen Theil a) und in ein lösliches Salz b):

a) 0.5486 g Substanz = 0.1478 g Schwefelquecksilber = 31.47 pCt. Quecksilberchlorid.

b) 0.707 g Substanz = 0.2354 g Schwefelquecksilber = 40.11 pCt. Quecksilberchlorid.

Das Salz a) war unlöslich in Methyl- und Aethylalkohol, während sich b) nun schon in der Kälte zum grössten Theil in absolutem Alkohol löste.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche, die ich nur als orientirende betrachte, weisen ebenso wie diejenigen zur Zerlegung mittelst Dialyse und fractionirter Fällung darauf hin, dass in den Glutinpeptonsalzen ein Gemisch von mindestens zwei Verbindungen vorliegt, von denen das säurearme Salz sich in Aethylalkohol unlöslich erweist, während das hochprocentige Chlorhydrat darin löslich ist. Jedenfalls entsprechen diesen beiden Salzen auch die unlöslichen und löslichen Quecksilberdoppelsalze. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass es gelingen wird, die Peptonsalzgemische dadurch in ihre einheitlichen Componenten zu zerlegen, dass man sie erst durch Dialyse der Hauptsache nach trennt und die so erhaltenen Salze durch Umwandlung in die Sublimat-

doppelsalze weiter zu reinigen versucht. Aus letzteren lassen sich dann die Salze leicht regeneriren.

Der Umstand, dass die Sublimatdoppelsalze der freien Peptone schon seit geraumer Zeit therapeutische Anwendung als Antisyphilitica finden, legte den Gedanken nahe, auch die Sublimatdoppelsalze der Glutinpeptonchlorhydrate in dieser Hinsicht prüfen zu lassen; umsomehr, als die bis jetzt gebrauchten Sublimatpeptone nicht als solche im Organismus zur Wirkung gelangen. Die freien Peptone liefern nämlich mit Sublimat unlösliche Doppelsalze, die erst durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Kochsalz in Lösung gebracht werden. Das Lösungsvermögen des Kochsalzes beruht aber sicher darauf, dass es sich unter Zerlegung des Sublimatpeptons selbst mit dem Quecksilberchlorid zu einer wasserlöslichen Verbindung vereinigt, wobei natürlich auch das frei gewordene Pepton in Lösung geht. Die Wirkung dieser Substanzen ist daher lediglich die einer Sublimat-Kochsalzlösung.

Das nebenbei in der Lösung vorhandene Pepton spielt jedenfalls keine Rolle, denn der beabsichtigte Effect, durch eine Verbindung des Sublimats mit dem Pepton die corrosiven Eigenschaften des ersteren abzuschwächen, wird auf diesem Wege nicht erreicht.

Hr. Professor Strümpell hatte die Freundlichkeit, durch seinen Assistenten, Hrn. Dr. E. Hüfler, die neuen Quecksilberdoppelsalze am luetischen Material des hiesigen Universitäts-Krankenhauses prüfen zu lassen. In der That haben sich die Verbindungen therapeutisch brauchbar erwiesen [1]). Für diese Versuche wurde, um jeden Ueberschuss von freiem Sublimat zu vermeiden, ein Präparat mit 25 pCt. Quecksilberchlorid angewendet, das also weniger Sublimat enthält, als das Peptonchlorhydrat zu binden vermag [2]).

Kalilauge oder Ammoniak bewirken in der wässrigen Lösung dieses Salzes eine schwache, flockige Fällung, die sich schon im geringsten Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst.

Sodalösung bringt ebenfalls einen flockigen Niederschlag hervor, der auch bei weiterem Zusatz von Soda erhalten bleibt. Blut wird durch das Doppelsalz nicht gefällt und auch kaum merklich in der Farbe verändert, im Gegensatz zu Sublimat, welches darin sogleich einen starken, röthlichen Niederschlag erzeugt. Eiweisslösungen werden durch wässrige Lösungen des Quecksilberdoppelsalzes nur getrübt, bei Gegenwart von etwas Natriumcarbonat bleibt die Lösung klar.

---

[1]) Therapeutische Monatshefte IV (1890), S. 437.
[2]) D. R.-P. No. 54747.

Darstellung von methylalkohollöslichen Peptonsalzen.

In einem früheren Absatze habe ich erwähnt, dass sich die Peptonsalze durch fractionirte Fällung oder Dialyse in Salze von niederem und hohem Säuregehalt zerlegen lassen. Erstere lösen sich nicht mehr in Aethylalkohol, wohl aber in Methylalkohol, der nächst dem Wasser das grösste Lösungsvermögen für die Peptonsalze besitzt.

Es war zu erwarten, dass sich derartige nur in Methyl- nicht aber in Aethylalkohol lösliche Salze durch gemässigte Einwirkung von Salzsäure auf Glutin (Gelatine, Leim) würden darstellen lassen. Zu diesem Zwecke wurden 100 Th. reinste Gelatine mit 20 Th. concentrirter Salzsäure und 150 Th. Wasser in einer Schale auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe der dickflüssig gewordenen Lösung sich in kaltem, überschüssigem Methylalkohol löste. Im Uebrigen wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung der äthylalkohollöslichen Salze. Schliesslich wurde das mit Aether gefällte Salz nochmals in Methylalkohol gelöst und durch Erhitzen im Vacuum trocken erhalten.

Das Peptonsalz (No. XIX) gleicht im Aussehen den in Aethylalkohol löslichen Präparaten, nur ist es weniger voluminös und etwas weniger hygroskopisch. Aus der methylalkoholischen Lösung wird es nicht nur durch Aether sondern auch durch Aethylalkohol gefällt. Die wässrige Salzlösung giebt die Biuretreaction und wird durch Gerbsäure flockig gefällt.

Sublimat in Wasser gelöst erzeugt im Ueberschuss eine milchige Trübung. Nach einiger Zeit setzt sich das Quecksilberdoppelsalz in Form kleiner, zäher Tröpfchen ab.

Gelbes Blutlaugensalz und Essigsäure bringen keine Veränderung hervor. Dagegen scheidet sich auf Zusatz von Ammonsulfat das Chlorhydrat nach einiger Zeit in gelblichen, durchscheinenden Klümpchen ab.

0.602 g Substanz gaben 0.0044 g Rückstand = 0.73 pCt. Asche.
0.2604 g Substanz gaben 0.4406 g Kohlensäure und 0.1588 g Wasser.
1.409 g Substanz gaben 0.3794 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton ber.
C	46.48	49.92 pCt.
H	6.82	7.12 »
HCl	6.85	— »

Nach den bei äthylalkohollöslichen Peptonsalzen gemachten Erfahrungen war anzunehmen, dass auch das Salz No. XIX sich durch fractionirte Fällung in Antheile mit verschiedenem Säuregehalt und verschiedener Löslichkeit würde zerlegen lassen. 25 g des Salzes wurden in Methylalkohol gelöst und durch Aethylalkohol in zwei

Fractionen gefällt. Die erste wog 5 g, die zweite 13 g. Der in Lösung gebliebene Rest wurde durch Aether gefällt (Fr. III). Seine Menge betrug 6 g.

Fraction I. 0.8348 g Substanz lieferten 0.0066 g Rückstand = 0.79 pCt. Asche.
0.2798 g Substanz lieferten 0.4856 g Kohlensäure und 0.1672 g Wasser.
0.5126 g Substanz lieferten 0.118 g Chlorsilber.

» II. 1.3856 g Substanz lieferten 0.0096 g Rückstand = 0.69 pCt. Asche.
0.2972 g Substanz lieferten 0.5118 g Kohlensäure und 0.1778 g Wasser.
0.5754 g Substanz lieferten 0.1442 g Chlorsilber.

» III. 1.3832 g Substanz lieferten 0.0096 g Rückstand = 0.69 pCt. Asche.
0.2334 g Substanz lieferten 0.398 g Kohlensäure und 0.1398 g Wasser.
0.4706 g Substanz lieferten 0.1426 g Chlorsilber.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	47.71	47.29	46.82 pCt.
H	6.69	6.69	6.70 »
HCl	5.85	6.42	7.76 »

	Auf die freien Peptone berechnet		
	I.	II.	III.
C	50.70	50.55	50.82 pCt.
H	7.11	6.96	7.04 »

Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt, wie er sich für die freien Peptone berechnet, deutet darauf hin, dass auch bei diesen Salzen eine partielle Esterificirung stattgefunden hat. Sämmtliche 3 Fractionen lösen sich leicht in Methylalkohol. Die erste und zweite Fraction sind in Aethylalkohol fast ganz unlöslich. Die Fraction III ist in kaltem Aethylalkohol nur zum kleineren Theil löslich, in der Wärme dagegen vollständig. Die wässrigen Lösungen aller 3 Fractionen werden durch Gerbsäure gefällt. Sublimatlösung erzeugt in der Lösung der Fraction I eine starke Ausscheidung eines Quecksilberdoppelsalzes in Form kleiner Tröpfchen, Fraction II wird dadurch schwach getrübt, Fraction III bleibt fast vollkommen klar. Ferrocyankalium und Essigsäure bringen in keiner der 3. Fractionen Niederschläge hervor.

Darstellung von Peptonsalzen durch Einwirkung von Pepsin-Salzsäure auf Glutin.

Lässt man Pepsin bei Gegenwart von stark verdünnter Salzsäure auf Proteïnstoffe einwirken, so verschwindet bekanntlich nach einiger

Zeit die freie Säure. Sie wird von den durch die Pepsinwirkung gebildeten Peptonen gebunden. Ist die freie Säure verschwunden, so schreitet die Peptonbildung nicht mehr merklich weiter, sie tritt aber von Neuem ein, wenn die Verdauungsflüssigkeit wieder angesäuert wird. Es war für mich von besonderem Interesse, festzustellen, ob auch bei der Peptonisirung mittelst Pepsin Peptonsalze auftreten, welche sich in Methyl- oder Aethylalkohol lösen. War das der Fall, so musste sich die Isolirung dieser Producte sehr einfach gestalten. Man braucht dann nur den eingedampften Rückstand mit Methyl- resp. Aethylakohol zu extrahiren und die Lösung entweder direct zu verdampfen oder auch das Salz durch Aether auszufällen. Herr Professor R. Fleischer hatte die Güte, im Laboratorium des hiesigen Universitäts-Krankenhauses eine derartige künstliche Verdauungsflüssigkeit für mich herstellen zu lassen. Ich bin hierfür Herrn Professor Fleischer zu grossem Danke verpflichtet. Reine Gelatine (60 g) wurde mit dem mehrfachen Gewicht 0.2 procentiger Salzsäure übergossen und nach Zusatz von wirksamem Pepsin 5 Tage im Brütofen bei 40° stehen gelassen. Jeden Tag wurde auf das Vorhandensein freier Säure geprüpft, und wenn keine mehr nachzuweisen war, von Neuem kleine Mengen 0.2procentiger Salzsäure zugegeben.

Nach Verlauf von 5 Tagen wurde die Verdauung unterbrochen. Die Flüssigkeit gelatinirte nicht mehr und enthielt keine freie Säure. Sie wurde von einem geringen unlöslichen Rückstande abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Verdampfungsrückstand erwies sich in heissem Methylalkohol vollkommen löslich. Durch Eindampfen und Erhitzen im luftverdünnten Raume wurde das neue Peptonsalz in fester Form erhalten. Es gleicht im Aussehen dem aus Gelatine und Salzsäure dargestellten Salz XIX (s. o.). Die Ausbeute ist quantitativ.

0.4548 g Substanz gaben 0.1302 g Chlorsilber = 7.22 pCt. Salzsäure.

Das Präparat ist nur in heissem Methylalkohol vollständig löslich. Beim Erkalten scheiden sich geringe Mengen einer in gelblichen Flocken ausfallenden Substanz ab. Das davon abfiltrirte, auch in der Kälte gelöst bleibende Salz wurde bei 100° im Vacuum getrocknet. Die Menge des Unlöslichen betrug nur ein paar Gramm.

1.2146 g Substanz = 0.0172 g Rückstand = 1.42 pCt. Asche.
0.246 g Substanz = 0.4122 g Kohlensäure und 0.1406 g Wasser.
0.5766 g Substanz = 0.1716 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton berechnet:
C	46.37	50.27 pCt.
H	6.44	6.74 »
HCl	7.68	— »

Das so dargestellte Peptonsalz löst sich leicht schon in der Kälte in Methylalkohol, dagegen wird es auch von siedendem Aethylalkohol fast gar nicht aufgenommen.

Die Salzsäure ist sehr fest an die Peptonbase gebunden. Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit ein paar Tropfen Salpetersäure und Silbernitrat, so entsteht nur eine schwache Trübung. Erst bei längerem Kochen, rascher bei Zugabe von mehr Salpetersäure, beginnt die Abscheidung des Chlorsilbers.

Die wässerige Lösung des Salzes zeigt intensive Biuretreaction und wird durch Ammonsulfat im Ueberschuss allmählich gefällt. Gerbsäure erzeugt einen starken flockigen Niederschlag, Sublimat bringt nur eine schwache Trübung hervor. Bei der Verdauung des Glutins mit Pepsin-Salzsäure entstehen also ebenfalls methylalkohollösliche Peptonsalze, die sich in ihren Reactionen in nichts von den aus Glutin und Salzsäure ohne Mitwirkung eines Enzyms dargestellten Verbindungen unterscheiden[1]).

Schon der Umstand, dass sich das ursprüngliche Salz in kaltem Methylalkohol nicht ganz auflöst, liess darauf schliessen, dass es ebenfalls ein Gemenge von Substanzen von verschiedenem Säuregehalt darstellt.

10 g des Chlorhydrates (7.68 pCt. Salzsäure) wurden in 80 g Wasser gelöst und im Dialysator 2½ Tage gegen destillirtes Wasser diffundiren gelassen. Das Aussenwasser wurde zweimal erneuert. Dieses und die Lösung im Dialysator wurden hierauf getrennt in Platinschalen eingedampft. Der Rückstand aus dem Dialysator wog nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum 4 g, das Diffusat 5.5 g. Ersterer ist in kaltem Methylalkohol fast ganz unlöslich, auch in der Siedehitze löste sich nur eine geringe Menge, die beim Erkalten wieder ausfiel.

1.1903 g Substanz lieferten 0.0014 g Rückstand = 0.12 pCt. Asche.
0.2244 g Substanz lieferten 0.4002 g Kohlensäure und 0.13 g Wasser.
0.717 g Substanz lieferten 0.0836 g Chlorsilber.

	Gefunden	Auf das freie Pepton ber.
C	48.68	50.18 pCt.
H	6.44	6.56 »
HCl	2.97	— »

Die wässrige Lösung des Salzes giebt die Biuretreaction, wird durch Gerbsäure flockig gefällt, während Sublimat eine milchige Trü-

---

[1]) Durch künstliche Verdauung des Albumins, Fibrins etc. mit Pepsinsalzsäure habe ich Peptonsalze erhalten, die sich ebenfalls leicht in Methylalkohol lösen. Sie zeigen noch höheren Salzsäure-Gehalt. Ueber diese Verbindungen werde ich demnächst berichten.

bung bewirkt. Auf Zusatz von Ferrocyankalium und Essigsäure bleibt die Lösung vollkommen klar.

Die Substanz besitzt nur sehr geringen Säuregehalt. Sie steht, wie die für das freie Pepton erhaltenen Zahlen ergeben, in ihrer Zusammensetzung dem Ausgangsproducte noch sehr nahe. Man wird nicht fehlgehen, wenn man dieses säurearme Salz als eines der ersten Producte auffasst, welche bei der fortschreitenden hydrolytischen Spaltung des Glutinmoleküls auftreten.

Der nach dem Verdampfen des Aussenwassers verbliebene Rückstand erwies sich vollkommen löslich in kaltem Methylalkohol, dagegen ist er in Aethylalkohol trotz seines hohen Säuregehaltes schwer löslich.

0.84 g Substanz gaben 0.0246 g Rückstand.
I. 0.5398 g Substanz gaben 0.2292 g Chlorsilber.
II. 0.4442 g Substanz gaben 0.1882 g Chlorsilber.

	Gefunden	
	I.	II.
HCl	11.13	11.11 pCt.
Asche	2.93	— »

Wegen des ziemlich hohen Aschegehaltes wurde von einer Verbrennungsanalyse Abstand genommen. Auf den Aschereichthum des Salzes dürfte vielleicht auch seine Schwerlöslichkeit in Aethylalkohol zurückzuführen sein. Die wässerige Lösung des Chlorhydrates giebt eine intensive Biuretreaction, Sublimat erzeugt nur eine schwache Trübung, Gerbsäure einen flockigen Niederschlag.

Alle Versuche zur Zerlegung sowohl des durch Verdauung mit Pepsin als auch der direct durch Einwirkung von Salzsäure dargestellten Peptonsalze haben ergeben, dass es gelingt, dieselben in zwei Salze von extremem Säuregehalt zu spalten. Dieses Ergebniss drängt unwillkürlich zu der Annahme, dass das Molekül des Glutins aus zwei grossen Atomcomplexen zusammengesetzt ist, welche im ersten Stadium der Hydratation in zwei selbständige Moleküle gespalten werden, von denen das eine der fortschreitenden Peptonisation einen ungleich grösseren Widerstand entgegensetzt wie das andere. Ersteres bildet die säurearmen Salze, das andere die leicht löslichen mit hohem Säuregehalt. Dieses zerfällt dann bei weitergehender Hydratation früher und leichter in seine letzten Spaltungsproducte, die Amidosäuren, während jenes noch als Pepton vorhanden ist. Viel in die Augen fallender treten diese Verhältnisse bei den Eiweisskörpern im engeren Sinne — Albumin, Fibrin, Caseïn etc. auf. Kühne[1]) unterscheidet im Eiweissmolekül einen beständigen Anti- und einen leichter zersetzbaren Hemicomplex, welche bei der Peptonisation in die Anti- und Hemi-

[1]) Zeitschr. für Biologie XIX, 159 und XXII, 423.

Propeptone und Peptone übergehen. Dementsprechend würden auch beim Glutin die durch Zerlegung der »Amphopeptonsalze« erhaltenen säurearmen Salze der Anti-, die säurereichen der Hemigruppe angehören. Schützenberger[1]) hat zuerst gezeigt, dass die Eiweisskörper im engeren Sinne nicht nur durch Enzyme, sondern auch durch siedende verdünnte Mineralsäuren in je zwei verschieden widerstandsfähige Moleküle zerfallen.[2])

In Hinsicht auf den Bau des Glutinmoleküls sind übrigens vor längerer Zeit auch Fr. Hofmeister[3]) und jüngst V. Gerlach[4]) zu ähnlichen Anschauungen gelangt.

Ueberführung der Glutinpeptonsalze in die freien Peptone.

Behufs Darstellung der freien Peptone aus ihren Chlorhydraten habe ich anfänglich versucht, letzteren die Salzsäure durch Neutralisiren mit Ammoniak, Kalilauge, Barythydrat oder kohlensaurem Kalk zu entziehen und dann aus der concentrirten, wässerigen Lösung die freien Peptone mit Alkohol auszufällen. So hat Tatarinoff[5]) Leimpepton aus der sauren Verdauungsflüssigkeit durch Neutralisation mit Calciumcarbonat abgeschieden, während V. Gerlach[6]) die Säure mit Ammon abstumpfte. Die Peptone wurden darauf durch Fällen der eingeengten Lösungen mit Alkohol isolirt. Aus den von beiden Forschern mitgetheilten Analysen geht hervor, dass es ihnen so gelungen ist, die Präparate frei von nennenswerthen Mengen Säure darzustellen.

Ich bin auf diesem Wege zu keinem befriedigenden Resultat gelangt. Die Präparate, welche ich erhielt, waren alle stark aschehaltig und zeigten noch beträchtlichen Chlorgehalt. Ausserdem ist die Methode, wenn man zu einigermaassen reinen Substanzen gelangen will, mit erheblichen Verlusten verknüpft. Durch blosse Neutralisation lässt sich die Säure dem Pepton überhaupt nicht vollständig entziehen, wie folgender Versuch zeigt: 3 g Peptonsalz X (mit 10.38 pCt. Salzsäure) wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Lackmus roth gefärbt und nun mit $^1/_{10}$ Norm.-Natronlauge bis zur beginnenden alkalischen Reaction titrirt. Es wurden 21.5 ccm Lauge, entsprechend

---

[1]) Bullet. de la soc. chim. T. XXIII, 161.

[2]) Bei meinen Versuchen zur Darstellung der alkohollöslichen Peptonsalze aus Albumin, Fibrin und Caseïn bin ich zu denselben Ergebnissen wie Schützenberger gelangt. Die Hälfte des betreffenden Eiweiskörpers wird in alkohollösliches Salz übergeführt. Die andere Hälfte geht erst durch langdauernde Behandlung mit conc. Säuren in ähnliche Salze über.

[3]) Zeitschr. für physiol. Chemie II, 299.

[4]) »Die Peptone« (Hamburg u. Leipzig, 1891) S. 79.

[5]) Jahresber. für Thierchem. XIII, 30 (Ref.).

[6]) loc. cit. S. 73.

0.08047 g Salzsäure verbraucht, während der Säuregehalt des Salzes 0.3114 g beträgt. Es ist also nur etwas mehr als der vierte Theil der Säure durch das Alkali gebunden worden. Um den Peptonsalzen die Säure vollständig zu entziehen, bedarf es in Folge der grossen Basicität der Peptone eines bedeutenden Ueberschusses an Alkali. Dieser Thatsache hat auch Ferd. Klug[1]), der in neuerer Zeit »die Verdauungsproducte des Leims« untersucht hat, nicht Rechnung getragen. Er versuchte nach der Methode von Kühne und Chittenden (loc. cit.) die Propeptone und Peptone des Leims durch Fällung mit Ammonsulfat zu trennen, ohne vorher die aus dem künstlichen Magensaft stammende Salzsäure, die bei der Verdauung von den Peptonen gebunden wird, von diesen zu entfernen.

F. Klug gelangte so zu Substanzen, welche bei der Analyse einen ungewöhnlich niedrigen Kohlenstoffgehalt ergaben. So enthielt die durch Ammonsulfat abgeschiedene »Glutose« nur 40 pCt. Kohlenstoff. (Allerdings findet der Verfasser bei reiner Gelatine auch nur einen Kohlenstoffgehalt von 42.75 pCt.!) Da die Propepton- und Peptonsalze durch Ammonsulfat noch leichter wie die freien Basen abgeschieden werden, so ist es klar, dass Klug bei seinen Versuchen nur die salzsauren Salze erhalten konnte.

Ich habe mich bemüht, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkali und unter Benutzung der Dialyse zur Entfernung der anorganischen Verbindungen zu reinem, säurefreiem Pepton zu gelangen.

Dieses Verfahren führt zum Ziel, ist aber nothwendiger Weise mit grossen Verlusten verbunden.

13 g Peptonsalz X wurden in 60 g Wasser gelöst, dazu eine concentrirte Lösung von reinem Barythydrat im Ueberschuss gegeben und die Mischung während dreier Tage der Diffusion gegen viel destillirtes Wasser, das mehrmals erneuert wurde, unterworfen. Nach Verlauf dieser Zeit konnte in der filtrirten Lösung nur Baryum, aber kein Chlor mehr nachgewiesen werden. Ersteres wurde durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt und das eingeengte Filtrat unter Schütteln in viel absoluten Alkohol eingetragen. Das freie Pepton schied sich in Form faseriger Gerinnsel ab, die filtrirt, mit Aether gewaschen und zuerst im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° getrocknet wurden. Es stellte eine schneeweisse, zerreibliche, hygroskopische Masse dar. Das freie Pepton ist indessen weit weniger hygroskopisch wie das Salz.

Die Ausbeute betrug 5 g, ein grosser Theil des leicht diffundirbaren Peptons ging also nach diesem Verfahren verloren.

[1]) Jahresberichte für Thierchemie XX, 28 (Ref.) Die Originalarbeit ist mir leider nicht zugänglich.

1.0024 g Substanz lieferten 0.0064 g Rückstand = 0.64 pCt. Asche.
0.2282 g Substanz lieferten 0.4114 g Kohlensäure und 0.1358 g Wasser.

	Gefunden
C	49.56 pCt.
H	6.65 »

In der wässerigen Lösung des Peptons erzeugen Gerbsäure, Sublimat und Phosphorwolframsäure weisse, flockige Niederschläge. Durch überschüssiges Chlornatrium mit und ohne Zusatz von Essigsäure wird es nicht gefällt, ebenso nicht durch Ferrocyankalium und Essigsäure. Ammonsulfat bewirkt nur eine geringe Ausscheidung, der grösste Theil bleibt gelöst und kann daraus durch Gerbsäure fast vollständig gefällt werden.

Auch mit Hülfe von Phosphorwolframsäure kann man bekanntlich die freien Peptone annähernd rein isoliren. Die wässerige Lösung des Peptonsalzes wurde mit etwas Schwefelsäure versetzt und so lange gereinigte Phosphorwolframsäure, in Wasser gelöst, zugegeben, als noch ein Niederschlag erfolgte. Dieser wurde dann durch Decantiren und Auswaschen auf dem Filter mit stark verdünnter Schwefelsäure gereinigt, bis die Waschwässer keine Chlorreaction zeigten. Den Niederschlag zerlegte ich dann mit durch Umkrystallisiren gereinigtem Barythydrat. Aus dem alkalischen Filtrat wurde schliesslich das in Lösung gegangene Baryum durch Schwefelsäure quantitativ ausgefällt. Aus der concentrirten Peptonlösung fällt man das freie Pepton mit Alkohol. Es wurde so mit allen äusseren Eigenschaften des vorstehend beschriebenen erhalten.

Nach diesem Verfahren wurden die freien Peptone aus den Salzen No. I, VI und XI dargestellt:

No. I. 0.7024 g Substanz gaben 0.0052 g Rückstand = 0.74 pCt. Asche.
0.2122 g Substanz gaben 0.3602 g Kohlensäure und 0.1412 g Wasser.
No. VI. 0.5776 g Substanz gaben 0.0054 g Rückstand = 0.94 pCt. Asche.
0.2562 g Substanz gaben 0.4426 g Kohlensäure und 0.1652 g Wasser.
No. XI. 1.1516 g Substanz gaben 0.0058 g Rückstand = 0.50 pCt. Asche.
0.2456 g Substanz gaben 0.4372 g Kohlensäure und 0.1528 g Wasser.

	Gefunden		
	I.	VI.	XI.
C	46.65	47.56	48.78 pCt.
H	7.45	7.23	6.95 »

Bei der Prüfung auf etwa vorhandenes Chlor gaben sämmtliche 3 Präparate ein positives Resultat. Allerdings waren die Chlormengen nur geringe. Dagegen erwiesen sie sich vollständig frei von Schwefelsäure und Baryum. Es gelingt somit auch auf diesem Wege nicht, die Salzsäure vollständig zu entfernen. Die Methode leidet aber noch an einem weiteren Uebelstande, sie liefert nur schlechte Ausbeuten. Es wurden kaum mehr als 30 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Ich kann somit die Beobachtungen von Kühne und Chittenden (loc. cit.) und von R. Neumeister[1]), welche dieselben Erfahrungen bei der Isolirung der durch künstliche Verdauung dargestellten Peptone machten, nur bestätigen.

Die durch Phosphorwolframsäure abgeschiedenen Glutinpeptone werden ebenfalls durch Sublimat und Gerbsäure flockig gefällt. Kochsalz oder Ferrocyankalium und Essigsäure bewirken keine Fällung. Ammonsulfat brachte nur in der wässrigen Lösung des Peptone XI eine Trübung hervor. Die übersättigten Lösungen der beiden anderen Peptone blieben klar.

Erst durch Anwendung der Dialyse ist es mir gelungen, diese Peptone vollständig chlorfrei zu machen.

Ich habe hierzu die in etwas grösserer Menge vorhandenen Peptone VI und XI gewählt. Nach dreitägiger Diffusion gegen täglich erneuertes, destillirtes Wasser gab der Dialysatorinhalt keine Reaction auf Chlor:

No. VI. 0.759 g Substanz gaben 0.0064 g Rückstand = 0.84 pCt. Asche.
0.2062 g Substanz gaben 0.3738 g Kohlensäure und 0.128 g Wasser.
No. XI. 0.6598 g Substanz gaben 0.0034 g Rückstand = 0.52 pCt. Asche.
0.1932 g Substanz gaben 0.3484 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.
0.1982 g Substanz gaben 30 ccm Stickstoff bei Temperatur = 8.5° und Barometer = 738 mm.

	Gefunden VI.	XI.	
C	49.85	49.44	pCt.
H	6.95	7.29	»
N	—	17.80	»

Die Peptone besassen dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie die chlorhaltigen, ungereinigten Präparate.

Die Reinigung durch Dialyse war, wie zu erwarten, mit grossen Verlusten verbunden, so dass die bei diesem Verfahren an sich nicht grosse Ausbeute hierdurch noch weiter verringert wird.

Eine quantitative Ueberführung der Peptonchlorhydrate in die freien Peptone habe ich in folgendem Verfahren gefunden, das sich auf die Umsetzung zwischen Peptonsalz und Silbersulfat gründet. Die wässrige Lösung des betreffenden Chlorhydrates erhitzt man auf dem Wasserbade mit etwas mehr als der berechneten Menge reinem schwefelsaurem Silber, bis in der Lösung Silber nachweisbar ist. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Aus dem Peptonchlorhydrat und Silbersulfat bilden sich Peptonsulfat und Chlorsilber. Nachdem man von letzterem abfiltrirt hat, wird die geringe Menge Silber, welche als Sulfat in Lösung gegangen ist, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt. Die Lösung ent-

[1]) Zeitschr. für Biologie XXVI, 334.

hält nun nur mehr Peptonsulfat nebst einer Spur freier Schwefelsäure, aus dem gelösten Silbersulfat stammend. Durch vorsichtigen Zusatz von umkrystallisirtem Barythydrat wird nun die freie und gebundene Schwefelsäure ausgefällt, bis in einer Probe der Lösung weder Schwefelsäure noch Baryum nachweisbar sind. Auf diese Weise habe ich aus 10 g der II. Fraction des Salzes XIII etwas über 8 g Pepton erhalten, das absolut frei von Chlor, Schwefelsäure und Baryum war.

0.9792 g Substanz gaben 0.0056 g Rückstand = 0.57 pCt. Asche.
0.2634 g Substanz gaben 0.4622 g Kohlensäure und 0.1646 g Wasser.

	Gefunden
C	48.15 pCt.
H	6.98 »

Uebersättigt man die wässrige Lösung des Peptons mit krystallisirtem Ammonsulfat, so entsteht eine geringe Fällung. Durch Dialyse gelingt es leicht, eine Trennung der durch Ammonsulfat fällbaren Substanz von der darin löslichen zu erzielen. Nach zweitägiger Diffusion wurden Dialysatorinhalt und Aussenwasser eingedampft und aus den eingeengten Lösungen die Peptone durch Alkohol gefällt. Von 4 g des angewandten Peptons waren fast 1 g im Rückstande und 3 g im Aussenwasser enthalten. Die wässrige Lösung des ersteren wird durch Ammonsulfat theilweise gefällt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.6964 g Substanz gaben 0.0076 g Rückstand = 1.09 pCt. Asche.
0.2384 g Substanz gaben 0.4326 g Kohlensäure und 0.157 g Wasser.

	Gefunden
C	49.49 pCt.
H	7.39 »

Das im Aussenwasser enthaltene Pepton wurde durch Ammonsulfat nicht gefällt.

0.7514 g Substanz lieferten 0.0062 g Rückstand = 0.79 pCt. Asche.
0.1958 g Substanz lieferten 0.3358 g Kohlensäure und 0.12 g Wasser.
0.2244 g Substanz lieferten 33.5 ccm Stickstoff bei 8° Temp. und 738 mm Barom.

	Gefunden
C	47.16 pCt.
H	6.86 »
N	17.64 »

Alle nach den bisher erwähnten Methoden dargestellten freien Glutinpeptone lösen sich in jedem Verhältniss in Wasser, von heissem Phenol werden sie ebenfalls, aber etwas schwieriger gelöst, in Alkohol und Aether sind sie unlöslich. Dass sie ferner alle die Biuret-

reaction sehr deutlich zeigen, braucht kaum erwähnt zu werden. Ihre wässrigen Lösungen reagiren sauer auf Lacmus, bläuen aber Congopapier nicht. Mit Millon's Reagens entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, beim Erhitzen tritt jedoch keine Rothfärbung ein.

Den Analysen zufolge besitzen die Peptone sämmtlich einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und einen höheren Wasserstoffgehalt wie das Glutin, was mit der Auffassung derselben als durch Hydratation entstandene Spaltungsproducte desselben durchaus im Einklang steht. Bei dem Uebergang der meist mehr oder minder mit Peptonäthersalzen gemischten Peptonsalze in die freien Peptone hat auch gleichzeitig Verseifung der Peptonäther stattgefunden. Wäre das nicht der Fall, so müssten die Peptone, weil mit Peptonäthern gemischt, einen höheren Procentgehalt an Kohlenstoff zeigen wie das Glutin, was mit den analytischen Ergebnissen im Widerspruch steht. Die leichte Verseifbarkeit der Peptonäthersalze beim Uebergang in die freien Basen steht übrigens auch in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der einfachen Amidosäureäther, die nach Curtius' Beobachtungen (loc. cit.) ebenfalls leicht gespalten werden.

Versuche zur Bestimmung des Moleculargewichtes der Glutinpeptone und Peptonsalze.

In der kryoskopischen Methode von Raoult und in der Siedemethode besitzt der Chemiker seit neuester Zeit Mittel, das Moleculargewicht auch solcher Verbindungen mit annähernder Genauigkeit festzustellen, welche sich nicht unzersetzt vergasen lassen. Zu diesen Substanzen gehören auch die vorstehend beschriebenen Peptone und Peptonsalze. Moleculargewichtsbestimmungen von Peptonen mit Hülfe der beiden physikalischen Methoden sind meines Wissens bis jetzt überhaupt nicht ausgeführt worden. Und doch mussten gerade derartige Bestimmungen für die Beantwortung der Frage nach dem Wesen des Peptonisationsprocesses von grosser Bedeutung sein.

Die Versuche boten um so mehr Aussicht auf Erfolg, als es der leichten Löslichkeit der Peptone und Peptonsalze in verschiedenen Flüssigkeiten halber möglich war, die Bestimmungen nach beiden Methoden und unter Zuhülfenahme verschiedener Lösungsmittel auszuführen. Die Moleculargewichtsbestimmungen wurden in den von E. Beckmann [1]) erdachten, vortrefflichen Apparaten vorgenommen.

Das Moleculargewicht der freien Peptone wurde unter Anwendung der Raoult'schen Gefriermethode bestimmt. Als Lösungsmittel diente Wasser (Const. = 19).

---

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. II, 638, 715; IV, 523; VII, 323; VIII, 223.

	Gew. d. Lösungsmittels	Gew. d. Substanz	Depression	Mol.-Gew.
Pepton I	20.1 g	I. 0.4744 g	0.15°	299
		II. 0.972 »	0.28°	328
Pepton VI . . .	17.5 »	I. 0.716 »	0.24°	324
		II. 1.167 »	0.36°	352
Pepton XI (dialysirt) . . .	18.4 »	I. 0.231 »	0.077°	314
		II. 0.6066 »	0.19°	329
Pepton aus d. II. Fraction des Salzes XIII	21.5 »	I. 0.2142 »	0.097°	200
		II. 0.5704 »	0.225°	226

Das Moleculargewicht der drei ersten Peptone beträgt demnach etwas über 300. Nur das letzte Pepton macht eine Ausnahme, es besitzt ein noch kleineres Molekül.

Die Moleculargewichte der Peptonsalze sind bestimmt worden, bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel, nach der Gefrier- und Siedemethode, in Methyl- und Aethylalkohol nach der Siedemethode. Moleculargewichtsbestimmungen von Salzen organischer Basen wurden bis jetzt nur wenige ausgeführt. Curtius und Schulz[1]) haben gefunden, dass die kryoskopische Methode bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel für die einfachen Amidosäuren (Glycocoll) und deren Aether richtige Werthe liefert. Die Salze dagegen werden dissociirt, man findet daher nur die halben Moleculargewichte. Ueber das Verhalten des siedenden Methyl- und Aethylalkohols gegen organische Basen und deren Salze ist zur Zeit meines Wissens wenig oder nichts bekannt. Ich habe daher einige Vorversuche mit Salzen organischer Basen von bekanntem Moleculargewicht angestellt. Es wurde salzsaures Anilin und salzsaures Phenyldihydrochinazolin angewendet. Es hat sich ergeben, dass man nach der Siedemethode bei Anwendung von Aethylalkohol als Lösungsmittel für diese Salze annähernd richtige Werthe erhält, wenn man der Berechnung eine moleculare Erhöhung von 10° anstatt der von Beckmann[2]) gefundenen Constante 11.5° zu Grunde legt. Für die freien Basen fand ich dagegen dieselbe Constante wie Beckmann. Wasser dissociirt die Salze ebenfalls, man findet daher auch bei den Siedeversuchen nur das halbe Moleculargewicht. Auffallenderweise verhält sich Methylalkohol ebenso wie Wasser, während ich erwartet hatte, dass er gleich seinem Homologen keine Dissociation veranlassen würde. Beckmann hat bei seinen Versuchen Methylalkohol nicht angewendet. Ich habe daher

[1]) Diese Berichte XXIII, 3041.

[2]) Zeitschr. für physikal. Chem. VI, 437.

auch bei diesem Lösungsmittel Vorversuche an Salzen und Basen mit bekanntem Moleculargewicht ausgeführt. Es stellte sich heraus, dass im Mittel die aus den Versuchen abgeleitete Constante mit der aus der Verdampfungswärme berechneten molecularen Siedepunktserhöhung 8.8° nahezu übereinstimmt. Bei den Salzen ist natürlich das gefundene Moleculargewicht zu verdoppeln.

Nachstehend sind die Resultate der Moleculargewichtsbestimmungen einer Reihe von Glutinpeptonchlorhydraten verzeichnet. Die Salze sind nach zunehmendem Säuregehalt geordnet:

	Gew. d. Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Siedep.-Erhöhung	½ Mol.-Gew.	Mol.-Gew.
Fraction I des Salzes XIX. 5.85 pCt. HCl nach der Siedemethode in CH_3OH. Const. = 8.8	17.65 g	I. 0.105 g	0.02°	262	524
		II. 0.3532 »	0.05°	352	704
Durch Verdauung mit Pepsin dargestelltes Salz. 7.68 pCt. HCl. Siedemeth. in CH_3OH. Const. = 8.8	19.4 »	I. 0.2562 »	0.06°	194	388
		II. 0.6186 »	0.11°	255	510
Fract. III des Salzes XIX. 7.76 pCt. HCl. Siedemeth. in $C_2H_5.OH$. Const. = 10	19.9 »	I. 0.1062 »	0.015°	—	354
		II. 0.3262 »	0.045°	—	364
			Depression		
Fract. Ib des Salzes XIII. 12.77 pCt. HCl. Gefriermethode in Wasser. Constante = 19.	18.14 »	I. 0.1462 »	0.11°	139	278
		II. 0.3904 »	0.27°	151	302
			Sdp.-Erhöhg.		
Fract. II desselben Salzes. 12.79 pCt. HCl. Siedemeth. a) in Wasser. Const. = 5.2	61.2 »	I. 0.3308 »	0.02°	140	280
		II. 0.8302 »	0.045°	157	314
Siedemethode b) in CH_3OH. Const. = 8.8	45.4 »	I. 0.249 »	0.03°	161	322
		II. 1.141 »	0.11°	219	438
		III. 2.6474 »	0.225°	228	456
Siedemethode c) in C_2H_5OH. Const. = 10	46.0 »	I. 0.7854 »	0.05°	—	362
		II. 1.6258 »	0.085°	—	415
Fract. III des Salzes VIII. 13.12 pCt. HCl. Siedemeth. a) in CH_3OH. Const. = 8.8	15.7 »	I. 0.1366 »	0.045°	170	340
		II. 0.3476 »	0.095°	205	410
Siedemethode b) in C_2H_5OH. Const. = 10	17.7 »	I. 0.1408 »	0.023°	—	343
		II. 0.3472 »	0.058°	—	340

Im Anschluss hieran habe ich auch versucht, das Moleculargewicht des Glutins zu bestimmen. Es wurde fast ganz aschefreie Gelatine (0.07 pCt. Asche) zu diesen Versuchen verwendet. Da sich dieselbe in kaltem Wasser fast gar nicht, sehr leicht aber in heissem löst, so geschah die Bestimmung mit Hülfe der Siedemethode.

I. Versuch.

Gewicht des Lösungs-Mittels:	Gewicht der Substanz:	Siedepunkt-Erhöhung:	Molecular-Gewicht:
54.2 g	I. 1.5564 g	0.015°	878
	II. 2.809 »	0.047°	890

II. Versuch.

54.5 g	I. 0.4822 g	0.005°	920
	II. 1.025 »	0.015°	960

Die für das Moleculargewicht der Gelatine gefundenen Zahlen dürften wohl etwas zu niedrig ausgefallen sein, da man berücksichtigen muss, dass durch siedendes Wasser eine, wenn auch langsam vor sich gehende, Spaltung des Glutinmoleküls erfolgt. Dass übrigens die während des Siedens allenfalls eingetretene Zersetzung keine bedeutende sein kann, geht daraus hervor, dass die Lösungen nach dem Erkalten jedesmal vollständig gelatinirten.

Ueberblickt man die aus den Versuchen abgeleiteten Moleculargewichtszahlen, so fällt vor allem ins Auge, dass die Moleküle der Peptonsalze mit zunehmendem Säuregehalt kleiner werden. Die nur in Methylalkohol löslichen Salze besitzen noch ein hohes Moleculargewicht, dass sich aber mit zunehmendem Säuregehalt stetig verringert.

Man kann ferner beobachten, dass innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe mit zunehmender Concentration der Lösungen die Molecularzahl oft ganz erheblich ansteigt. Seine Erklärung findet dieses Verhalten, das auch bei anderen Verbindungen schon häufig beobachtet wurde, in der Annahme, dass das betreffende Lösungsmittel von einem gewissen Concentrationsgrade an nicht mehr im Stande ist, die in demselben vorhandenen Molecular-Aggregate des gelösten Körpers in ihre Einzelmoleküle aufzulösen. Aus diesem Grunde sind daher die niedrigsten Zahlen als der wirklichen Molecularzahl am nächsten stehend anzusehen. Aehnliche Verhältnisse finden sich auch bei jenen Lösungsmitteln, welche die Peptonsalze zu dissociiren vermögen. Auch hier nehmen die Zahlen mit steigender Concentration des Lösungsmittels zu, weil mit zunehmender Sättigung die Zahl der nicht dissociirten Salz-Moleküle stetig wächst.

Die für die säurereichen Peptonsalze gefundenen Molecularzahlen, wie sie nach der Siedemethode in Aethylalkohol gefunden wurden, stehen in naher Uebereinstimmung mit denjenigen der freien Peptone.

Da dieses Lösungsmittel die Salze nicht dissociirt, so erhält man hierbei angenähert die wirklichen Moleculargewichte. Die Bestimmungen in Wasser und Methylalkohol ergeben, und zwar ziemlich genau, nur die halben Werthe. Daraus lässt sich mit Sicherheit folgern, dass in den Peptonsalzen je ein Molekül Pepton mit einem Molekül Salzsäure verbunden ist.

Bei der Peptonisirung wird also das Glutinmolekül unter Wasseraufnahme in stufenweise kleiner werdende Peptonmoleküle gespalten, bis schliesslich ein Punkt erreicht wird, wo die fortschreitende Peptonisirung ein Ende nimmt und der Zerfall der einfachsten Peptone in ihre letzten Spaltungsproducte, Amidosäuren, Lysin, Lysatinin etc., eintritt. Da aber die Moleküle der Proteïnstoffe aus zwei grossen Molecularcomplexen zusammengesetzt sind, welche der fortschreitenden Hydratation verschiedenen Widerstand entgegensetzen, so finden sich neben den einfachsten Spaltungsproducten stets noch unveränderte Peptone.

Nachdem, wie eben erwähnt, die Moleculargrösse der Peptone mit zunehmendem Säuregehalt sinkt, so liefert uns dieser einen Maassstab für die Beurtheilung des Grades der Peptonisation.

Mit der Erkenntniss, dass die eigentlichen Peptone aus verhältnissmässig einfach zusammengesetzten Molekülen bestehen,[1]) deren Grösse ungefähr derjenigen der Chinaalkaloïde gleichkommt, scheint mir die Möglichkeit näher gerückt zu sein, die Constitution dieser wichtigen Derivate der Proteïnstoffe auch schon mit den wissenschaftlichen Hülfsmitteln der Gegenwart erforschen zu können.

Da die Proteïnstoffe als die Polyanhydride der Peptone anzusehen sind, so würde mit der Lösung dieses Problems zugleich ein tiefer Einblick in den geheimnissvollen Bau der Proteïnmoleküle eröffnet werden.

Ich erfülle schliesslich eine angenehme Pflicht, wenn ich auch an dieser Stelle meinem Privatassistenten, Herrn Dr. Fr. Krecke, für die ausgezeichnete Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank ausspreche.

---

[1]) Die Moleculargewichtsbestimmungen der Peptone und Peptonsalze des Albumins haben zu Zahlen geführt, die ungefähr 50—100 Wasserstoff-Einheiten höher liegen wie die der Glutinpeptone. Ich werde über diese Versuche demnächst berichten.

177. E. Winterstein: Ueber das pflanzliche Amyloïd.

(Eingegangen am 28. März.)

Mit dem Namen Amyloïd bezeichnen die Botaniker einen Zellwandbestandtheil, welcher gleich dem Stärkemehl durch Jod blaugefärbt wird. Derselbe ist in einer beträchtlichen Anzahl von Pflanzen nachgewiesen worden [1]). Ueber das chemische Verhalten desselben lagen bisher nur ganz unvollständige Angaben vor. Insbesondere war nicht bekannt, was für Glucosen das Amyloïd bei der Hydrolyse liefert. Ueber letztere Frage ist nur von R. Reiss [2]) ein Versuch angestellt worden, welcher jedoch eine Entscheidung nicht gebracht hat. Reiss trug nämlich die amyloïdhaltigen Samen von Tropäolum majus, nachdem sie vorher gepulvert worden waren [3]), in 70procentige Schwefelsäure ein; nach 24 Stunden wurde die breiartige Masse mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit vom Ungelösten durch Filtration getrennt, mittels Baryumcarbonats von der Säure befreit und eingedampft; der Verdampfungsrückstand 1 Stunde lang mit 2procentiger Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, dann wieder von der Säure befreit und eingedunstet. Da der in solcher Weise erhaltene Syrup rechtsdrehend war und ein bei 203° schmelzendes Osazon lieferte, so vermuthete Reiss, dass er Traubenzucker enthielt und dass letzterer aus dem Amyloïd entstanden war. Da nun aber auch die Cellulose durch 70procentige Schwefelsäure in Lösung gebracht wird, so könnte die Annahme, dass die in jener Lösung enthaltene Glucose ausschliesslich aus dem Amyloïd entstanden sei, nur dann als eine berechtigte erklärt werden, wenn die Zellwandungen der zur Verwendung gekommenen Tropaeolumsamen nur aus Amyloïd bestanden hätten; letzteres ist aber nicht der Fall, wie aus den weiter unten gemachten Mittheilungen zu ersehen ist. Aus dem von Reiss angestellten Versuch lässt sich also nicht schliessen, welche Producte das Amyloïd bei der Inversion liefert.

---

[1]) Man vergl. A. Tschirch. Angewandte Pflanzenanatomie, Bd. 1, S. 173. Ueber das Amyloïd haben vorzugsweise folgende Forscher gearbeitet: S. Vogel und M. J. Schleiden, Ann. der Physik u. Chemie, Bd. 46, S. 398. — Trécul, Compt. rend., 47, S. 687. — Godfrin, Ann. de sc. nat., 6. Sér., T. 19, S. 1. — Frank, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 95, S. 493. — R. Reiss, Landwirthschaftliche Jahrbücher, Bd. 18, S. 733—765.

[2]) loc. cit. S. 761.

[3]) Ob Eiweissstoffe und Fett zuvor entfernt wurden, kann ich aus den Angaben von Reiss nicht sicher ersehen.

Da das Amyloïd den von E. Schulze[1]) als Hemicellulosen bezeichneten Zellwandbestandtheilen nahesteht, so habe ich auf Veranlassung des Genannten eine Untersuchung desselben ausgeführt. Als Material dienten vorzugsweise die Samen von Tropaeolum majus, ausserdem habe ich aber auch einige Versuche mit den Samen von Paeonia officinalis und Impatiens Balsamine angestellt. Ich bemühte mich zunächst, das Amyloïd im möglichst reinen Zustand zu isoliren; dabei schlug ich, nachdem ich einige Vorversuche angestellt hatte, folgenden Weg ein: Die gepulverten Samen wurden successive mit Aether, heissem Weingeist, verdünnter Ammoniakflüssigkeit, kalter 1 procentiger Natronlauge extrahirt; den dabei verbleibenden Rückstand kochte ich, nachdem er mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen war, mit Wasser aus[2]), um das Amyloïd in Lösung zu bringen. Die etwas schleimigen Extracte, welche mittelst eines Seihtuchs vom Ungelösten getrennt wurden, versetzte ich mit Alkohol; das Amyloïd schied sich nun als Gallerte aus; es wurde auf Seihtüchern abfiltrirt. Da das in dieser Weise erhaltene Product gefärbt und nicht völlig rein war, wurde es nochmals in Wasser gelöst, die Lösung durch Filtrirtuch gegossen und wieder mit Alkohol ausgefällt. Die Filtration der wässrigen Amyloïdlösung durch Papier bietet beträchtliche Schwierigkeiten dar; sie gelang am besten bei Lösungen, welche bei einem Druck von 3—4 Atmosphären im Dampftopf dargestellt worden waren[3]). Ich habe deshalb den grössten Theil des von mir dargestellten Amyloïds in dieser Weise behandelt, diese Lösung durch Papier filtrirt und dann mit Alkohol ausgefällt.

Das in dieser Weise gereinigte Amyloïd zeigte folgende Eigenschaften: Frisch gefällt bildet es eine farblose, durchsichtige, äusserst voluminöse Gallerte, die im Exsiccator zu einer faserig-blasigen amorphen Masse eintrocknet. In kaltem Wasser ist es nicht löslich, mit kochendem Wasser bildet es eine etwas schleimige Lösung. Dieselbe wird auf Zusatz einer geringen Jodmenge schön blau gefärbt. beim Erhitzen verschwindet die Färbung und kommt nach dem Erkalten wieder zum Vorschein. Diese Reaction, welche auch beim festen Amyloïd eintritt, ist eine sehr empfindliche. Wie das Amyloïd in diesem Punkte dem Stärkemehl gleicht, so giebt es auch alle die-

---

[1]) E. Schulze, Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembranen, II. Abhandlung. Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. 15, S. 387—436; sowie diese Berichte, XXIV, 277.

[2]) Um das Amyloïd möglichst vollständig zu extrahiren, mussten die feingepulverten Samen wiederholt (14—15 Mal) mit stets erneuerten Wassermengen ausgekocht werden.

[3]) Dass dabei eine Veränderung des Amyloïds eintritt, ist nicht anzunehmen, denn das specifische Drehungsvermögen ändert sich bei dieser Behandlung nicht.

jenigen Reactionen, welche Griessmayer[1]) für das Stärkemehl angegeben hat. Das Amyloïd wird aus der wässrigen Lösung durch Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat und Ammonphosphat als schleimige Gallerte gefällt[2]). Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend; für $(\alpha)_D$ wurde $+93.5^0$ gefunden; eine genaue Ermittlung des specifischen Drehungsvermögens ist aber kaum möglich, da selbst verdünnte Lösungen nicht völlig durchsichtig sind. Durch Diastase lässt sich das Amyloïd nicht in Zucker überführen; auch durch Erhitzen mit Wasser unter Druck erhielt ich keine die Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit. In Kupferoxydammoniak ist es löslich. Durch F. Schulze'sches Reagens wird es zerstört. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure[3]); die quantitative Ausbeute betrug 10.27 pCt. Beim Kochen mit 12procentiger Salzsäure entsteht Furfurol; nach dem Verfahren von de Chalmot und Tollens[4]) wurden 15.44 pCt. erhalten.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.	Mittel	
C	43.30	43.04	43.17	pCt.
H	6.09	6.07	6.08	»
O	—	—	—	»

Stickstoff liess sich in der analysirten Substanz nicht nachweisen.

Durch Erhitzen mit $2^1/_2$procentiger Schwefelsäure liess sich das Amyloïd leicht in Glucose überführen. Nachdem die Lösung durch Baryt von der Säure befreit worden war, wurde sie auf dem Wasserbade eingedunstet, der Verdampfungsrückstand in der Wärme mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Extract vom Ungelösten abgegossen und der Verdunstung überlassen. Ich erhielt so einen fast farblosen, rein süss schmeckenden Zuckersyrup, der erst nach Verlauf von 4 Monaten zu krystallisiren begann. Die Krystalle wurden fractionsweise aufgesammelt. Die erste Fraction zeigte, nachdem sie 2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt worden war, die Eigenschaften der Galactose. Sie lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure (Schmelzpunkt 212°); bei Bestimmung ihres specifischen Drehungsvermögens wurde in 7.6procentiger Lösung bei 17^0 $(\alpha)_D = +81.2^0$ gefunden.[5]) Die zweite Fraction war offenbar ein Gemisch von Galactose und einem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 48.

[2]) Vergl. S. Pohl, Ueber die Fällbarkeit colloider Kohlenhydrate durch Salze. Zeitschrift f. physiol. Chemie 14, 154.

[3]) Die Bestimmung wurde nach den Vorschriften von Kent und Tollens ausgeführt. Ann. Chem. Pharm. 227, S. 221.

[4]) Diese Berichte XXIV, 3574.

[5]) Nach den Bestimmungen von Meissl ist für eine 10procentige Lösung bei 17.5^0 $(\alpha)_D = +81.0^0$, Journ. für prakt. Chem., N. F., Bd. 22, S. 100.

niedriger drehenden Zucker. Die dritte Fraction enthielt eine Pentose, wie daraus hervorgeht, dass sie beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit gab; bei Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde in 5.38procentiger Lösung bei 17° $(\alpha)_D = +30.1°$ gefunden. Das letztere Resultat macht es unwahrscheinlich, dass die vorliegende Pentose Arabinose, für welche $(\alpha)_D = +104—105°$ ist, war; weit wahrscheinlicher ist die Gegenwart von Xylose; neben derselben fand sich jedenfalls noch eine andere Glucose vor. Für das Vorhandensein von Xylose spricht noch die Thatsache, dass ich aus den bei Oxydation des Amyloïds entstehenden Producten eine Säure isoliren konnte, welche die Eigenschaften der Trioxyglutarsäure besass [1]). Die von der letzten Zuckerkrystallisation abgegossene syrupöse Mutterlauge lieferte ein Osazon, welches bei 145° schmolz. Es scheint, dass hier ein nichtkrystallisirender Zucker vorhanden war. Die Prüfung auf Mannose gab ein negatives Resultat.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse beweisen, dass das Amyloïd bei der Hydrolyse Galactose und eine Pentose (Xylose) liefert; daneben war vermuthlich auch etwas Traubenzucker vorhanden; denn ich konnte aus den bei Oxydation des Zuckersyrups durch Salpetersäure erhaltenen Producten eine geringe Menge einer Säure gewinnen, deren saures Kaliumsalz und neutrales Silbersalz den entsprechenden Zuckersäureverbindungen glichen. [2]) Die Silberbestimmung im Letzteren gab 51.27 pCt. Silber, während die Theorie 50.94 pCt. verlangt. Doch erhielt ich aus 6.2 g Zuckersyrup nur 0.2173 g des für zuckersaures Silber zu erklärenden Salzes; es kann demnach im Zuckersyrup nur eine geringe Menge von Traubenzucker enthalten gewesen sein. Dafür spricht auch noch, dass ich bei Anwendung einer geringeren Substanzmenge kein zuckersaures Kalium erhalten konnte.

Man hat bisher in der Regel wohl angenommen, dass das Amyloïd eine dem Stärkemehl, beziehungsweise der Cellulose sehr nahestehende Verbindung ist. Mit Bestimmtheit ist dies von Trécul [3]) ausgesprochen worden. Derselbe sieht in dem Amyloïd ein Uebergangsproduct vom Stärkemehl zur eigentlichen Cellulose. Die von mir gemachten Versuche beweisen aber, dass das Amyloïd bei der Einwirkung verdünnter Säuren andere Glucosen giebt, als Stärkemehl

---

[1]) Ueber die Eigenschaften vergl. man E. Fischer, diese Berichte XXIV. 1842. Bei der Darstellung der Trioxyglutarsäure konnte ich mich im Wesentlichen nach den Vorschriften E. Fischer's richten (loc. cit.).

[2]) Die Darstellung derselben geschah nach den von Gans u. Tollens gegebenen Vorschriften, Ann. Chem. Pharm. 245, 215.

[3]) Compt. rend. 47, 687.

und Cellulose. Ist auch vielleicht unter den bei Hydrolyse des Amyloïds entstehenden Producten Traubenzucker vorhanden, so besteht doch zweifellos der grösste Theil aus anderen Glucosen; und es ist wohl interessant, dass auch von Galactose, Xylose etc. eine Substanz sich ableiten kann, welche die Reactionen des Stärkemehls giebt[1]).

Ob das Amyloïd ein einheitlicher Körper ist, lässt sich auf Grund der von mir angestellten Versuche nicht mit Sicherheit entscheiden; für die Bejahung dieser Frage spricht jedoch die Thatsache, dass die aus Tropaeolum majus und Paeonia officinalis dargestellten Amyloïdpräparate annähernd die gleichen Mengen Schleimsäure und Furfurol gaben.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die nach vollständiger Extraction des Amyloïds verbliebenen Rückstände der obengenannten Samen beim Kochen mit 3procentiger Schwefelsäure Flüssigkeiten lieferten, welche sehr bedeutende Mengen Glucose enthielten. Aus denselben liess sich Galactose isoliren, daneben konnte aber auch das Vorhandensein einer Pentose (wahrscheinlich Xylose) nachgewiesen werden.

Diese Beobachtungen stimmen überein mit einer von Frank[2]) gemachten Angabe. Derselbe sagt, dass die secundären Membranen der Cotyledonen von Tropaeolum majus durch kochendes Wasser nicht vollständig gelöst wurden; es blieben gewisse Schichten in einem aufgelockerten Zustande zurück. Es darf wohl angenommen werden, dass diese nach Extraction des Amyloïds zurückbleibenden Zellschichten Kohlenhydrate enthalten, welche zu den Hemicellulosen zu rechnen sind. Die Menge derselben war, nach der erhaltenen Glucosequantität zu urtheilen, mindestens ebenso gross, wie die in den gleichen Samen enthaltene Amyloïdquantität.

Ausführliche Mittheilungen über die im Vorigen kurz beschriebenen Versuche sollen demnächst an anderem Orte gemacht werden.

Zürich. Agriculturchem. Laborat. des Polytechnikums.

---

[1]) Die Annahme, dass die von mir untersuchten Amyloïdpräparate nur in Folge der Beimengung von etwas Stärkemehl die Jodreaction gaben, muss als ausgeschlossen betrachtet werden, weil diese Reaction eine äusserst intensive war.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 95, 494.

178. J. Traube: Kryoskopische Mittheilungen.

(Eingegangen am 30. März).

In den »Compt. rend. 114, 218, 1892« weist F. M. Raoult auf die Fehler hin, welche den bisher befolgten Methoden zur Bestimmung des Gefrierpunkts anhaften, und beschreibt eine neue Methode, welche zu dem Ergebniss führt, dass das mit der Dissociationshypothese unvereinbare Anwachsen der Moleculardepression bei verdünnten Rohrzuckerlösungen jedenfalls in regelmässiger Weise stattfindet, dagegen die Werthe der Depression ganz wesentlich geringer sind, als auf Grund der bisherigen Versuche.

Es wird nicht überflüssig sein, hier kurz über die Ergebnisse der auch von mir im Laufe der letzten Monate ausgeführten Versuche zu berichten, indem ich gleich vorausschicken möchte, dass dieselben, obwohl unabhängig von denen Raoult's ausgeführt, zu ganz den nämlichen Resultaten führten.

Sucht man bei einer Zimmertemperatur von 15 bis 20°, im offenen Becherglase nach der gewöhnlich befolgten Methode den Gefrierpunkt des Wassers zu bestimmen, so beobachtet man stets, bei beständigem Rühren, ein Ansteigen desselben mit der Zeit, etwa in folgender Weise.

Beobachtungszeit:			Celsiusgrade:
Nach	1	Minuten	0
»	3	»	0.01
»	5	»	0.02
»	8—10	»	0.025
»	10—15	»	0.030
»	20	»	0.030
»	40	»	0.030
»	60	»	0.030

Dieses Ansteigen erfolgt, unabhängig von der Wahl des Thermometers, von der Temperatur der Kältemischung, oder von einer etwaigen Ueberkühlung der Gefrierflüssigkeit.

Ich hatte daher den nach etwa 15 Minuten erreichten Stand des Thermometers als Nullpunkt meinen bisherigen Versuchsergebnissen zu Grunde gelegt, während die Hrn. Arrhenius und Eykman die Ablesung nach kürzester Zeit vornahmen, wozu dieselben zweifellos bei der auch von ihnen bisher befolgten Methode nicht berechtigt waren.

Es war mir jedoch leider bei meinen früheren, im Laufe der Sommermonate ausgeführten Versuchen nicht möglich gewesen, vergleichende Nullpunktsbestimmungen mit reinem Schnee auszuführen. Solche vor Kurzem verschiedentlich ausgeführte Bestimmungen führten mich zu dem Ergebniss, dass der wahre Nullpunkt stets um 0.015 bis 0.02° tiefer liegen müsse, als der constante Endwerth, welcher sich

nach der kryoskopischen Methode ergab. Hiernach lag die Vermuthung nahe, dass die Form, in welcher sich das Eis bei Wasser und theilweise auch verdünnten Lösungen an den Glaswänden (als compacter Eiscylinder) ausschied, einen Fehler in der Nullpunktsbestimmung verursachte. Die Mischung von Eis und Wasser genügte nicht um, selbst bei kräftigem Rühren, den Einfluss der Zimmertemperatur völlig aufzuheben.

Meine zahlreichen Versuche, bei einer Zimmertemperatur von 0 bis 3^0 ausgeführt, bestätigten alsdann diese Annahme im vollen Maasse.

Es ist daher für genaue kryoskopische Messungen die Forderung zu stellen, dass die Versuche stets bei einer Zimmertemperatur von höchstens 5^0 über den Gefrierpunkt der Flüssigkeit ausgeführt werden; in diesem Falle erreicht man leicht eine Genauigkeit bis auf 0.002^0, vorausgesetzt, dass man in Bezug auf die Temperatur der Kältemischung und den Grad der Ueberkühlung bei vergleichenden Versuchen immer unter analogen Umständen arbeitet (vergl. auch Raoult loc. cit.).

Um ein Kriterium zu haben, ob im gegebenen Falle ein Einfluss der Zimmertemperatur vorhanden, hört man eine Zeit lang auf zu rühren, und beginnt dann von neuem. Wenn genügend Eis vorhanden, oder die Zimmertemperatur entsprechend niedrig war, so wird der Stand des Quecksilberfadens weder in der Zwischenzeit noch bei wiederbeginnendem Rühren eine Aenderung erfahren.

Ist man bei den Versuchen auf höhere Zimmertemperaturen angewiesen, so erweist sich die neuere Methode von Raoult, — das Rühren in horizontaler Richtung mittelst einer locker an das Thermometergefäss befestigten Spirale aus Platin- oder Silbernetz zu bewirken, — vortrefflich. Das Rühren geschieht hier zweckmässig mit Hülfe einer Raabe'schen Turbine, doch ist stets darauf zu achten, dass nach beendetem Versuche genügend Eiskrystalle sich innerhalb des Metallnetzes vorfinden.

Meine bisherigen Versuchsergebnisse bedürfen hiernach, soweit es sich um die verdünntesten Lösungen handelt, einer wesentlichen Aenderung; dieselben stehen nunmehr auch mit denen Pickering's in besserem Einklang als bisher. An den Schlüssen in Bezug auf die Hypothese der elektrolytischen Dissociation wird nichts geändert; auch die Anhänger der Theorie werden sich wohl entschliessen müssen, ein Anwachsen des osmotischen Drucks in grossen Verdünnungen anzunehmen, da das Verhalten der Nichtleiter in elektrolytischer Hinsicht zeigt, dass auch nach dieser Richtung keine scharfe Grenze zwischen Elektrolyten und Nichtleitern besteht.

Berlin. Technische Hochschule.

179. L. Crismer: Ueber eine neue Bildungsweise der Hydroxamsäuren der Fettsäuren vermittelst Säureanhydriden.

(Eingegangen am 19. März.)

Im vierten Heft dieser Berichte (XXV, 699) beschreibt Hr. A. Miolati eine neue Bildungsweise der Hydroxamsäuren der Fettreihe durch Erwärmen von salzsaurem Hydroxylamin mit Säureanhydriden. Eine analoge Darstellungsmethode der Acethydroxamsäure bei der Einwirkung von Chlorzinkbihydroxylamin auf Essigsäureanhydrid habe ich schon in den Bulletins de la Société chimique de Paris, 1890, 3. S., T. 3, p. 120—121, beschrieben. Dabei sei noch bemerkt, dass ich dieselben Producte qualitativ nachwies nach kurzem Erwärmen von absoluter Essigsäure mit Chlorzinkbihydroxylamin (dieselben Bulletins).

Lüttich, den 17. März 1892. Pharmaceutisches Institut.

180. M. Konowaloff: Berichtigung.

(Eingegangen am 21. März.)

Zu meinem lebhaften Bedauern versäumte ich, der Redaction der »Comptes rendus« die Berichtigung eines Druckfehlers zuzuschicken, der zu einem Missverständnisse von Seiten des Hrn. V. Meyer Veranlassung gegeben hat[1]).

In meiner Abhandlung, Compt. rend. 114, p. 27, sind die Nummern der Fussnoten verwechselt worden und der Satz »contrairement aux indications de V. Meyer et Locher, Ann. Chem. Pharm. 180, 143« bezieht sich nicht auf die erste Folgerung, sondern auf die zweite, d. h. auf die Worte: »Les nitrohexane et nitrooctane secondaires donnent par l'action de l'acide azoteux la coloration indiquant probablement la formation de pseudonitrole«.

Auch lag es mir durchaus fern, durch diese unwesentliche Note an den bahnbrechenden Arbeiten über Nitrofettkörper des Hrn. V. Meyer Kritik zu üben. Ich wollte blos bemerken, dass die Pseudonitrolreaction auch in der 6. Reihe möglich ist.

Moskau, den 17. März, 1892. Universitäts-Laboratorium.

[1]) Diese Berichte XXV, 3. Heft.

Nächste Sitzung: Montag, 11. April 1892, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 11. April 1892.

Vorsitzender: Hr. G. Kraemer.

Der Vorsitzende bedauert der Gesellschaft Mittheilung machen zu müssen von dem Hinscheiden eines ihrer Mitglieder, welches zwar nicht Chemiker von Beruf, jedoch durch seine Stellung von entscheidendem Einflusse gewesen ist auf die Entwicklung der technischen Chemie.

Am 29. März, Abends 8 Uhr, verschied der Präsident des Kaiserlichen Patentamts, Wirklicher Geheimer Legationsrath und Mitglied des Staatsraths Dr. Victor von Bojanowski. Am 4. Juni 1831 zu Berlin geboren, trat er, nachdem er 1862 das Assessorexamen mit Auszeichnung bestanden, 1865 in das auswärtige Amt ein, wurde zwei Jahre später Consul in Moskau, kam nach abermals zwei Jahren als Consul nach Petersburg, wo er drei Jahre thätig war, um 1872 in seine Heimathstadt als vortragender Rath im auswärtigen Amt zurückzukehren. Aber schon ein Jahr darauf ging er als Generalconsul nach London, wo er ein volles Jahrzehnt verblieb. 1883 als Ministerialdirector ins auswärtige Amt zum zweiten Male berufen und ein Jahr später auch zum Mitglied des Staatsraths ernannt, musste er, da er in Folge der aufreibenden Arbeit schwer erkrankte, nach langsamer Genesung wieder ins Ausland (als Generalconsul nach Budapest) gehen. Als jedoch in den letzten Jahren des vorigen Decenniums das Kaiserliche Patentamt einer völligen Umgestaltung unterworfen werden sollte, da war er es, der 1888 dazu berufen wurde, die schwierige Aufgabe zu lösen. Trotz geschwächter Gesundheit hat er mit ungeschwächter Arbeitsfreude die grosse Behörde in die neue Bahn geleitet, nicht nur mit weitem Blick das Ganze der Verwaltung umfassend, sondern auch mit Hingabe das Einzelne studirend. So liebte er es, sich eingehend von neuen chemischen Methoden oder mechanischen Constructionen durch den

Augenschein zu unterrichten. Durch liebenswürdigste Umgangsformen Jedermann schon bei dem ersten Zusammentreffen für sich gewinnend hat er durch sein wohlwollendes und wirklich gutes Herz die grosse Schaar der ihm unterstellten Beamten in wahrer Zuneigung an sich zu fesseln verstanden. Ehre seinem Andenken!

Die Anwesenden erheben sich von ihren Sitzen.

Sodann begrüsst er die anwesenden ordentlichen Mitglieder, Prof. Dr. R. Meyer aus Braunschweig und Prof. Dr. H. Salkowski aus Münster.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Laves, Dr. E., Physiol.-Institut, Strassburg i. E.;
Walther, Dr. Georg, Physiol.-Inst., Berlin, Dorotheenstr. 35;
Hanriot, Dr. M., 4 Rue Monsieur le Prince,
Boissieu, M. P. de, 3 Rue Las Cazes, } Paris;
Steck, Karl,
Ziegler, Fritz,
Riedel, Sebastian,
Bertram, Paul,
Eidam, Max,
Hosaeus, Hans,
Labes, Ernst,
Schläpfer, Jaques,
Scholl, Franz, } Chem. Lab., Jena;
Heubach, Dr. phil., Hans, Graudenz, Blumenstrasse 8,
Raumer, Dr. Eduard v.,
Späth, Dr. Eduard, } Erlangen;
Jödicke, Dr. F., Biebrich a. Rh.;
Essner, Port Verdus, Pyrénées Orientales, Paullie;
Bachofen, Friedrich, Polytechnikum, Zürich;
Cambrier, Paul de, Hottingen-Zürich;
Pope, W. Jackson, London SW., Harlisniere Road 43;
Griebsch, Dr., Berlin SW., Alexandrinenstr. 25;
Cuneo, Dr. Gerolamo, Genua.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Evans, Dr. Thomas, Chief Chimich for the Procter & Gamble Co., Ivorydale, Ohia (durch J. F. Holtz und R. Daum);
Jacobi, Wilhelm, cand. chem., Hannover (durch G. Merling und H. Ost);

Cauffmann, M., Cambria Iron Co., Johnstown, Pa.
Newbury, W. B., Cornell University, Ithaca, N. Y.
(durch S. B. Newbury und W. B. Orndorff);

Herbabey, Dr. Julius, Wien VII, Kaiserstrasse 73—75 (durch Willgerodt und C. Elbs).

Der Vorsitzende:
G. Kraemer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

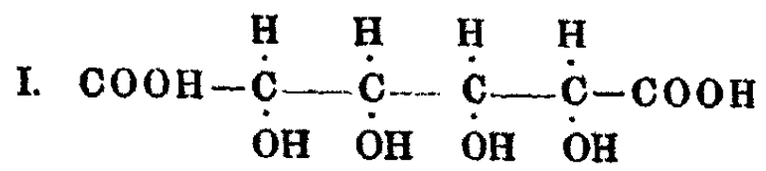
Mittheilungen.

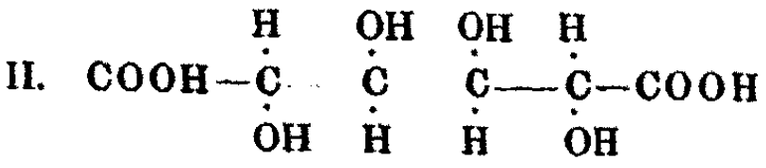
181. Emil Fischer und Johann Hertz: Reduction der Schleimsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach dem Postulat der Theorie müssen unter den zehn zweibasischen Säuren der Hexosengruppe zwei inactive Systeme sein, deren Configuration durch die Projectionsformeln





dargestellt werden kann.

Dass die Schleimsäure eine von diesen Verbindungen sei, ist zuerst in der Broschüre von van't Hoff-Herrmann: »Die Lagerung der Atome im Raume«, S. 39 ausgesprochen worden. Wie unsicher indessen solche Betrachtungen bei der früheren mangelhaften Kenntniss der Zuckergruppe waren, beweist das Beispiel der Para-(Iso-)schleimsäure, welche an demselben Orte als die zweite inactive Säure angesprochen wird, inzwischen aber als das Lacton der Schleimsäure erkannt wurde.[1]) Später hat dann auch van't Hoff selbst

[1]) Emil Fischer, diese Berichte XXIV, 2141.

seine Ansicht offenbar geändert. Aus der Beobachtung von Bouchardat,[1]) dass der Dulcit einzelne active Derivate liefert, zieht er den Schluss, dass derselbe trotz seiner scheinbaren Inactivität ein optisch actives System sei.[2]) Da nun der Dulcit in jeder Beziehung der Schleimsäure entspricht, so muss für letztere die gleiche Annahme gelten.

Rechnet man dazu noch als dritte Möglichkeit die insbesondere von Carlet[3]) vertretene Anschauung, dass der Dulcit und mithin auch die Schleimsäure racemische Verbindungen seien, so sieht man, wie wenig bisher über die Configuration der so viel bearbeiteten Säure bekannt ist.

Da für den systematischen Ausbau der Zuckergruppe diese Unsicherheit beseitigt werden musste, so haben wir versucht, die Frage durch Reduction der Schleimsäure zu entscheiden. Wenn dieselbe ein durch räumliche Symmetrie inactives System ist, so darf man erwarten, dass beide Carboxyle in gleicher Weise an der Reduction theilnehmen. Entsteht dann durch letztere eine einbasische Säure, so muss dieselbe spaltbar sein, und jeder der beiden optischen Componenten muss bei der Oxydation wieder in Schleimsäure übergehen.

Wir haben nun in der That auf dem angedeuteten Wege eine inactive racemische Säure $C_6H_{12}O_7$ und durch weitere Reduction eine inactive Hexose erhalten. Die Säure lässt sich durch das Strychninsalz in die gewöhnliche Galactonsäure und ihr optisches Isomeres spalten, und der Zucker liefert bei partieller Vergährung durch Bierhefe die linksdrehende Galactose. Nach dem Drehungsvermögen der Zucker bezeichnen wir, wie in früheren Fällen, die verschiedenen optischen Isomeren als d., l. und i. Verbindungen.

Entsprechend der Bildungsweise wird die l. Galactose gerade so, wie es für die d. Verbindung bekannt ist, durch Oxydation in Schleimsäure und durch Reduction in Dulcit verwandelt.

Diese Resultate zeigen in unzweideutiger Weise, dass Schleimsäure und Dulcit durch den symmetrischen Bau des Moleküls inactiv sind, und die Beweisführung ist nicht allein im Prinzip neu, sondern sogar unabhängig von den herrschenden räumlichen Theorien.

Die hier benutzte Methode lässt sich m. m. zweifellos auch auf andere ähnlich constituirte Substanzen, z. B. die inactive Weinsäure übertragen.

Ferner ist man jetzt im Stande, alle bekannten Glieder der Dulcitgruppe: die beiden Galactonsäuren und Galactosen, die Talonsäure und Talose, sowie die Schleimsäure, Allo- und Taloschleim-

---

[1]) Ann. chim. phys. [4], 27.
[2]) Dix annés dans l'histoire d'une théorie, S. 60.
[3]) Jahresber. über die Fortschr. der Chemie 1860, 250.

säure und schliesslich den Dulcit gegenseitig in einander umzuwandeln. Es genügt also, eine von diesen Verbindungen künstlich darzustellen, um die Synthese von allen zu verwirklichen.

Für die Reduction der Schleimsäure, welche selbst von Natriumamalgam nicht verändert wird, haben wir zuerst den neutralen Aethylester benutzt;[1]) aber die Ausbeute an einbasischer Säure beträgt hier nur einige Procent. Ungleich bessere Resultate gab das Schleimsäurelacton. Die Reaction verläuft dann in ähnlicher Weise wie bei der Zuckersäure.[2])

Da das Schleimsäurelacton nach dem Verhalten gegen Alkali nur eine Lactongruppe hat und mithin ein unsymmetrisches Molekül ist, so musste sich durch die optische Prüfung schon hier feststellen lassen, ob die beiden Carboxyle der Schleimsäure in Bezug auf die Lactonbildung gleichberechtigt sind. Als wir die Versuche zuerst mit der käuflichen Schleimsäure ausführten, zeigte das Product stets eine schwache Rechtsdrehung; dagegen war dasselbe völlig inactiv, wenn die verwandte Schleimsäure zuvor sorgfältig gereinigt wurde. Dieselbe Bemerkung gilt für die durch Reduction entstehende einbasische Säure wie später ausführlich dargethan wird.

Aus dieser Beobachtung folgt, dass erstens das Schleimsäurelacton in der That als ein Gemisch von gleichen Theilen d. und l. Verbindung zu betrachten ist und dass ferner der gewöhnlichen Schleimsäure kleine Mengen von optisch activen Producten beigemengt sind. Wir machen aber besonders auf die Thatsache aufmerksam, weil sie vielleicht die Erklärung giebt für die Angabe von Bouchardat über die optische Activität einiger Dulcitderivate. Die Drehungen, welche derselbe bei den Acetylproducten des Dulcits und Dulcitans beobachtete, sind durchweg sehr gering, und es wäre wohl möglich, dass dieselben gerade so wie bei unseren Versuchen durch eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials veranlasst wurden.

Reduction des Schleimsäurelactons.

Die käufliche Schleimsäure, welche durch Oxydation des Milchzuckers mit Salpetersäure dargestellt wird, ist trotz ihres schönen Aussehens für den vorliegenden Zweck nicht rein genug. Sie enthält noch optisch active Producte unbekannter Zusammensetzung, welche die spätere Isolirung der einbasischen Säure sehr erschweren. Dieselben lassen sich leicht entfernen, wenn man die Schleimsäure in möglichst wenig heisser verdünnter Natronlauge löst, mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle können nach dem

[1]) Vergl. diese Berichte XXIII, 937.
[2]) E. Fischer und O. Piloty, ibid. XXIV, 521.

Waschen mit kaltem Wasser direct für die Reduction benutzt werden. Bei dieser Reinigung erleidet man allerdings einen erheblichen Verlust durch die Bildung von leichtlöslichem Schleimsäurelacton; aber dasselbe kann durch Verdampfen der Mutterlauge mit überschüssiger Salzsäure in Schleimsäure zurückverwandelt werden.

150 g der gereinigten Schleimsäure werden mit der 60 fachen Menge Wasser gekocht, bis klare Lösung erfolgt und dann in Porcellanschalen auf $1\frac{1}{2}$ L eingedampft. Die Lösung wird nach dem völligen Erkalten von der auskrystallisirten Schleimsäure abfiltrirt und auf 0° abgekühlt.

Man trägt nun in dieselbe 100 g $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam ein und befördert die Wirkung desselben durch fortwährendes kräftiges Schütteln. Sobald das Amalgam verbraucht ist, wird die gleiche Menge wieder zugesetzt und die Flüssigkeit stets auf etwa 0° gehalten. Anfangs genügt die organische Säure, um das Alkali zu binden; später ist es nöthig, durch öfteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Lösung sauer zu halten. Die erste Phase der Reaction führt, wie früher schon erwähnt wurde, zur Bildung einer Aldehydsäure, welche durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung erkannt werden kann. Nach Verbrauch von ungefähr 800 g Natriumamalgam ist die Menge derselben so gross, dass 1 ccm der Lösung ungefähr 5 ccm der für quantitative Zwecke benutzten Fehling'schen Lösung entfärben. Später nimmt das Reductionsvermögen wieder ab, weil die Aldehydsäure durch weitere Reduction in einbasische Säure übergeht. Wenn dieser Punkt erreicht ist, wird die Behandlung mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung fortgesetzt und zwar so, dass man von Zeit zu Zeit den Ueberschuss des Alkalis mit Schwefelsäure neutralisirt. Die Operation wird unterbrochen, wenn zwölf Raumtheile der Flüssigkeit einen Raumtheil Fehling'scher Lösung nicht mehr vollständig reduciren. Bei fortwährendem kräftigem Umschütteln erfordert sie ungefähr 7 Stunden, wovon eine Stunde auf die Reduction in saurer Lösung trifft. Gewöhnlich wurden $2—2\frac{1}{2}$ Kilo Amalgam verbraucht.

Die vom Quecksilber getrennte und filtrirte Lösung wird nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure bis zur Krystallisation des schwefelsauren Natrons eingedampft, dann mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass alle organischen Säuren in Freiheit gesetzt werden (auf die obige Menge 50 g concentrirte Schwefelsäure), und nun die wässrige Lösung mit der siebenfachen Menge heissem 96 procentigem Alkohol vermischt. Nach dem Erkalten filtrirt man vom Natriumsulfat und der zum Theil ebenfalls gefällten Schleimsäure und verdampft die Mutterlauge unter zeitweisem Zusatz von Wasser, bis der Alkohol entfernt ist. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit wird mit überschüssigem reinem Baryumcarbonat eine halbe Stunde ge-

kocht, wobei sie sich schwach gelb färbt und die Schwefelsäure sowie der allergrösste Theil der noch in Lösung befindlichen Schleimsäure als Barytsalze ausfallen. Beim Verdampfen der Mutterlauge beginnt schon in der Wärme die Krystallisation des i. galactonsauren Baryts und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von weissen feinen Nadeln. Das Product wird nach einigen Stunden zur Entfernung der Mutterlauge auf porösen Thon gebracht und nach dem Austrocknen aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Ausbeute an rohem Barytsalz betrug durchschnittlich 36 pCt. des angewandten Schleimsäurelactons. Durch Verarbeitung sämmtlicher Mutterlaugen, insbesondere auch derjenigen, welche durch Auskochen der Thonteller gewonnen wird, erhält man noch weitere 9 pCt.

Hat man statt der reinen Schleimsäure das käufliche Präparat benutzt, so resultirt das Barytsalz beim Verdampfen als braun gefärbter Syrup, welcher erst durch Einimpfen von Krystallen zum Erstarren gebracht werden kann.

Reduction des Schleimsäurediäthyläthers.

20 g des reinen Aethers wurden in 800 g Wasser gelöst und die auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit mit $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam unter häufigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Auch hierbei entsteht zuerst eine Aldehydsäure, welche Fehling's Lösung reducirt. Wenn 400 g Amalgam verbraucht waren, wurde die Reduction in schwach alkalischer Lösung fortgesetzt, bis eine Probe Kupfersalz kaum mehr reducirte. Nun wurde die genau neutralisirte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, dann soviel Schwefelsäure zugegeben, dass die organischen Säuren in Freiheit gesetzt waren, und die Mischung in die achtfache Menge heissen Alkohols eingegossen. Nachdem aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat der Alkohol durch Wegdampfen entfernt war, wurde dasselbe mit überschüssigem Barythydrat gekocht, um unzersetzten Schleimsäureäther zu zerstören. Durch diese Operation wird die Schwefelsäure und der allergrösste Theil der Schleimsäure als Barytsalz entfernt. Um den Rest der letzteren auszufällen, wurde das Filtrat erst durch Schwefelsäure vom Baryt befreit und dann mit Bleicarbonat gekocht. Versetzt man nun die Mutterlauge in der Wärme mit einer Lösung von zweibasisch essigsaurem Blei und zerlegt den abfiltrirten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so hinterlässt das Filtrat einen noch immer gefärbten Syrup, welcher neben anderen Producten die gesuchte einbasische Säure enthält.

Zur Isolirung wurde dieselbe in das Phenylhydrazid verwandelt. Dasselbe scheidet sich krystallinisch ab, wenn man die ziemlich concentrirte wässrige Lösung mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann die Lösung in der

Kälte stehen lässt. Das Präparat wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und zeigte dieselben Eigenschaften, wie das aus der reinen i. Galactonsäure erhaltene und später ausführlich beschriebene Product.

0.2092 g gaben bei 18° und 745 mm Druck 17.6 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_8$
N	9.52	9.79 pCt.

Die Ausbeute an reinem Hydrazid betrug nur 2 pCt. des angewandten Schleimsäureäthers.

In der Mutterlauge, welche beim Ausfällen der organischen Säuren mit basisch essigsaurem Blei bleibt, ist eine kleine Menge Dulcit enthalten; um denselben zu isoliren, wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat zum Syrup verdampft und mit wenig Methylalkohol vermischt. Nach einiger Zeit fielen Krystalle aus, welche aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des Dulcits zeigten. Die Menge desselben war aber sehr gering.

i. Galactonsäure.

Wird das reine Barytsalz in wässriger Lösung genau mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat verdampft, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher nach dem Erkalten zur harten Krystallmasse erstarrt.

Dieses Product, ein Gemisch von Säure und Lacton, ist inactiv, wenn man von ganz reiner Schleimsäure ausgegangen ist, enthält dagegen als Beimengung optisch active Substanzen, wenn man die rohe Schleimsäure verwandt hat.

Um das Galactonsäurelacton zu isoliren, löst man das Präparat in sehr wenig warmem Wasser (etwa $^1/_3$ seines Gewichts). In der Kälte beginnt nach einigen Stunden die Krystallisation; nach mehreren Tagen wird die Masse auf der Pumpe möglichst stark abgesaugt und zuerst mit Alkohol, später mit Aceton gewaschen. Dieses Product ist inactiv, reagirt aber noch schwach sauer. Zur völligen Reinigung wurde es in viel reinem Aceton durch längeres Kochen am Rückflusskühler gelöst und die filtrirte Flüssigkeit etwa auf $^1/_3$ ihres Volumens bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich das Lacton zum grösseren Theil in feinen Prismen ab, welche zu kugeligen oder warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind. Zur Analyse wurde dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2528 g gaben 0.3729 g Kohlensäure und 0.1313 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}O_6$
C	40.23	40.45 pCt.
H	5.77	5.62 »

Das Lacton schmilzt nicht ganz constant zwischen 122 und 125° ohne Zersetzung. Es reagirt völlig neutral und zeigt in 10procentiger

wässriger Lösung keine wahrnehmbare Drehung. In Wasser löst es sich sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer und in reinem Aceton oder Essigäther recht schwer.

Durch Salpetersäure wird es sehr leicht in Schleimsäure verwandelt.

0.5 g mit 2 ccm Säure vom specifischen Gewicht 1.15 auf dem Wasserbade verdampft lieferten 0.35 g reine Schleimsäure, mithin 59 pCt. der Theorie.

Charakteristisch für die Säure sind das Baryum-, Calcium- und Cadmiumsalz, sowie das Phenylhydrazid.

Das früher erwähnte Baryumsalz, welches für die Isolirung der Säure benutzt wurde, lässt sich auch aus dem Lacton durch Kochen mit kohlensaurem Baryt bereiten. Aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung krystallisirt es in der Kälte in sehr feinen biegsamen Nadeln, welche vielfach zu kugelförmigen Aggregaten verwachsen sind. Die Analysen des bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparats stimmen am besten auf die Formel

$$(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2^1/_2H_2O.$$

I. 0.2113 g gaben 0.1936 g Kohlensäure und 0.0941 g Wasser.
II. 0.1943 g gaben 0.1779 g Kohlensäure und 0.0831 g Wasser.
III. 0.3938 g gaben 0.1622 g Baryumsulfat.
IV. 0.1705 g gaben 0.0691 g Baryumsulfat.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2^1/_2H_2O$
C	24.99	24.97	—	—	25.17 pCt.
H	4.95	4.75	—	—	4.72 »
Ba	—	—	24.23	23.83	23.95 »

Die directe Bestimmung des Krystallwassers ist leider nicht möglich; denn das Salz verliert bei 140° noch nicht an Gewicht und bei höherer Temperatur färbt es sich unter beginnender Zersetzung gelb.

Das Kalksalz entsteht unter denselben Bedingungen wie die Baryumverbindung und fällt aus der concentrirten Lösung langsam als farbloses Pulver aus, welches unter dem Mikroskop als kurze Prismen erscheint. Das krystallisirte Präparat ist dann in heissem Wasser recht schwer löslich. Zur völligen Auflösung verlangt es 40—45 Theile kochenden Wassers, und die Flüssigkeit muss wieder stark abgedampft werden, bevor in der Kälte die Krystallisation eintritt. Dieselbe Erscheinung beobachtet man öfters bei racemischen Salzen. An der Luft getrocknet, verliert die Verbindung bei 100° nur wenig an Gewicht, enthält aber dann noch Krystallwasser. Die Analysen stimmen auch hier am besten auf die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2^1/_2H_2O$.

I. 0.2189 g gaben 0.2435 g Kohlensäure und 0.1128 g Wasser.
II. 0.2207 g gaben 0.0615 g Calciumsulfat.
III. 0.1304 g gaben 0.0369 g Calciumsulft.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2^1/_2H_2O$
C	30.34	—	—	30.32 pCt.
H	5.73	—	—	5.68 »
Ca	—	8.20	8.32	8.42 »

Die directe Bestimmung des Krystallwassers ist hier ebensowenig möglich, wie bei der Baryumverbindung.

Durch die geringe Löslichkeit in heissem Wasser unterscheidet sich das inactive Salz von den activen Verbindungen, welche schon von der doppelten Menge heissem Wasser leicht aufgenommen werden. Diese Beobachtung ist bei der später beschriebenen Spaltung der i. Galactonsäure in die optischen Componenten verwerthet worden.

Das Cadmiumsalz wird am besten durch Kochen des Lactons in wässriger Lösung mit reinem Cadmiumhydroxyd dargestellt. Verwendet man zu viel Base, so entsteht ein unlösliches basisches Salz; aber dasselbe kann leicht durch Einleiten von Kohlensäure wieder in die neutrale Verbindung übergeführt werden. Verdampft man die wässrige Lösung bis zur beginnenden Krystallisation, so scheidet sich in der Kälte das Salz zum grössten Theil in meist kugelförmig verwachsenen Nadeln ab.

0.1759 g des bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes gaben 0.0704 g Cadmiumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$
Cd	21.55	21.54 pCt.

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen schwer löslich.

Phenylhydrazid. Erhitzt man das Lacton in 20procentiger wässriger Lösung mit der gleichen Menge Phenylhydrazin eine Stunde auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Erkalten das Hydrazid krystallinisch ab. Dasselbe wird aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und bildet dann farblose, meist sternförmig verwachsene Nadeln.

0.2271 g gaben 0.4200 g Kohlensäure und 0.1361 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_6$
C	50.44	50.34 pCt.
H	6.66	6.29 »

Die Verbindung ist dem Phenylhydrazid der d. Galactonsäure[1]) sehr ähnlich. Sie schmilzt beim raschen Erhitzen nicht ganz constant gegen 205° unter Zersetzung.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2731.

i. Galactose.

Handelt es sich um die Darstellung des reinen krystallisirten Zuckers, so muss man das völlig inactive Lacton verwenden. Dasselbe wird auf die bekannte Art in 10procentiger kalter wässriger Lösung mit Natriumamalgam unter fortwährendem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure reducirt. Man unterbricht die Operation, wenn die 9fache Menge Amalgam[1]) verbraucht ist. Die vom Quecksilber getrennte und filtrirte Lösung wird dann mit Natronlauge übersättigt, um alles unveränderte Lacton in Säure zu verwandeln, und nach 1/4-stündigem Stehen mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Zu der heissen Lösung fügt man nun langsam soviel heissen absoluten Alkohol, bis das Gemisch 85 pCt. desselben enthält und filtrirt nach dem Erkalten.

Die Natronsalze, welche noch Zucker enthalten, müssen wieder in wenig heissem Wasser gelöst und in der gleichen Weise durch Alkohol gefällt werden. Nöthigenfalls wiederholt man diese Operation zum dritten Mal. Die vereinigten alkoholischen Filtrate hinterlassen beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher den Zucker, verunreinigt durch Natronsalze, enthält.

Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich die i. Galactose in feinen Krystallen ab. Um dieselben vom Syrup zu trennen, wird das Gemisch mit Methylalkohol verrieben, filtrirt und mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen. Das Product enthält noch Asche. Es wird durch längeres Kochen in viel absolutem Alkohol gelöst, wobei ein Theil der unorganischen Beimengungen zurückbleibt. Verdampft man das Filtrat bis zur beginnenden Trübung, so fällt beim Abkühlen ein flockiger Niederschlag, welcher abermals ziemlich viel Natrium enthält. Derselbe wird nach einigen Stunden abfiltrirt und das Filtrat in's Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Im Laufe von einigen Tagen scheidet sich dann der Zucker in harten, farblosen Krystallkrusten ab, welche nur noch Spuren von unorganischer Materie enthalten. Das Präparat wurde filtrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und für die Analyse im Vacuum getrocknet.

0.2081 g gaben 0.3020 g Kohlensäure und 0,1256 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}O_6$
C	39.6	40.00 pCt.
H	6.70	6.67 »

[1]) Der Verlauf der Reaction ist hier wie in allen ähnlichen Fällen abhängig von der Beschaffenheit des Natriumamalgams. Dasselbe wird am besten in Porcellanmörsern aus möglichst reinem Quecksilber dargestellt. Dieselbe Erfahrung hat nach privater Mittheilung Herr A. von Baeyer bei anderen Reductionen gemacht. (Vgl. auch Aschan, diese Berichte XXIV, 1865.)

Die Substanz schmilzt nicht ganz constant zwischen 140 und 142°, also beträchtlich niedriger wie die active Galactose. Sie ist optisch völlig inactiv. Die Krystallform ist wenig charakteristisch.

Ob der inactive Zucker eine racemische Verbindung oder nur ein mechanisches Gemenge der beiden activen Galactosen ist, bleibt vorderhand unentschieden. Denn die Krystallform war nicht festzustellen und die Erniedrigung des Schmelzpunktes ist, wie die Untersuchung der beiden Gulonsäurelactone gezeigt hat, ebensowenig Ausschlag gebend. Für die praktische Behandlung solcher Stoffe ist das übrigens gleichgültig. Der Zucker ist nicht allein selbst inactiv, sondern liefert auch nur inactive Derivate.

Das Phenylhydrazon ist der entsprechenden Verbindung der activen Zucker sehr ähnlich. Es scheidet sich nach einiger Zeit als Krystallbrei ab, wenn man eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung des Zuckers mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Es bildet farblose glänzende Blättchen, die bei 158—160° schmelzen und sich dabei dunkel färben.

Das Phenylosazon, auf bekannte Weise dargestellt, ist wiederum dem Derivat der d. Galactose zum Verwechseln ähnlich. Einen Unterschied haben wir nur im Schmelzpunkt beobachtet. Während die d. Verbindung bei raschem Erhitzen gegen 195° unter Zersetzung schmilzt, tritt dieselbe Erscheinung bei dem inactiven Osazon erst gegen 206°, mithin 11° höher ein.

Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit dem Osazon, welches früher aus dem Oxydationsproduct des Dulcits gewonnen wurde[1]) und welches nach seiner Entstehungsweise aus dem inactiven Dulcit ebenfalls als i. Galactosazon betrachtet werden muss. Der höhere Schmelzpunkt deutet darauf hin, dass dieses Osazon eine wahre racemische Verbindung ist.

Gährung der i. Galactose. Durch Bierhefe wird der Zucker in wässriger Lösung nur partiell vergohren, wobei die d. Verbindung verschwindet.

Spaltung der i. Galactonsäure.

Dieselbe gelingt gerade so wie bei der i. Mannonsäure durch Krystallisation der Strychninsalze. Für die Bereitung der letzteren wurden 20 g des Lactons in 600 ccm 70procentigem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 50 g fein gepulvertem Strychnin ungefähr eine Stunde gekocht, bis der grösste Theil der Base ebenfalls in Lösung gegangen war. Verdampft man nun das Filtrat unter Zusatz von

[1]) E. Fischer und Tafel, diese Berichte XX, 3390.

Wasser, bis der Alkohol verjagt ist, so fällt das überflüssige Strychnin aus, und die zum dünnen Syrup eingedampfte Mutterlauge scheidet beim Erkalten sehr bald feine weisse Nadeln ab, welche zum grösseren Theil d. galactonsaures Strychnin sind. Die Masse wird nach 24 Stunden auf der Saugpumpe filtrirt, und die weiter concentrirte Mutterlauge liefert beim längeren Stehen eine zweite Krystallisation desselben Präparats. In dem nun bleibenden Syrup ist vorzugsweise die Strychninverbindung der l. Galactonsäure enthalten.

Das krystallisirte Salz wird aus heissem Aethyl- oder Methylalkohol umkrystallisirt und bildet lange farblose Nadeln, welche in warmem Wasser leicht löslich sind. Dasselbe wurde durch Barytwasser zersetzt, das ausgeschiedene Strychnin filtrirt, der Rest desselben ausgeäthert und schliesslich der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher sehr stark nach links drehte. Derselbe ist ein Gemisch von viel d. Galactonsäure resp. ihrem Lacton mit wenig l. Verbindung. Um die letztere vollständig zu entfernen, verwandelt man das Product durch Kochen der wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat in das Kalksalz. Wird das Filtrat zum dünnen Syrup eingedampft, so krystallisirt bei längerem Stehen ein Gemisch von d. galactonsaurem und l. galactonsaurem Kalk, welches filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird.

Die beiden Salze können nun wegen ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in heissem Wasser leicht getrennt werden. Kocht man nämlich das Gemisch mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser, so bleibt das inactive Salz zum grössten Theil zurück, während die d. Verbindung völlig in Lösung geht und aus dem Filtrat beim längeren Stehen allein auskrystallisirt.

Das letztere besass alle Eigenschaften des d. galactonsauren Kalks. Im lufttrockenen Zustande verlor es beim Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtsconstanz 14.5 pCt. Wasser, während eine Controlprobe mit reinem d. galactonsaurem Kalk 15.1 pCt. gab. Entscheidend ist die optische Probe. Erwärmt man das Salz mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Salzsäure, so verwandelt sich die in Freiheit gesetzte d. Galactonsäure zum grössten Theil in das stark nach links drehende Lacton. Ein solcher Versuch ist von Schnelle und Tollens[1]) beschrieben. Wir haben denselben vergleichsweise mit dem durch die Strychninspaltung erhaltenen Präparat und einem zweiten, aus gewöhnlicher Galactose bereiteten Product angestellt.

Je 0.5 g der beiden Salze wurde in 5 ccm Salzsäure von 1.82 pCt. gelöst und die Flüssigkeit eine halbe Stunde im geschlossenen Rohr im

[1]) Diese Berichte XXIII, 2991.

Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten drehte die Lösung des durch Strychninspaltung gewonnenen Salzes im 1 dm-Rohr 5.0° und die Controlprobe 4.9° nach links. Die Uebereinstimmung ist so vollkommen, wie man es nicht besser bei derartigen Versuchen erwarten kann. Wir zweifeln deshalb nicht daran, dass auf dem angegebenen Wege aus dem inactiven Lacton reine d. Galactonsäure erhalten wird. Zum Ueberfluss haben wir noch das Phenylhydrazid der Säure dargestellt und mit der bekannten Verbindung identificirt.

In ähnlicher Weise wurde die l. Galactonsäure isolirt. Sie befindet sich in den Mutterlaugen, welche nach dem Auskrystallisiren des d. galactonsauren Strychnins bleiben. Nachdem in der oben beschriebenen Weise das Strychnin durch Barythydrat und der Baryt durch Schwefelsäure entfernt ist, wird die Lösung zunächst mit Thierkohle entfärbt und dann durch Kochen mit Calciumcarbonat neutralisirt. Das zum Syrup verdampfte Filtrat scheidet in der Kälte eine Krystallmasse ab, welche jetzt ein Gemenge von l. galactonsaurem und i. galactonsaurem Kalk ist. Beim Auskochen mit der doppelten Menge Wasser bleibt wieder das letztere zum grössten Theil zurück und aus dem Filtrat scheidet sich beim längeren Stehen die l. Verbindung in hübsch ausgebildeten fünfseitigen Tafeln ab. Dieselben werden durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das Salz ist der d. Verbindung in Krystallform und Löslichkeit ausserordentlich ähnlich. An der Luft getrocknet verlor es beim Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtsconstanz 15.00 pCt. Wasser, während für die d. Verbindung 15.1 pCt. gefunden wurden. Für die optische Probe wurden 0.2000 g des getrockneten Salzes in 4 ccm Salzsäure von 0.91 pCt. gelöst, im geschlossenen Rohr eine halbe Stunde im Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten im 1 dm Rohr geprüft. Die Ablenkung betrug 2.71° nach rechts.

Die starke Rechtsdrehung wird offenbar durch die Bildung von l. Galactonsäurelacton veranlasst. Der Werth ist noch etwas grösser als die Linksdrehung, welche bei dem gleichen Versuch mit d. galactonsaurem Kalk beobachtet wurde.

Unser Material reichte leider nicht aus, um die reine krystallisirte Säure oder ihr Lacton, welche bekanntlich auch in der d. Reihe ziemlich schwer zu gewinnen sind, darzustellen. Da aber das Kalksalz alle Eigenschaften einer reinen Verbindung besass, so halten wir die Aufgabe, aus der inactiven Galactonsäure durch Spaltung die beiden optischen Componenten in reinem Zustand zu gewinnen, für gelöst. Zur weiteren Charakterisirung der l. Galactonsäure haben wir noch das Cadmiumsalz und das Phenylhydrazid bereitet. Sie sind wiederum den Verbindungen der d. Reihe zum Verwechseln ähnlich.

l. Galactose.

Dieselbe wird am bequemsten durch Gährung des inactiven Zuckers gewonnen. Man kann für ihre Bereitung direct das rohe i. Galactonsäurelacton verwenden, welches aus dem Barytsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Abdampfen erhalten wird. Dieses Product wird in derselben Weise, wie zuvor bei der i. Galactose beschrieben ist, reducirt und der Zucker von den Natronsalzen durch Alkohol getrennt. Der beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zurückbleibende Syrup wird dann in zehn Theilen Wasser gelöst und mit frischer, gewaschener, gut wirkender Bierhefe versetzt. Bleibt die Mischung im Brutkasten bei 30° stehen, so beginnt nach 1 bis 2 Stunden die Entwicklung von Kohlensäure. Nach 5—6 Tagen ist in der Regel die Gährung beendet. Die Lösung wird nun filtrirt, zur völligen Reinigung mit etwas Thierkohle gekocht, abermals filtrirt und zum Syrup eingedampft. Der letztere scheidet im Laufe von 12—15 Stunden den grössten Theil der l. Galactose in kleinen Krystallen ab. Das Product wird durch Absaugen von dem braunen Syrup getrennt, sorgfältig mit Methylalkohol gewaschen und in verdünnter wässriger Lösung bis zur Entfärbung mit reiner Thierkohle behandelt. Beim Verdampfen der Lösung bleibt jetzt ein farbloser Syrup, welcher sehr bald krystallinisch erstarrt.

Um den mit Methylalkohol verriebenen und filtrirten Zucker aschenfrei zu erhalten, löst man ihn durch längeres Kochen in viel absolutem Alkohol. Wird diese Lösung bis zur beginnenden Trübung eingedampft und dann abgekühlt, so scheidet sich ein Theil der unorganischen Beimengungen als flockiger Niederschlag aus und aus dem Filtrat krystallisirt bei längerem Stehen der Zucker in farblosen harten Krusten. Um die letzten Spuren von Asche zu entfernen, muss die Krystallisation aus Alkohol mehrmals wiederholt werden. Das reinste Präparat zeigte beim Erhitzen dasselbe Verhalten wie die mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirte d. Galactose. Wir fanden in beiden Fällen den Schmelzpunkt bei 162—63° (uncorr.)

Ueber den Schmelzpunkt der d. Galactose sind die Angaben sehr verschieden. Die höchste Zahl — 168° — fand von Lippmann[1]). Wir wollen die Richtigkeit derselben nicht bestreiten; aber es scheint schwierig zu sein, den Zucker in dieser Reinheit zu gewinnen. Unser Vorrath an l. Galactose war dafür zu gering.

Für ein aus Alkohol umkrystallisirtes und bei 100° getrocknetes Product wurde die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ gefunden.

0.2046 g gaben 0.2993 Kohlensäure und 0.1297 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}O_6$
C	39.90	40.00 pCt.
H	7.04	6.67 »

[1]) Diese Berichte XVIII, 3335.

In optischer Beziehung verhält sich die l. Galactose der d. Verbindung sehr ähnlich. Sie zeigt wie jene starke Birotation, dreht aber selbstverständlich nach links. Die quantitativen Bestimmungen haben allerdings keine völlige Uebereinstimmung ergeben. Für d. Galactose wird die specifische Drehung bei frisch bereiteten 10procentigen Lösungen auf + 130 bis 140°, und als Endwerth + 81.5° angegeben. Wir fanden bei einer 10procentigen Lösung 8 Minuten nach der Auflösung $[\alpha]_D = -120°$ und als Endwerth — 73.6°. Ein zweites, nochmals umkrystallisirtes Präparat gab als Endwerth — 74.7°. Da wir im Ganzen nur 5 g Zucker besassen, so war es nicht möglich, denselben durch wiederholte Krystallisation aus Wasser oder Alkohol soweit zu reinigen, dass die optischen Beobachtungen als fehlerlos anzusehen wären. Wir können deshalb obige Zahlen nur als Annäherungswerthe betrachten; jedenfalls genügen dieselben, um die Verbindung als optischen Antipoden der gewöhnlichen Galactose zu kennzeichnen, und mit Rücksicht auf so viele andere Fälle optischer Isomerie zweifeln wir nicht daran, dass die ganz reine l. Galactose sowohl im Schmelzpunkt wie im Drehungsvermögen mit der d. Verbindung völlige Uebereinstimmung zeigen wird.

Für die leicht zu reinigenden Hydrazinverbindungen haben wir dies bereits feststellen können.

Das Phenylhydrazon, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, schmilzt wie die d. Verbindung bei 158—160° und dreht in wässriger Lösung ebenso stark nach rechts wie jene nach links[1]). Ebenso sind die Phenylosazone der d. und l. Galactose in Aussehen und Löslichkeit nicht zu unterscheiden und schmelzen unter gleichen Bedingungen beim raschen Erhitzen gleichzeitig zwischen 192 und 195° (uncorr.) unter Gasentwicklung. Dieselben können auch auf optischem Wege nicht unterschieden werden, weil sie in der verdünnten Lösung, welche man wegen der Färbung für den Versuch benutzen muss, keine wahrnehmbare Ablenkung hervorrufen.

Verwandlung der l. Galactose in Schleimsäure.

Verdampft man eine Lösung des Zuckers in der 12fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 auf dem Wasserbade, so scheidet sich sehr bald Schleimsäure ab, welche durch die geringe Löslichkeit und den Schmelzpunkt identificirt wurde. Die Ausbeute derselben betrug 50 pCt. des Zuckers, obschon von letzterem nur 0.4 g für den Versuch verwandt wurden. Bei Anwendung von grösseren Mengen dürfte dieselbe wohl auf den gleichen Werth (75 pCt.) steigen, welchen Rischbiet und Tollens[2]) für d. Galactose gefunden haben.

---

[1]) Ueber das Drehungsvermögen und die Löslichkeit des d. Galactosephenylhydrazons werden später nähere Angaben gemacht werden.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 232, 187.

Bisher hat man bei der Untersuchung complicirterer Kohlenhydrate die Bildung von Schleimsäure als Reaction zum Nachweis der gewöhnlichen Galactose benutzt. Durch die vorliegende Beobachtung verliert die Probe an Sicherheit; denn es ist wohl möglich, dass auch die l. Galactose in Form complicirterer Anhydride im Pflanzenreich vorkommt. Zum sicheren Nachweis der gewöhnlichen Galactose wird es mithin nötbig sein, den Zucker selbst oder das leicht zu isolirende Phenylhydrazon optisch zu prüfen. Für die Unterscheidung der beiden Zucker kann aber ausserdem die Gährprobe benutzt werden.

Verwandlung der l. Galactose in Dulcit.

Die Reduction des Zuckers durch Natriumamalgam geht in 10procentiger wässriger Lösung bei Zimmertemperatur rasch von statten, wenn man die Wirkung des Amalgams durch fortwährendes Schütteln unterstützt. Es ist vortheilhaft, die Reaction anfangs in schwach schwefelsaurer, zum Schluss in schwach alkalischer Lösung verlaufen zu lassen. Sie ist beendet, wenn die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr verändert. Man erreicht diesen Punkt leicht im Laufe von 2—3 Stunden. Zur Isolirung des Dulcits wird die filtrirte und mit Schwefelsäure genau neutralisirte heisse Lösung mit so viel warmem Alkohol versetzt, dass das Gemisch 80procentig ist. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung beginnt schon in der Wärme die Krystallisation des Dulcits.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt besass das Präparat alle Eigenschaften der natürlichen Verbindung. Trotzdem für den Versuch nur 1.5 g Zucker verwandt wurden, betrug die Ausbeute mehr als 50 pCt. der Theorie.

182. G. Walter: Ueber die Oxydation des Benzoyltetrahydrochinaldins und über einige Nitroderivate desselben.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. März.)

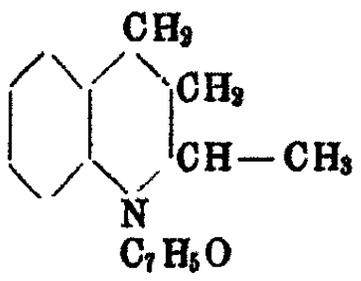
Die Oxydation von Chinolin und Chinolinabkömmlingen mittelst Kaliumpermanganats in wässeriger, saurer oder alkalischer Flüssigkeit führt bald zur Sprengung des Pyridin-, bald des Benzolkerns. Eine vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse der bezüglichen, von den verschiedensten Forschern ausgeführten Oxydationen führte M. v. Miller [1]) zu der Ansicht, dass der ursprünglich dem Benzol-

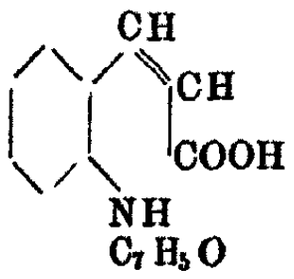
[1]) Diese Berichte XXIV, 1900.

kern an Festigkeit überlegene Pyridinkern dann geschwächt und deshalb bei der Oxydation gespalten werde, wenn der Pyridinstickstoff fünfwerthig geworden, wie in den Alkyladditionsproducten [1]), oder »wo nach der Anschauungsweise von v. Baeyer und Bamberger das Gleichgewicht der sogenannten »centralen« oder »potentiellen« Valenzen des Pyridinkerns gestört ist, wie im Acetyl- und Benzoyltetrahydrochinolin und dem Carbostyril, (letzteres) als Lactamform gedacht.«

Uebereinstimmend in fast allen den zahlreichen Fällen, wo Pyridinspaltung beobachtet wurde, entstanden als Oxydationsproducte substituirte *o*-Amidobenzoësäuren. Als Nebenproducte traten in einem Fall Isatin [2]), in einem anderen Methylpseudochlorisatin [3]) auf; Schotten erhielt aus Benzoyltetrahydrochinolin in der Hauptmenge Benzoylisatinsäure [4]) neben Kohlensäure und Oxalsäure.

Nach diesen Erfahrungen liess sich voraussehen, dass auch bei der Oxydation des meinen Untersuchungen zu Grunde liegenden Benzoyltetrahydrochinaldins Pyridinspaltung stattfinden werde. Wirklich trat diese auch ein, jedoch in einer von den bis dahin bekannten Spaltungsarten abweichenden Weise. Denn wenn schon neben zwei stickstofffreien Säuren (Kohlensäure, Oxalsäure) sich auch eine gepaarte Anthranilsäure bildete, so verlief doch der Hauptsache nach die Oxydation unter Bildung einer gepaarten *o*-Amidophenylacrylsäure, indem die Methylgruppe, sowie der an die Kohlenstoffatome addirte Wasserstoff der benzoylirten Hydrobase wegoxydirt und unter Oeffnung des Pyridinringes an der α-Stelle das hier stehende Kohlenstoffatom carboxylirt wurde.





[1]) Vergl. Claus und Glyckherr, diese Berichte XVI, 1285.

[2]) aus Carbostyril; nach Friedländer und Ostermaier, diese Berichte XIV, 1920 und XV, 332.

[3]) aus *m*-Chlorchinolinmethylchlorid, nach Zieger, vergl. v. Miller, diese Berichte l. c.

Auch Schotten und Schlömann scheinen bei der Oxydation des Tetrahydrochinolinmethylurethans ein substituirtes Isatin erhalten zu haben, diese Berichte XXIV, 3699.

[4]) Diese Berichte XXIV, 773.

Benzoyltetrahydrochinaldin, $C_{10}H_{12}N - C_7H_5O$.

Zur Herstellung des als Versuchsmaterial benutzten Benzoyltetrahydrochinaldins wurde zunächst das von Doebner und v. Miller[1]) zuerst erhaltene Tetrahydrochinaldin nach einem etwas abgeänderten Verfahren dargestellt. 50 g Chinaldin wurden mit 200 g Zinn und nicht allzu concentrirter Salzsäure bis zur Lösung sämmtlichen Zinns erhitzt, sodann wurde mit Wasser verdünnt, mit roher Natronlauge übersättigt und die Hydrobase mit reichlichen Mengen Aethers direct ausgeschüttelt. Die Base hinterblieb beim Abziehen des Aethers (bis zu 90 pCt. des angewandten Chinaldins) und wurde nun in der bekannten Weise in die Benzoylverbindung durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid übergeführt. Sie scheidet sich als körnige oder krystallisirte Masse ab, wird mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Säure ausgewaschen, in Alkohol aufgenommen und mit Thierkohle entfärbt. Sie krystallisirt in grossen, farblosen, wohlausgebildeten vierseitigen Prismen oder in feinen Nadeln, schmilzt bei 118°, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, auch in heisser Salzsäure[2]). Bei längerem Kochen mit dieser wird Benzoësäure abgespalten.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO$	Gefunden I	II	III	
C	81.27	80.37	80.77	—	pCt.
H	6.77	6.90	7.02	—	»
N	5.58	—	—	5.83	»
O	6.38	—	—	—	»
	100.00.				

Oxydation von Benzoyltetrahydrochinaldin.

Die Oxydation des Körpers wurde mit Kaliumpermanganat in wässeriger, alkalischer Flüssigkeit in der Siedehitze ausgeführt. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein möglichst kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure übersäuert. Unter lebhafter Kohlensäureentwickelung schied sich eine gelb bis braun gefärbte, klebrige Masse aus, die sich nach einigen Stunden zu Boden setzte. Rascher erfolgte ihre Abscheidung beim Erwärmen und unter Umrühren. Aus der überstehenden, geklärten Flüssigkeit wurde in nicht unbeträchtlicher Menge Oxalsäure gewonnen und durch ihre charakteristischen Reactionen identificirt. Benzoësäure wurde den ausgefällten Oxydationsproducten durch heisses Wasser entzogen und durch Schmelzpunkt und Aethylester erkannt.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2467.

[2]) Ueber die Einwirkung von Salpetersäure siehe später.

Im Interesse der Steigerung der Ausbeute an stickstoffhaltigen Oxydationsproducten erwies es sich als vortheilhaft, jeweils nur 6 bis 10 g zur Oxydation zu verwenden. Eine in der Kälte (Lufttemperatur) ausgeführte Oxydation führte lediglich zur Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure.

Das den Oxydationsvorgang aufklärende Oxydationsproduct, die gelbbraun gefärbte, schmierige Masse, besteht neben färbenden Substanzen aus zwei stickstoffhaltigen Säuren, aus Benzoyl-*o*-amidophenylacrylsäure und Benzoylanthranilsäure, deren Trennung am besten durch Darstellung ihrer in Wasser verschieden löslichen Magnesium- oder Barytsalze geschieht.

Benzoyl-*o*-amidophenylacrylsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH-COOH\\NH\,.\,C_7H_5O.\end{matrix}$$

Nach wiederholtem Auslaugen des Säuregemisches mit heissem Wasser wird dasselbe mit gebrannter Magnesia (oder Baryumcarbonat) kurze Zeit in Wasser gekocht, heiss filtrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Magnesiumsalz der substituirten Acrylsäure geht in Lösung; dieselbe wird mit Thierkohle digerirt und die Säure gefällt. In nicht ganz reinem Zustand fällt sie häufig wieder ölig aus. Alsdann empfiehlt es sich, sie kurze Zeit mit nicht zu starker Salzsäure zu kochen, wobei sie sich plötzlich in ein dunkel-ziegelrothes Pulver verwandelt, und aus Alkohol umzukrystallisiren. Gefällt bildet sie farblose oder schwach rosa gefärbte, häufig zu moosartigen Gebilden zusammengelagerte Nädelchen, aus Alkohol gewonnen derbere, bei 191—193° schmelzende Nadeln. Beim Erwärmen entwickeln sie einen schwach chinolinartigen Geruch. In Wasser, auch in heissem, ist sie schwerer löslich, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, ebenso in Eisessig, aus dem sie durch Wasser in Form feiner Nadeln wieder verdrängt wird. Wird sie mit Barytwasser oder Natronlauge gekocht, so tritt Indolgeruch auf. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte sehr langsam reducirt.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$	Gefunden I	II	III	IV	V [1]	
C	71.91	71.06	71.29	71.64	—	—	pCt.
H	4.87	5.35	4.95	5.05	—	—	»
N	5.24	—	—	—	5.31	5.22	»
O	17.98	—	—	—	—	—	»
	100.00.						

[1]) Im Baryumsalz durch Verbrennen bestimmt und auf die freie Säure umgerechnet.

Das Kalisalz bildet in Wasser leicht lösliche, äussert feine, lange Nadeln, das Baryumsalz besonders in heissem Wasser lösliche Nadeln. Beim Erhitzen auf 220—240° bräunt und zersetzt sich Letzteres allmählich.

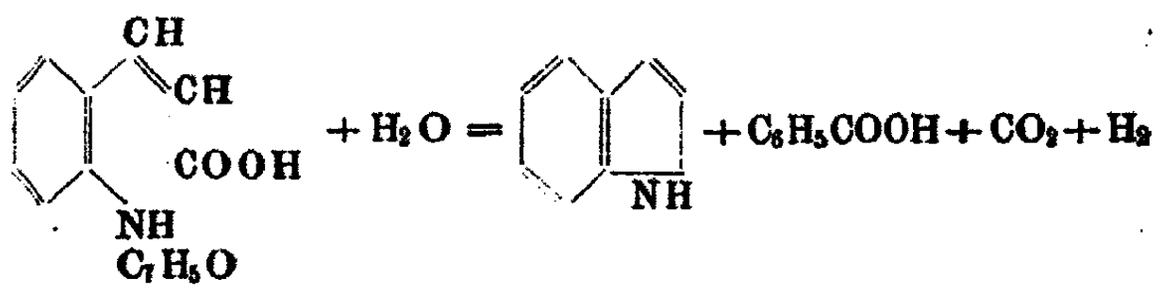
	Berechnet für $(C_{18}H_{19}NO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	20.62	19.84 pCt.

Die Constitution der Säure ergiebt sich unter Anlehnung an den analytischen Befund aus ihren Spaltungsproducten und ihrer leichten Additionsfähigkeit für zwei Atome Halogen.

Die reine Säure wurde einige Stunden mit rauchender Salzsäure auf 160—180° erhitzt, das Product mit Aether ausgeschüttelt und nach dessen Verdunsten der Rückstand mit Sodalösung behandelt. Aus der entätherten Sodalösung fällte Salzsäure die durch Schmelzpunkt, Ester etc. leicht erkennbare Benzoësäure; die ätherische Flüssigkeit hinterliess beim Abdunsten ein röthliches, im Exsiccator zu weissen, schimmernden Krystallblättchen erstarrendes Oel, das schon durch den penetranten Fäcalgeruch sich als Indol anzeigte. Es schmolz bei 51—52°. Eisenchlorid bewirkte einen schmutzig grünen, Chromoxyd einen braunvioletten, in Salzsäure mit grüner Farbe löslichen Niederschlag; mit salpetriger Säure färbte es sich roth und mit Pikrinsäure bildete es das orangerothe, aus langen Nadeln bestehende Pikrat.

	Berechnet für $C_8H_7N-C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
C_{14}	48.55	48.68 pCt.
H_{10}	2.89	3.42 »
N_4	16.19	— »
O_7	32.37	— »
	100.00.	

Die Säure zerfällt nicht glatt in Indol, Kohlensäure und Benzoësäure, weil nach der folgenden Gleichung auch Wasserstoff verfügbar wird:



Nebenher entstehen bei der Spaltung kohlige und harzige, zur genaueren Untersuchung wenig verlockende Producte.

Die Ausbeute an Indol war sehr verschieden, im allgemeinen aber recht bescheiden (bis zu 10 pCt. der angewandten Säure).

Ein ganz analoges Spaltungsresultat ergab die während kurzer Zeit bei 200—210° ausgeführte Schmelzung mit Kali. Die Abspaltung von Kohlensäure wurde beim trocknen Erhitzen der Säure auf 200—205° beobachtet; der Versuch wurde in einem Fractionirkölbchen, das mit einer Barytwasser enthaltenden Vorlage verbunden war, unter Durchleiten von Wasserstoff ausgeführt. Der Kölbchenrückstand gab Pyrrolreactionen, nämlich die Fichtenspahnreaction, mit concentrirter Schwefelsäure und Isatin violette und unter Beihülfe thiophenfreien Benzols kirschrothe Färbung. Vorsichtiges Schmelzen mit Kali lieferte wieder Benzoësäure und Indol.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kossel wurde auch die Spaltung der Säure durch den thierischen Organismus versucht und zu dem Zweck 1,5 g an einen mittelgrossen Hund verfüttert. Indessen war im Harn keine Vermehrung an Indoxyl nachweisbar, also eine Spaltung der Säure unter Indolbildung nicht zu erkennen. Dagegen hatte sich eine kräftige physiologische Wirkung eingestellt, indem bei sonstigem anscheinendem Wohlbefinden Lähmung der hinteren Extremitäten des Hundes eintrat. Nach 24 Stunden war er wieder vollkommen munter.

Benzoyl-*o*-amidophenyl-*αβ*-dibrompropionsäure,

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CHBr-CHBr-COOH\\NH\,.\,C_7H_5O.\end{matrix}$$

Stellt man die Säure auf einem Uhrglas neben ein mit Brom beschicktes Schälchen im Exsiccator ins volle Tageslicht, so absorbirt sie begierig die sich entwickelnden Bromdämpfe. Verjagt man das adhärirende, überschüssige Brom durch Erhitzen bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, so findet man die Säure durch die Aufnahme zweier Bromatome in einen violetten, krystallinischen Körper verwandelt. Die neue Säure zersetzt Sodalösung nur langsam beim Erwärmen, sie löst sich in Chloroform und Eisessig mit prachtvoll violetter, aber unbeständiger Farbe, leicht auch in Aether mit gelber Färbung. Es gelang nicht, sie umzukrysallisiren.

Ber. für $C_{16}H_{13}NO_3Br_2$		Gefunden
Br	37.47	37.41 pCt.

Die Säure schmilzt nicht, giebt aber bei 210—220° Kohlensäure und Benzoësäure ab. Ihre Zerlegung durch Salzsäure bei 220° weist nur auf die Abspaltung von Benzoësäure:

Ber. für $C_9H_9NO_3Br_2$		Gefunden
Br	49.54	49.77 pCt.

Benzoylanthranilsäure,

$$C_6H_4{<}^{COOH}_{NH\,.\,C_7H_5O}.$$

Das Magnesiumsalz dieser in geringerer Menge auftretenden Säure bleibt bei der Trennung von der substituirten Acrylsäure in dem Magnesiabrei als schwerlöslich[1]) zurück.

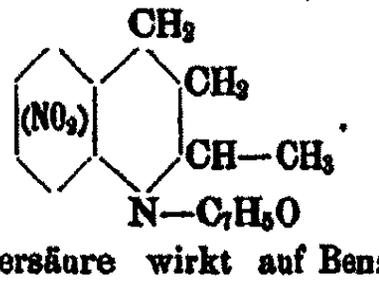
Man zerlegt mit verdünnter Salzsäure, löst die ausgeschiedene Säure in Ammoniak, entfärbt mit Thierkohle und fällt sie wieder aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen, langen Nadeln, deren Schmelzpunkt ich übereinstimmend mit Doebner und v. Miller[2]) bei 177° fand, während ihn Friedländer und Wleugel[3]) zu 180—181°, Brückner[4]) zu 182° angeben.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	69.71	69.06	— pCt.
H	4.56	5.05	— »
N	5.81	—	5.95 »
O	19.92	—	— »
	100.00.		

Ein Theil der Säure wurde mit rauchender Salzsäure bei 170° gespalten. Der sauren Flüssigkeit wurde durch Aether Benzoësäure entzogen, erstere mit Wasser verdünnt, abgedampft, der Rückstand in etwas Wasser aufgenommen, vorsichtig mit salpetriger Säure behandelt und gelinde im Dampfbad erwärmt. Mit Eisenchlorid entstand die charakteristische, amethystfarbene Salicylsäurereaction. Abgedampft und mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt, entstand nach Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak eine grün fluorescirende Flüssigkeit. Somit war unzweifelhaft das zweite Spaltungsproduct eine durch die salpetrige Säure in Salicylsäure übergeführte Anthranilsäure, woraus sich weiter die Constitution der ursprünglichen Säure als einer Benzoylanthranilsäure ergab. Diese dürfte selbst wohl nur als Oxydationsproduct der gepaarten *o*-Amidophenylacrylsäure aufzufassen sein.

Nitroderivate des Benzoyltetrahydrochinaldins.

1. Benzoylmononitrotetrahydrochinaldin,



Concentrirte Salpetersäure wirkt auf Benzoyltetrahydrochinaldin schon in der Kälte ein. Uebergiesst man es mit concentrirter Sal-

[1]) Brückner, Ann. Chem. Pharm. 205, 130.
[2]) Diese Berichte XIX, 1196.
[3]) Diese Berichte XVI, 2229. [4]) Ann. Chem. Pharm. 205, 130.

petersäure unter Abkühlen, lässt einige Tage in der Kälte stehen, giesst in Wasser und krystallisirt aus heissem Alkohol um, so erhält man ein bei 149° schmelzendes, in den meisten organischen Lösungsmitteln lösliches, gelbe Nadeln bildendes Mononitroderivat der Benzoylhydrobase.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_3$	Gefunden I.	II.	
C	68.92	68.65	—	pCt.
H	5.40	5.81	—	»
N	9.46	—	9.63	»
O	16.22	—	—	»
	100.00			

Mehrstündiges Erhitzen im Rohr mit rauchender Salzsäure auf 170° führte zur Spaltung. Man findet Benzoësäure abgespalten, während aus der salzsauren Flüssigkeit eine aus Alkohol in gelben Nadeln auskrystallisirende Nitrobase gewonnen wird. Setzt man der alkoholischen Lösung etwas Salzsäure zu, so scheidet sich ihr salzsaures Salz in feinen, gelben Nadeln aus. Da sich nach der Anschauungsweise von E. Bamberger[1]) vollständig hydrirte Ringsysteme in ihren Funktionen von kettenförmigen Kohlenstoffsystemen nicht unterscheiden, so muss die Nitrogruppe in den Benzolkern des Tetrahydrochinaldins eingetreten sein. Eine Ortsbestimmung wurde nicht unternommen.

2. Benzoyldinitrotetrahydrochinaldin.

Durch Erhitzen von Benzoyltetrahydrochinaldin mit concentrirter Salpetersäure auf 50—60° schmilzt dieses zu einem braunen Oel, welches beim Eingiessen in Wasser erstarrt und aus heissem Alkohol in Form tiefgelber Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 169—170° erhalten wird.

Der Analyse zufolge sind zwei Nitrogruppen ins Molekül eingetreten:

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O_5$	Gefunden I.	II.	
C	59.82	58.98	—	pCt.
H	4.40	4.63	—	»
N	12.32	—	12.18	»
O	23.46	—	—	»
	100.00			

Steigt die Temperatur höher und ist die Dauer der Einwirkung zu lang, so entstehen neben dem Dinitrokörper harzige, zum Theil in Wasser lösliche und mit Alkali sich blutroth färbende Nebenproducte.

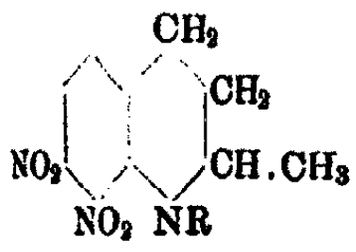
Die Spaltung im Rohr mit Salzsäure vollzieht sich nicht so glatt, wie bei der Monoverbindung. Es entstehen reichlich braunschwarze,

[1]) Diese Berichte XXIV, 1897.

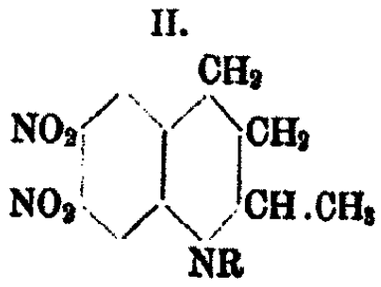
harzige Substanzen. Durch Aether zieht man gefärbte Substanzen aus, aus welchen man durch Sublimation reine Benzoësäure gewinnt. Daneben fand sich in geringer Menge eine nicht näher untersuchte Base, die durch Benzoylchlorid und Natronlauge in eine feste Verbindung übergeht und sich mit Eisenchlorid roth färbt. Entsprechend der alicyclischen Eigenschaft des Hydropyridinrings konnten also auch in diesem Falle die beiden Nitrogruppen nur in den Benzolkern des Tetrahydrochinaldins eingetreten sein.

Zur Fixirung ihrer gegenseitigen Stellung wurde der Nitrokörper durch Zinn und Salzsäure in das Diamin verwandelt. Dieses, eine feste, im reinen Zustand farblose Base, färbt sich rasch an der Luft (grün, blau, grau etc.) und verharzt. In salzsaurer oder alkoholischer Lösung färbt sie sich mit der Zeit intensiv roth. Mit Eisenchlorid entsteht sofort blutrothe Färbung. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit einigen Tropfen Benzaldehyd im Probirrohr entwichen reichlich Salzsäuredämpfe, die durch Salmiakbildung und Silberniederschlag erkannt wurden. Diese Reaction kennzeichnet die Base als ein *o*-Diamin [1]), ebenso die nachfolgende: Das salzsaure Salz wurde mit Rhodanammonium in wässriger Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand auf 120° erhitzt, zerrieben und mit alkalischer Bleilösung übergossen. Es fand keine Schwärzung durch Ausscheidung von Bleisulfid statt. [2]) Immerhin ist die Constitution des Dinitrokörpers nicht festgestellt, weil drei Isomeriefälle möglich sind:

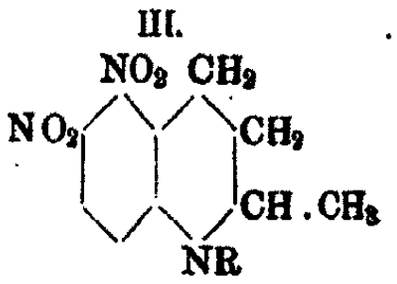
I.



II.



III.



3. *m*-Nitrobenzoyltetrahydrochinaldin.

Die Einführung einer Nitrogruppe in die Benzoylgruppe gelingt durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid auf Tetrahydrochinaldin. So wurde die *m*-Nitrobenzoylverbindung durch Schütteln der Hydrobase mit *m*-Nitrobenzoylchlorid in wässriger Natronlauge hergestellt. Sie stellt blassgelbe, glänzende, dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 114° dar und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
N 9.46	9.36 pCt.

[1]) Ladenburg, diese Berichte XI, 600.
[2]) Vergl. Lellmann, Ann. Chem. Pharm. 228, 248.

Durch die Gegenwart dieser Nitrogruppe im Benzoyl wird die Affinität der Hydrobase für Nitrogruppen nicht geschwächt, denn unter Erhöhung der Temperatur lassen sich auch jetzt ein oder zwei Nitrogruppen mit Leichtigkeit ins Molekül (Benzolkern) einführen.

4. *m*-Nitrobenzoylmononitrotetrahydrochinaldin.

Durch Behandeln des vorigen Körpers mit concentrirter Salpetersäure bei 20—50° tritt eine Nitrogruppe ein und man bekommt einen bei 163 bis 164° schmelzenden, aus feinen, spiessigen Kryställchen bestehenden Körper.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	59.82	59.98	—	pCt.
H	4.40	4.93	—	»
N	12.32	—	12.35	»
O	23.45	—	—	»
	100.00			

5. *m*-Nitrobenzoyldinitrotetrahydrochinaldin.

Wirkt die Salpetersäure bei 90—100° einige Zeit auf *m*-Nitrobenzoyltetrahydrochinaldin, so treten 2 Nitrogruppen ein:

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_4O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	52.85	—	—	pCt.
H	3.63	3.78	—	»
N	14.51	—	14.32	»
O	29.01	—	—	»
	100.00			

Das *m*-Nitrobenzoyldinitrotetrahydrochinaldin ist ein schwefelgelber, lange, feine Nadeln bildender Körper. Schmelzpunkt 184—185°. Ausser in Benzol und Chloroform löst er sich in heissem Alkohol und heisser Natronlauge, aus welcher er durch Säure nicht wieder ausgefällt wird.

Es sei mir gestattet, Hrn. Regierungsrath Dr. Schotten für das freundliche Interesse, das er an meinen Untersuchungen nahm, hier bestens zu danken.

Berlin, den 27. März 1892.

193. Vera Bogdanowska: Ueber Dibenzylketon und Dibenzylcarbinol.

(Eingegangen am 30. März.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich es unternommen, die Reduction des Dibenzylketons und wesentlich seine Ueberführung in Dibenzylcarbinol zu studiren. Meine Untersuchung hat mich dazu geführt, die Aufgabe weiter zu fassen und zugleich auf die Frage einzugehen, ob das Dibenzylketon seinem Verhalten nach mehr den Ketonen der aliphatischen Reihe oder denjenigen der aromatischen Gruppe entspreche, in denen das Carbonyl direct mit zwei Benzolkernen verbunden ist. Sowohl aus dem Verhalten gegen Reductionsmittel als auch gegen Phenol ergab sich nun, dass das Dibenzylketon sich im Allgemeinen den kohlenstoffreichen aliphatischen Ketonen ähnlicher als dem Benzophenone verhält.

Schon bei Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor verläuft die Reduction des Dibenzylketons weniger glatt wie beim Benzophenon oder dessen Homologen, und es bildet sich in grosser Menge ein phosphorhaltiges Nebenproduct, dem die Formel $(C_6H_5CH_2)_2CH.O.P(OH)_2$ beigelegt wurde. [1])

Noch auffallender aber ist der Unterschied zwischen dem Dibenzylketon und dem Benzophenon in allen den Reductionsvorgängen, die zur Bildung der entsprechenden Carbinole führen. Das Erstere wird nämlich, ähnlich den kohlenstoffreichen aliphatischen Ketonen, selbst von verdünntem alkoholischem Kali oder Natron stark angegriffen. Mit alkoholischem Kali und Zinkstaub gekocht oder mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung behandelt, liefert es statt des Carbinols ein dickes, braunes Oel, das in einer Kältemischung nicht erstarrt. Fractionirt man dasselbe, so destillirt Anfangs eine kleine Menge des unverändert gebliebenen Ketons, worauf die Temperatur rasch über 360° steigt; es hinterbleibt im Kolben eine schwarze, zähe Schmiere, deren Aeusseres jeden Versuch, etwas daraus auszukrystallisiren, entschieden ausschliesst. Es sei hier hervorgehoben, dass nach den Angaben von Zagoumenny [2]) gerade unter diesen Bedingungen die besten Ausbeuten an Benzhydrol aus Benzophenon erhalten werden und dass dieselben Mittel von anderen Chemikern zur Reduction der Ketone gebraucht wurden, in denen das Carbonyl entweder mit zwei Benzolkernen oder wenigstens mit einem direct verbunden ist.[3])

---

[1]) Graebe, diese Berichte VII, 1627.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 184, 175.

[3]) Elbs, Journ. für prakt. Chem. 35, 469, 472 und 475; Weiler, diese Berichte VII, 1184; Mann, diese Berichte XIV, 1646.

Der eigenthümliche aliphatische Charakter des Dibenzylketons offenbart sich noch dadurch, dass die Reduction dieses Körpers in saurem Medium gar nicht gehen will. Meine Versuche, es durch Schwefelsäure und Zink[1]), durch Salzsäure und Zink[2]), durch Essigsäure und Zinkstaub zu reduciren, sind alle erfolglos geblieben und habe ich das Dibenzylketon stets unverändert zurückerhalten.

Behandelt man aber das Dibenzylketon mit Reductionsmitteln entsprechend denjenigen Methoden, welche in der aliphatischen Reihe angewandt werden, um die Ketone, wie z. B.[3]) Methylbutylketon, in die secundären Alkohole zu verwandeln, so lässt sich das Dibenzylcarbinol gewinnen.

Dibenzylcarbinol, $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!>\!CH(OH)$.

Man löst Dibenzylketon in Aether, giesst diesen auf eine Lösung von Natriumbicarbonat und giebt Natrium in kleinen Stückchen zu, indem man den Kolben mit Wasser abkühlt. Die Reaction dauert 6—7 Tage und man muss einen grossen Ueberschuss von Natrium anwenden (mindestens die gleiche Gewichtsmenge auf Keton bezogen). Wichtig ist es, dass genügend Bicarbonat vorhanden ist, um das Auftreten von freiem Aetznatron zu vermeiden. Auf diese Weise beträgt die Ausbeute etwa 80 pCt. der theoretischen, die aber sehr viel geringer wird, sobald man reines Wasser an Stelle einer Bicarbonatlösung anwendet. Das Dibenzylcarbinol erhält man nach beendeter Reduction aus der ätherischen Lösung durch Abdestilliren des Aethers und Fractioniren des Rückstandes.

Das Dibenzylcarbinol ist eine farblose, durchsichtige, unbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von spec. Gewicht 1,0619 (16.5°). Es siedet constant bei 327° (uncorr.) und erstarrt in einer Kältemischung von Eis und Salz. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure vorsichtig oxydirt, liefert es das entsprechende Keton. Ferner reagirt es sehr leicht mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid. Die Reaction mit dem Ersteren verläuft sehr energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur; es entweichen reichliche Ströme von Salzsäure, und es fallen kleine, seidenartige Krystalle aus, die aber leider schon im Laufe der Reaction verschwinden. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, sie wieder zu bekommen. Das Acetylderivat kann auch durch Destillation nicht gereinigt werden, da es dabei völlig zersetzt wird.

---

[1]) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 133, 26.

[2]) Goldenberg, Ann. Chem. Pharm. 174, 332; Limpricht und Schwanert, Ann. Chem. Pharm 155, 60 und 62.

[3]) Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 219, 309.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Dibenzylcarbinol von Benzoylchlorid gar nicht angegriffen, wohl aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Das so entstandene Benzoylderivat ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether und Chloroform. Es krystallisirt sehr schwierig und fällt aus den Lösungsmitteln gewöhnlich als dickes weisses Oel aus. Am besten krystallisirt man es aus Aetheralkohol. Es bilden sich dabei lange, feine Nadeln, die sich zu Rosetten vereinigen. Aus kaltem Alkohol bei sehr langsamer Verdunstung desselben krystallisirt das Benzoylderivat gleichfalls und zwar in durchsichtigen, vierseitigen Prismen.

Das Benzoylderivat schmilzt bei 50—51° und zersetzt sich völlig bei der Destillation. Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es Benzoësäure und das Dibenzylcarbinol.

Die Analyse des Dibenzylcarbinols ergab folgende, mit der Formel $(C_6H_5CH_2)_2CH(OH)$ stimmende Zahlen:

0.2141 g lieferten 0.6697 g Kohlensäure und 0.14715 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	84.90	85.30 pCt.
H	7.65	7.63 »

Die Analyse des Benzoylderivats bestätigt die Formel:

$$(C_6H_5CH_2)_2CH\,.\,(O\,.\,C_7H_5O).$$

0.2357 g lieferten 0.72 g Kohlensäure und 0.1337 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	83.54	83.36 pCt.
H	6.33	6.30 »

Durch Jodwasserstoff und Phosphor reducirt liefert das Dibenzylcarbinol das Dibenzylmethan, dessen Ausbeute etwa 70 pCt. der theoretischen entspricht. Merkwürdiger Weise tritt auch hier dasselbe phosphorhaltige Nebenproduct auf, dessen Bildung Prof. Graebe bei der Reduction von Dibenzylketon durch dieselben Mittel beobachtet hat. Die Ausbeute an Dibenzylmethan wird stark herabgedrückt, wenn man das Dibenzylcarbinol bloss durch Jodwasserstoff ohne Phosphor reducirt; sie beträgt dann kaum 50 pCt. der berechneten und es bilden sich schmierige Condensationsproducte. Mit Jodmethyl auf 265° in einem geschlossenen Rohre während 3 Stunden erhitzt wird das Dibenzylcarbinol stark verharzt und liefert ebenfalls Dibenzylmethan und spärliche Mengen von einem bei 265° schmelzenden Kohlenwasserstoffe statt des symmetrischen Benzylphenyläthylens, $C_6H_5\,.\,CH=CH\,.\,CH_2C_6H_5$, dessen Bildung bei dieser Reaction den Angaben von Wolkoff[1]) entsprechend erwartet wurde. 18 g Dibenzylcarbinol lieferten 7 g analytisch reines Dibenzylmethan.

[1]) Journ. der russischen chemischen Gesellschaft XXI, 5. Lfrg.

Was den Kohlenwasserstoff betrifft, der sich als Nebenproduct in dieser Reaction bildet, so ergaben seine Analysen folgende Zahlen:

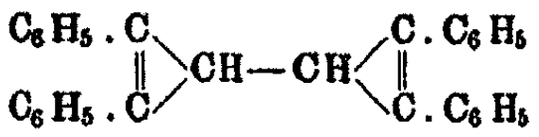
I. 0.1156 g lieferten 0.4006 g Kohlensäure und 0.0601 g Wasser.
II. 0.0955 g lieferten 0.3319 g Kohlensäure und 0.049 g Wasser.
III. 0.0529 g lieferten 0.1831 g Kohlensäure und 0.298 g Wasser.

Berechnet:

I. C	94.51	H	5.55	pCt.
II. C	94.78	H	5.70	»
III. C	94.4	H	6.26	»

Diese Zahlen entsprechen der empirischen Formel: $C_{30}H_{22}$, die 94.25 pCt. Kohlenstoff und 5.76 pCt. Wasserstoff verlangt.

Sollte man wagen, diesem Körper irgend eine Structurformel beizulegen, so würde vielleicht die folgende

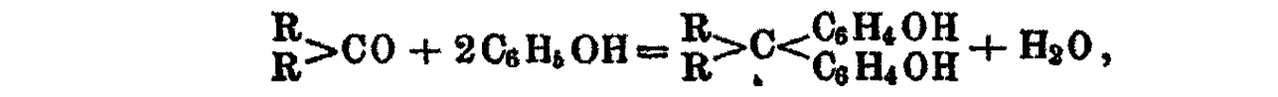


sich am besten dazu eignen.

Dieser Kohlenwasserstoff ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in siedendem Chloroform. Er krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, die, wie erwähnt, bei 268—269° schmelzen.

Condensation von Dibenzylketon mit Phenol.

Prof. A. Dianin hat gezeigt, dass die aliphatischen Ketone ähnlich den Aldehyden sich mit Phenol condensiren lassen und zwar entsprechend folgender Gleichung:



während Benzophenen unter denselben Bedingungen mit Phenol kein Condensationsproduct liefert. Er hat diese Condensation mit rauchender Salzsäure ausgeführt.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich nun, dass man das Dibenzylketon mit Phenol zu Dioxydiphenyldibenzylmethan



condensiren kann. Bei Anwendung von Salzsäure lässt sich diese Reaction nicht gut durchführen, dagegen ziemlich glatt bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte. Durch Controlversuche habe ich festgestellt, dass Benzophenon und Phenol auch bei Einwirkung von Schwefelsäure kein Condensationsproduct liefern. Zur Darstellung von Dioxydiphenyldibenzylmethan verfährt man folgendermaassen: Man schmilzt reines krystallinisches Dibenzylketon mit der doppelten berechneten Menge von Phenol, giebt dann etwas concen-

trirte Schwefelsäure zu und lässt das Ganze bei gewönlicher Temperatur ruhig stehen. Nach dem Verlaufe von 24 Stunden verdünnt man die trübe gewordene Mischung mit Wasser und entfernt das überschüssige Phenol durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei im Destillirkolben ein braunröthliches Oel hinterbleibt. Um das Condensationsproduct von dem überschüssigen Dibenzylketon zu trennen, behandelt man dieses Oel mit verdünnter wässriger Natronlauge, welche ersteres auflöst. Nun fällt man dasselbe aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure, wäscht es mit Wasser aus, trocknet und krystallisirt aus siedendem Benzol. Etwa die Hälfte des angewandten Ketons bleibt in dieser Reaction unverändert und die Zeit scheint keinen erheblichen Einfluss auf den Vorgang zu üben, da dieselbe Menge unveränderten Ketons auf beim Stehen der Mischung während 96 Stunden zurückbekommen wurde. Somit ist hier eine gewisse, von dem Moleculargewichte des Ketons abhängende Grenze der Reaction zu constatiren, wie es auch Prof. Dianin in seinen Versuchen mit dem Aceton, dem Diäthylketon und dem Methylbetylketon beobachtet hat.

Die Formel des Dioxydiphenyldibenzylmethons:

$$(C_6H_5CH_2)_2C(C_6H_4OH)_2$$

wurde durch die Analyse bestätigt.

	Berechnet	Gefunden
C	85.26	85.45 pCt.
H	6.32	6.40 »

Dieser Körpor krystallisirt aus heissem Benzol in vierseitigen Tafeln, die Krystallisationsbenzol enthalten und in der Luft verwittern. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fällt aber aus dem ersteren als dickes weisses Oel aus nnd krystallisirt aus dem letzteren nur bei langsamer Verdunstung desselben. Seinem Phenolcharakter gemäss ist er, wie schon erwähnt, in Alkalien löslich und reagirt mit Benzoylchlorid, wobei das entsprechende Dibenzoylderivat entsteht. Dieses letztere ist unlöslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, sowohl in der Kälte, als auch beim Kochen. Es ist schwer löslich in siedendem Benzol und in Chloroform. Es krystallisirt sehr schlecht, indem es aus allen Lösungsmitteln als krystallinischer Niederschlag ausfällt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt es sich in Benzoësäure und Dibenzyldioxydiphenylmethan. Seine Formel wurde durch die Analyse bestätigt.

	Berechnet	Gefunden
C	83.67	84.07 pCt.
H	5.44	5.67 »

Verhalten des Dibenzylketons gegen Alkalien.

Bei den Reductionsversuchen des Dibenzylketons in alkalischer Lösung habe ich das Auftreten von Benzoësäure und von einer geringen Menge einer bei 160° schmelzenden Säure beobachtet. Es hat mich dies veranlasst, das Keton mit verdünnten Alkalien zu behandeln und es hat sich dabei ergeben, dass dasselbe durch Alkalien und zwar am besten verdünnte Kalilauge bei Gegenwart von Luft in eine einbasische Oxysäure, $C_{15}H_{14}O_3$, verwandelt wird.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\right\rangle CO + KOH + O = C_{15}H_{13}O_3K.$$

Bisher ist es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen gute Ausbeuten zu erhalten .Bei Anwendung von Oxydationsmitteln wie Permanganat an Stelle des Sauerstoffs der Luft ging die Oxydation zu weit und wurde nur Benzoësäure gebildet.

Zur Darstellung der Säure, $C_{15}H_{14}O_3$, habe ich folgendes Verfahren eingehalten. Dibenzylketon und Kalilauge von 1 pCt. KOH werden auf 60—70° in einem Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmt, indem fortwährend Luft eingesaugt wird. Nach dem Verlaufe von etwa 8—9 Stunden lässt man die stark trübe gewordene Mischung erkalten und schüttelt sie mit Aether aus um den in Alkali unlöslichen Theil aufzunehmen, der wesentlich aus ziemlich verharztem Dibenzylketon besteht. Die von der ätherischen Schicht getrennte alkalische Lösung wird angesäuert, abermals mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und das im Kolben hinterbleibende rothbräunliche Oel aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Wird die heisse wässrige Lösung filtrirt so trübt sie sich sofort und es fallen flockige Krystalle aus, deren völlige Abscheidung jedoch erst nach 24 Stunden erfolgt, wobei die Mutterlauge wieder klar wird. Diese Krystalle bestehen aus einem Gemenge von Benzoësäure und der höher schmelzenden Säure. Um die beiden Säuren zu trennen, unterwirft man sie der Destillation mit Wasserdämpfen und krystallisirt den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Theil aus siedendem verdünntem Alkohol (5 Theile Wasser und 1 Theil Alkohol) um. Auf diese Weise gewinnt man die reine Säure, $C_{15}H_{14}O_3$, die bei 160 bis 161° schmilzt und deren Schmelzpunkt nunmehr bei nochmaliger Krystallisation constant bleibt.

Die Analysen dieser Säure ergaben folgende Zahlen;

I. 0.0982 g lieferten 0.2681 g Kohlensäure und 0.0516 g Wasser.
II. 0.137 g lieferten 0.373 g Kohlensäure und 0.0729 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_3$	Gefunden	
C	74.38	74.46	74.25 pCt.
H	5.78	5.81	5.91 »

Diese Formel wird noch durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt.

0.1351 g gaben 0.2570 Kohlensäure 0.0473 Wasser und 0.0416 Silber.
0.0931 g gaben 0.0285 Silber.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_3Ag$		Gefunden		
C	51.57	51.88	—	pCt.
H	3.92	3.89	—	»
Ag	30.94	30.94	30.61	»

Diese Säure ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich schwer in siedendem Wasser und leicht in Alkohol und Aether. Beim Destilliren geht sie zum Theil unverändert über und wird zum Theil in einen Kohlenwasserstoff verwandelt, der den Eigenschaften nach Stilben ist. Er konnte nicht ganz rein erhalten werden; sein Schmelzpunkt liegt über 100°. Mit Brom bildet er ein Additionsproduct, welches bei 232° schmilzt und auch die übrigen Eigenschaften des Stilbenbromids besitzt. Es erscheint hiernach wahrscheinlich, dass der Säure die Formel,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C(OH).CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 - CH_2 \end{array},$$

zukommt. Hierfür spricht auch, dass, wie ich beobachtet habe, Desoxybenzoïn beim Kochen mit wässrigen Alkalien Benzilsäure liefert.

Genf. Universäts-Laboratorium.

---

184. Emil Fromm: Ueber Phenyldithiobiuret.

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um zu untersuchen, ob die Sulfoharnstoffe, welche in ihrer tautomeren Form die Sulfhydrylgruppe enthalten, sich Aldehyden und Ketonen gegenüber wie Mercaptane verhalten, d. h. ob sie Mercaptale und Mercaptole[1]) geben, habe ich eine Reihe von Sulfoharnstoffen der Einwirkung von Keton und Salzsäure ausgesetzt.

Bei diesen Untersuchungen habe ich mich auch mit dem Phenyldithiobiuret[2]) beschäftigt und einige neue Verbindungen daraus hergestellt.

---

[1]) Baumann, diese Berichte XVIII, 883.
[2]) Glutz, Ann. Chem. Pharm. 154, 40.

Obwohl nun diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, will ich die beim Phenyldithiobiuret gewonnenen Resultate schon jetzt publiciren, um mir mein Arbeitsgebiet zu sichern, da Otto Hecht, wie ich aus dem jüngsten Heft der Berichte[1]) ersehe, sich mit dem gleichen Körper, wenn auch in ganz anderer Richtung, beschäftigt.

Glutz[2]) hat das Phenyldithiobiuret aus Persulfocyansäure und Anilin dargestellt. Nach derselben Methode habe ich selbst gearbeitet und nicht unbefriedigende Ausbeuten erzielt.

Wunderlich[3]) fand eine neue Darstellungsmethode alkylirter Thiobiurete aus Thiocarbamincyamiden durch Addition von Schwefelwasserstoff. Das auf diesem Wege dargestellte Phenyldithiobiuret ist seiner Entstehung zufolge eine α-Verbindung von der Formel:

$$C_6H_5NH.CS.NH.CS.NH_2.$$

Schon Wunderlich behauptete die Identität seines Biurets mit dem von Glutz dargestellten, ohne directe Beweise dafür zu erbringen. Hecht[4]) hat die Identität beider Verbindungen neuerdings bewiesen.

Auf einem anderen Wege bin ich zum gleichen Resultat gelangt wie Hecht. Es gelang mir durch eine im Verlauf dieser Abhandlung zu beschreibende Spaltung zu erweisen, dass auch das aus Persulfocyansäure dargestellte Biuret eine α-Verbindung sein müsse.

Bei dieser Spaltung eines Derivats des Phenyldithiobiurets ergab sich nämlich, dass aus dem Molekül dieses Biurets Anilin (1 Mol.) und Ammoniak (1 Mol.) leicht abgespalten wurden, während das dritte im Molekül vorhandene Stickstoffatom seine Stelle innehielt. Dieses dritte Stickstoffatom muss also im Biuretmolekül andersartig gebunden sein als die Stickstoffatome, welche leicht abgespalten werden. Ein Blick auf die Formel eines α-Phenyldithiobiurets zeigt nun, dass die beiden endständigen Stickstoffatome untereinander gleichartig, das mittelständige ungleichartig gefesselt sind, dass also diese Art der Abspaltung nur bei einer α-Verbindung statthaben kann.

Gleiche Moleküle Phenyldithiobiuret und Aceton reagiren unter Wasserabspaltung bei Einwirkung von gasförmiger Salzsäure nach der Formel:

$$C_8H_9N_3S_2 + C_3H_6O = H_2O + C_{11}H_{13}N_3S_2.$$

Einwirkungsproducte dieser Art aus Ketonen und Thiobiureten sind noch nicht dargestellt. Ich schlage für solche den Namen Thioketurete vor. Das aus α-Phenyldithiobiuret und Aceton gewonnene Product $C_{11}H_{13}N_3S_2$ wäre demnach ein α-Phenyldithiodi-

[1]) Diese Berichte XXV, 754.
[2]) loc. cit.
[3]) Diese Berichte XIX, 452.
[4]) loc. cit.

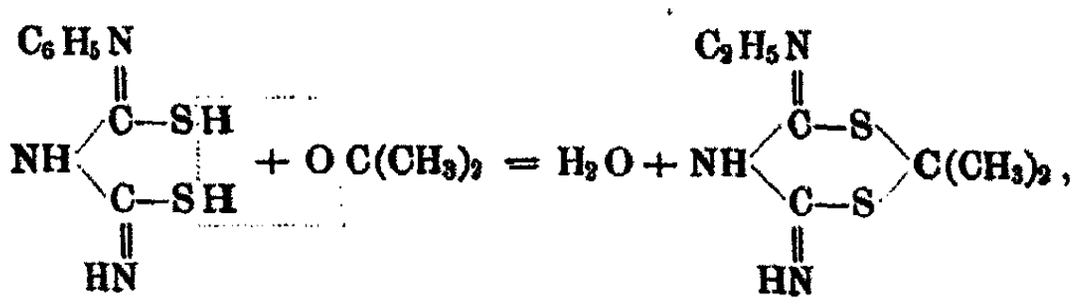
methylketuret; es schmilzt bei 239°, hat 2 saure Wasserstoffatome, löst sich daher leicht in Alkalien und ist aus solchen Lösungen durch Säuren wieder fällbar. Eine Analyse bestätigte die oben gegebene Formel:

	Ber. für $C_{11}H_{13}N_3S_2$		Gefunden			
C_{11}	132	52.6	52.0	—	—	pCt.
H_{13}	13	5.1	5.25	—	—	»
N_3	42	16.7	—	16.22	—	»
S_2	64	25.5	—	—	26.04	»

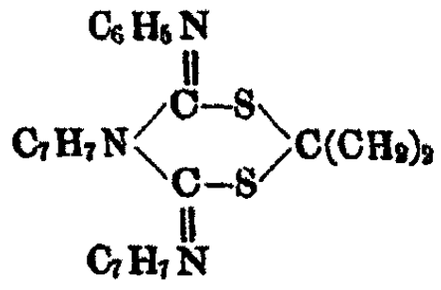
Eine alkalisch-alkoholische Lösung dieses Keturets, mit überschüssigem Benzylchlorid versetzt, scheidet sofort alles Keturet in Form eines zweifach benzylirten Körpers wieder aus. Dieses Dibenzyl-α-phenyldithiodimethylketuret schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 128°, ist in Alkalien unlöslich und war geeignet, Aufschlüsse über die Constitution des Keturets selbst zu geben. Auch diese Verbindung wurde analysirt:

	Ber. für $C_{25}H_{25}N_3S_2$		Gefunden			
C_{25}	300	69.55	69.31	—	—	pCt.
H_{25}	25	5.85	6.29	—	—	»
N_3	42	9.75	—	9.46	—	»
S_2	64	14.85	—	—	14.33	»
	431	100.00				

Wenn α-Phenyldithiobiuret und Aceton im Sinne der Mercaptolreaction Baumann's[1]) reagiren:



so musste dem dibenzylirten Producte die Formel



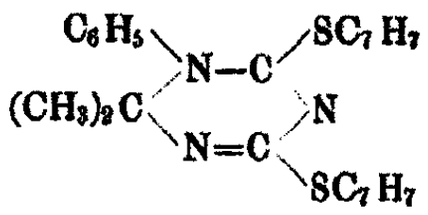
zukommen und dieses musste bei seiner Spaltung durch Alkalien oder Säuren Benzylamin liefern.

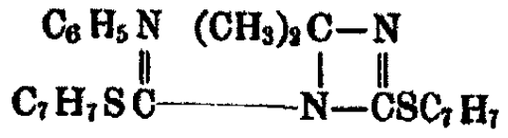
Das war aber keineswegs der Fall. Bei keiner der versuchten Spaltungen war es möglich, Benzylamin nachzuweisen, dagegen fand

[1]) loc. cit.

sich als letztes, nicht aber als einziges Spaltungsproduct das Benzylmercaptan.

Hieraus folgt, dass der Ketonsauerstoff nicht mit dem Sulfhydrylwasserstoff, sondern mit dem Imidwasserstoff reagirt, und es bleibt nunmehr für die Keturete die Möglichkeit der folgenden zwei Formeln:

I.


II.


Von diesen Formeln möchte ich bisher der Formel II den Vorzug geben, da sie am ungezwungensten den Verlauf der Spaltung mit Salzsäure erklärt.

Erhitzt man das dibenzylirte Keturet mit concentrirter Salzsäure zum Sieden, so zerfällt es unter Aufnahme von $3H_2O$.

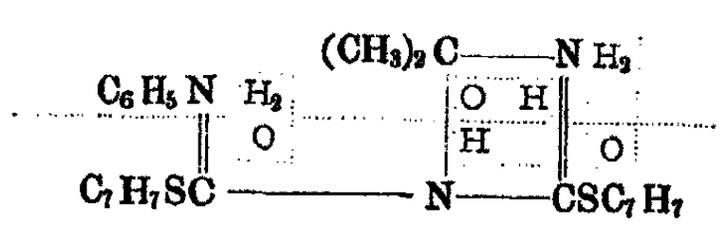
Hierbei werden Anilin, Ammoniak und Aceton abgespalten und gehen in Lösung und es bleibt ein krystallinischer Körper zurück, der mein Interesse nicht allein wegen der Spaltung der Keturete erregte.

Dieser Körper erwies sich nämlich als der Dithiobenzylimidodicarbonsäureester,

$$HN<\begin{matrix}CO\,SC_7H_7\\CO\,SC_7H_7\end{matrix};$$

er schmilzt bei 146° und spaltet mit Alkalien Benzylmercaptan und Ammoniak ab.

Die Entstehung des Esters aus dem Dibenzylketuret erklärt sich am leichtesten durch das Formelbild:



Es wird bei dieser Spaltung jede doppelte Bindung von Stickstoff an Kohlenstoff durch doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff ersetzt.

Eine Analyse des Imidodicarbonsäuredithiobenzyläthers lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $C_{16}H_{15}S_2O_2N$		Gefunden			
C_{16}	192	60.4	60.87	—	—	pCt.
H_{15}	15	4.8	5.5	—	—	»
S_2	64	20.2	—	19.75	—	»
N	14	4.4	—	—	4.3	»
O_2	32	10.1	—	—	—	»
	318	99.9				

Die Imidodicarbonsäure, deren Thioester ich auf diese Weise in die Hand bekommen habe, ist bisher unbekannt. Sie ist die Muttersubstanz der Allophanester, die ihre Amide sind, und des Biurets, welches ihr Diamid darstellt.

Freiburg im Brsg., Laboratorium des Hrn. Prof. E. Baumann,
im März 1892.

185. E. A. Schneider: Ueber die Reindarstellung des Silberhydrosols.

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In der ersten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand wurde das eigenthümliche Verhalten der Lösungen des colloïdalen Silbers oder, um Graham's Terminologie anzuwenden, des Silberhydrosols gegenüber Chlorwasserstoff besprochen. Die Thatsache wurde mitgetheilt, dass auf Zusatz wachsender Mengen Chlorwasserstoffs wachsende Mengen Chlorsilbers gebildet wurden und dass hierbei eigenthümlicher Weise weder das Auftreten von frei werdendem Sauerstoff, noch von Wasserstoff constatirt werden konnte. Um nun eine befriedigende Erklärung für diese Thatsachen zu finden, musste vor Allem zur

Reindarstellung des Hydrosols

geschritten werden.

Weder Carey Lea[2]), noch Prange[3]) haben das reine Silberhydrosol in Händen gehabt; auch ich habe bei meinen früheren Versuchen unreine Lösungen angewendet. Nach langwierigem Experimentiren ist es mir jedoch gelungen, eine Methode auszuarbeiten, nach welcher es gelingt, leicht und schnell Lösungen herzustellen, die einen Grad von Reinheit besitzen, wie man ihn für Hydrosole nicht besser erwarten kann. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, dass es nicht möglich ist, die letzten Reste der Krystalloïde aus colloïdalen Lösungen zu entfernen. Namentlich gilt dieses für die

[1]) Diese Berichte XXIV, 3370.

[2]) Am. Journ. of Science 37, 481, 1889.

[3]) Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 9, 125.

Hydrosole der Kieselsäure und des Eisenoxydhydrates, wie es schon Graham[1]) und andere Beobachter[2]) bemerkt haben.

Meine Methode gründet sich der Hauptsache nach auf die Anwendung des Pasteur'schen Filters aus unglasirtem Porzellan und auf das Verhalten des Silberhydrosols gegenüber Alkohol.

Das Ausgangsmaterial wird nach der trefflichen Vorschrift von Carey Lea folgendermaassen dargestellt: Man bereitet sich 1) 500 ccm einer 10procentigen Silbernitratlösung, 2) 500 ccm einer 30procentigen Eisenvitriollösung (150 g krystallisirtes Eisenvitriol in 500 ccm Flüssigkeit), 3) 700 ccm einer Natriumcitratlösung, die durch Auflösen von 280 g krystallisirten Natriumcitrats[3]) in der nöthigen Menge Wassers erhalten werden. Weicht man irgendwie erheblich von dieser Vorschrift ab, so erhält man sehr ungenügende Resultate.

Die Eisenvitriollösung wird mit der Citratlösung vermischt und die resultirende Flüssigkeit sodann in die Silbernitratlösung gegossen, wobei gut gerührt werden muss. Abschluss des Tageslichtes, wie es Prange empfiehlt, ist gar nicht nöthig. Rathsam ist es, die Lösungen, welche das Ausgangsmaterial bilden, in je fünf gleiche Portionen zu vertheilen, weil sich mit kleineren Mengen rascher und leichter arbeiten lässt.

Nach halbstündigem Stehen hat sich gewöhnlich das colloïdale Silber gut abgesetzt. Man decantirt von der überstehenden Flüssigkeit, so weit es nur angeht, am besten vermittelst einer Pipette, und wirft das Colloïd auf's Filter. Durch geschickte Anwendung der Bunsen'schen Saugpumpe und mit Benutzung der richtigen Filtersorte (Schleicher & Schüll, 590) gelingt es, den grössten Theil der Mutterlauge, ohne irgendwie nennenswerthe Verluste an Colloïd zu erleiden (ein kleiner Antheil des Silbers geht unvermeidlich durch's Filter), zu entfernen. Das prächtig blau-violett schillernde Colloïd wird vermittelst eines Wasserstrahles vom Filter abgespült, wobei es sofort in Lösung geht. Bei sparsamer Anwendung von Wasser gelingt es leicht Lösungen darzustellen, die im Liter 20 g Silber halten. Die Farbe derselben ist dunkelbraunroth. Im auffallenden Lichte erscheinen sie getrübt, im durchfallenden in dünnen Schichten oder bei grosser Verdünnung vollkommen klar. Man bringt

---

[1]) Das Hydrosol des Eisenoxydhydrates, welches Graham darstellte, enthielt 1 Aeq. Salzsäure auf 30.3 Aeq. Eisenoxyd. Ann. Chem. Pharm. **121**, 46.

[2]) Becquerel unterwarf einige Hydrosole der Elektrolyse. Er bemerkt: »Während des Versuchs entwickelt sich eine ziemlich reichliche Menge unterchloriger Säure, namentlich aus der Kieselsäurelösung, was beweist, dass diese Lösungen, obgleich neutral, doch noch Chlor enthalten.« Ann. Chem. Pharm. **126**, 303. Compt. rend. 56, 237.

[3]) Ich benutzte das oberhalb 60° mit 2 Mol. Wasser krystallisirende Salz.

nun das auf diese Weise erhaltene, unreine Hydrosol in einen Kolben und fügt langsam unter fortwährendem Umschwenken absoluten Alkohol hinzu, bis eine Coagulation der Silber-Theilchen deutlich wahrnehmbar wird. Man wartet nicht das Absitzen des Niederschlages ab (was mitunter mehrere Tage in Anspruch nimmt), sondern filtrirt sofort mit Hülfe einer Pasteur-Filterröhre aus unglasirtem Porzellan. Die Filterröhre wird mit einer kräftigen Wasserstrahlpumpe, die ein Vacuum von 10 bis 20 mm zu liefern im Stande ist, verbunden und sodann in einen Glascylinder getaucht, der von Zeit zu Zeit mit der zu filtrirenden Lösung aufgefüllt wird. Das reine Colloïd setzt sich nun in prächtig schillernder Kruste an der Aussenwand des Filters ab. Nach einiger Zeit wird die Wirksamkeit des Filters beeinträchtigt wegen eintretender Verstopfung der Poren desselben, und es wird nöthig, die Kruste mittelst eines Wasserstrahles abzuspülen. Dieses geschieht, nachdem man die Filterröhre aus dem Cylinder genommen hat und die Saugpumpe noch einige Minuten hat arbeiten lassen, bis die Kruste ganz trocken erscheint. Das Auswaschen des Colloïdes mit verdünntem Alkohol ist leider nicht thunlich. Ebenso wie andere Colloïde beim Auswaschen mit Wasser nach Entfernung des grössten Theiles der Krystalloïde in Lösung übergehen (vor Allem die Metallsulfide); ebenso geht das colloïdale Silber, wenn nahezu frei von andern Verunreinigungen, in alkoholische Lösung über[1]).

Bemerkt muss noch werden, dass man statt der Pasteur-Filterröhre auch Papierfilter benutzen kann. Doch geht in diesem Falle das Filtriren ungemein langsam vor sich, da man keinen Druck anwenden darf; ein Arbeiten mit grösseren Substanzmengen ist mithin unthunlich. —

Was die Erklärung der Wirksamkeit dieser Methode anbetrifft, so genügt ein Hinweis auf die sehr bedeutende Löslichkeit des schwefelsauren Eisenoxyds und des citronensauren Eisenoxyds in Alkohol und die Unlöslichkeit des colloïdalen Silbers in Alkohol, welcher noch gewisse Mengen dieser Salze gelöst enthält. Die nun folgenden analytischen Daten erläutern die Wirksamkeit dieser Reinigungsmethode.

I. Ein Hydrosol, welches im Liter 17.034 g Silber nebst 0.362 g Eisen enthielt, welch' letzteres an Schwefelsäure und Citronensäure gebunden war, wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelt.

Es resultirte ein Hydrosol, welches im Liter 12.248 g Silber und 0.038 g Eisen enthielt. Mithin ist der Eisengehalt von 2.12 pCt. auf 0.31 pCt., auf die Gesammtmenge des Silbers bezogen, herabgemindert worden.

---

[1]) Diese Berichte XXV, 1164.

II. Nach demselben Verfahren, jedoch mit Anwendung gewöhnlicher Papierfilter, wurde in einem Hydrosol einer anderen Darstellung das ursprüngliche Verhältnis von 100 Ag : 2.7 Fe zu 100 Ag : 0.33 Fe verändert.

Bei einer Anzahl weiterer Darstellungen konnten stets Lösungen erhalten werden, deren Eisengehalt zwischen 0.3 und 0 5 pCt. (auf das vorhandene Silber bezogen) schwankte und selten die letztere Zahl um ein Geringes überschritt.

Nachdem der Weg gefunden war, das Silberhydrosol in nahezu reiner Form darzustellen, lag die Möglichkeit vor, das eigenthümliche Verhalten desselben Chlorwasserstoff gegenüber zu erklären.

Laboratorium des U. S. Geological Survey, Washington D. C.,
im März 1892.

186. W. N. Nagai: Ueber das Dehydrodiacetylpeonol.

[Mittheilung aus dem Kaiserl. Japanischen hygienischen Untersuchungsamt zu Tokio.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Peonol entstehen je nach der Menge desselben und je nach der Behandlungsweise drei Acetylderivate. Ueber das Monoacetylderivat, $C_6H_3CO\overset{1}{C}H_3.O(CO\overset{2}{C}H_3).(O\overset{4}{C}H_3)$, habe ich schon in meiner Abhandlung über das Peonol[1]) ausführlich berichtet. Die beiden anderen bilden sich bei der Digestion des Peonols mit einem sehr grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat.

Dehydrodiacetylpeonol.

20 g Peonol, 40 g Essigsäureanhydrid und 20 g frisch geschmolzenes Natriumacetat wurden in einem Kolben mit einem aufgesetzten Rückflusskühler bei der Siedetemperatur des Essigsäureanhydrides während 16 Stunden digerirt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde in den Kolben warmes Wasser vorsichtig gegossen und umgerührt, wobei das Reactionsproduct zu einer schmierigen braunen Masse erstarrte. Dasselbe wurde auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Hierauf übergoss ich es in einer Porzellan-

[1]) Diese Berichte XXIV, 2847.

schale mit Aether, rührte gut um und sog es mittelst einer Luftpumpe ab. Dadurch wurde es in der Farbe heller und leicht zerreiblich. Aus 36 procentiger Essigsäure umkrystallisirt, betrug die Menge der Krystalle 13 g. Durch Auskochen derselben mit 18 procentiger Essigsäure wurden daraus zwei Acetylproducte isolirt, das eine blieb dabei als Rückstand, während das andere in die Lösung mit einer geringen Menge des ersteren überging, von welchem es durch wiederholtes Auskochen mit 18 procentiger Essigsäure völlig getrennt wurde.

Das erste in 18 procentiger Essigsäure schwer lösliche Acetylproduct schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, constant bei 160° und stellt gelbliche Krystallblättchen dar. Diese gelbliche Farbe scheint ihm zwar nicht eigenthümlich zu sein, jedoch konnte ich sie durch mehrmalige Umkrystallisation nicht völlig wegschaffen. Es ist fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Wasser und kaltem Alkohol. In Chloroform ist es leicht, in heissem Benzol schwer löslich. Es verhält sich gegen Pflanzenfarben indifferent, färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Ferner löst es sich in Ammoniak, kaustischen Alkalien und kohlensauren Alkalien nicht. Die Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

	I.	II.	
C	66.83	66.98	pCt.
H	5.56	5.62	»

Aus diesen Zahlen lässt sich als einfachste empirische Formel $C_{13}H_{12}O_4$ berechnen. Da dieser Körper die Zusammensetzung eines Diacetylpeonols minus 1 Molekül Wasser hat, so möchte ich ihn wegen der Zweckmässigkeit der Beschreibung vorläufig Dehydrodiacetylpeonol nennen, bis später seine Constitution völlig aufgeklärt ist.

Einwirkung des Kalihydrates auf Dehydrodiacetylpeonol (160°).

6 g Dehydrodiacetylpeonol und 3 g Kalihydrat wurden mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Das Dehydrodiacetylpeonol löste sich zuerst im Alkohol klar auf. Nach kurzer Zeit erstarrte aber der ganze Inhalt des Becherglases unter starker Entwicklung von Essigäther zu einer braunen krystallinischen Masse, welche nach dem Erkalten abgesogen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so dargestellte Substanz bildet bräunliche Krystallnadeln. Der Versuch, sie weiter zu reinigen, führte zu einem bedeutenden Substanzverlust. Dampft man nun die Mutterlauge aus ihrer Umkrystallisation ab, so erhält man jedes Mal eine braune schmierige Masse, die unverkennbar auf die Zersetzung der Substanz deutet. Auch schlägt die bräunliche Farbe derselben bei der Aufbewahrung im Exsiccator in eine grüne um, so dass die Substanz für die

Analyse nicht als geeignet betrachtet werden kann. Sie hinterlässt beim Verbrennen eine beträchtliche Menge unorganischer Substanz. Bei näherer Untersuchung derselben erkannte ich in der neuen Substanz ein Kaliumsalz eines phenolartigen Körpers. Dieses Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser. Zersetzt man es mit Säuren, so scheidet sich das freie Phenol in Form eines fein vertheilten Oels ab, welches sich allmählich in feine farblose Nadeln umwandelt. Auf diesen Körper komme ich später zurück. Aus diesem Kaliumsalz kann das ursprüngliche Dehydrodiacetylpeonol leicht zurückgebildet werden, wenn man es mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Ferner kann durch Einwirkung von Jodmethyl auf dasselbe ein Methylderivat gebildet werden. Bei der Einwirkung des Kalihydrates auf Dehydrodiacetylpeonol verläuft die Reaction im Sinne folgender Gleichung

$$C_{13}H_{12}O_4 + 2\,KOH = C_{11}H_{11}OK + C_2H_3O_2K.$$

Die wässrige Lösung dieses Kaliumsalzes wird durch Chlorbaryum gefällt. Das gebildete Barytsalz wurde abgesogen, mit Wasser gut ausgewaschen und zuerst über Schwefelsäure, nachher bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Es lieferte bei der Analyse 25.65 pCt. Baryum, während die Theorie $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ba$ 24.20 pCt. fordert. Ferner wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes durch Silbernitrat käsig gefällt, mit Kupfersulfat giebt sie einen grünen voluminösen Niederschlag.

Hydroxyacetylpeonol.

Versetzt man die wässerige Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes mit verdünnten Mineralsäuren, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, aus welcher bald feine farblose Nadeln herauskrystallisiren. Sie schmelzen, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 68°. Man kann sie nicht aus heissem Wasser umkrystallisiren, da sie sich dabei theilweise anhydrisiren.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$	Gefunden		
C	63.46	63.07	63.12	63.16 pCt.
H	5.77	6.36	6.09	5.88 »

Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem, wobei sie sich jedoch theilweise anhydrisiren. Aether, Benzol und Chloroform nehmen sie in allen Verhältnissen auf. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. In kalten Alkalien lösen sie sich unverändert auf. Kocht man diese Lösung, so wird das Hydroxyacetylpeonol in Peonol und Essigsäure gespalten unter gleichzeitiger Bildung einer Säure, auf die ich später zurückkommen werde. Der Versuch, das quantitative Verhältniss des gebildeten Peonols und der gebildeten Säure zu ermitteln, führte zu folgendem Ergebniss.

Zu dem Zweck habe ich nicht besonders vorher das Hydroxypeonol aus Dehydrodiacetylpeonol bereitet, sondern das letztere gleich weiter bis zu seiner endgültigen Zersetzung gekocht und zwar einmal mit alkoholischer und das andere Mal mit wässriger Kalilauge. Bei dem ersten Versuch, wobei ich eine grosse Menge von Kalihydrat in concentrirter alkoholischer Lösung auf Dehydrodiacetylpeonol einwirken liess, erhielt ich Peonol in weit vorwiegender Menge, während sich bei dem zweiten Versuch mit berechneter Menge von Kalihydrat in verdünnter wässriger Lösung vorwiegend die Säure bildete.

Versuch mit alkoholischer Kalilauge.

2 g Dehydrodiacetylpeonol und 9 g Kalihydrat wurden in concentrirter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade während einer Stunde gekocht; hierauf wurde der Alkohol verjagt und der Rückstand wieder in Wasser aufgelöst. Nach Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde sie mit Aether ausgeschüttelt, dann folgte die Ausschüttelung des ätherischen Auszuges mit Natriumcarbonat, worin die gebildete Säure vollständig übergiug. Der so ausgeschüttelte ätherische Auszug lieferte nach Abdampfen 0.95 g Peonol. Auf der anderen Seite wurde die Carbonatlösung nach Ansäueren ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug lieferte beim Abdampfen 0.35 g der gebildeten Säure.

Peonol	0.95	37.50 pCt.
Säure	0.35	17.50 »

Versuch mit wässriger Kalilauge.

5.5 g Dehydrodiacetylpeonol (1 Mol.) und 2.7 g Kalihydrat (2 Mol.) wurden mit viel Wasser während 30 Minuten gekocht. Nach Erkalten der Lösung wurde sie angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde weiter wie bei dem ersten Versuche behandelt. Ich erhielt dabei 0.54 g Peonol und 3.23 g Säure.

Peonol	0.54	9.81 pCt.
Säure	3.23	58.72 »

Dehydroacetylpeonol.

Kocht man das Hydroxyacetylpeonol mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich darin auf und beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Dehydroacetylpeonol in feinen farblosen Nadeln aus, die sich nicht mehr in kalten Alkalien auflösen und auch nicht mehr mit Eisenchlorid färben. Wurde dabei statt verdünnter Salzsäure concentrirte genommen, so bildete sich das Chlorwasserstoffadditionsproduct des Dehydroacetylpeonols, welches sich jedoch leicht durch einen

Zusatz von Wasser wieder in seine Componenten spaltet. Das Dehydroacetylpeonol bildet sich auch direct aus Dehydrodiacetylpeonol (160°) beim Kochen mit Natriumcarbonat.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden	
C	69.47	68.83	68.73 pCt.
H	5.27	5.58	5.86 »

Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen zwar nicht vollkommen mit der Theorie überein, jedoch ist es aus seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nicht zu bezweifeln, dass hier ein Anhydrokörper des Hydroxypeonols, das Dehydroacetylpeonol vorliegt.

$$C_{11}H_{12}O_4 = C_{11}H_{10}O_3 + H_2O.$$

Das Dehydroacetylpeonol bildet farblose Prismen, welche bei 113° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem. Aether und Alkohol nehmen es leicht auf.

Dehydromethylacetylpeonol.

Lässt man ferner auf das Hydroxyacetylpeonolkalium Jodmethyl einwirken, so bildet sich unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser das Dehydromethylacetylpeonol nach folgender Gleichung:

$$C_{11}H_{11}O_4K + CH_3J = C_{12}H_{12}O_3 + KJ + H_2O.$$

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_3$	Gefunden	
C	70.50	69.90	70.34 pCt.
H	5.88	6.09	6.34 »

Das Dehydromethylacetylpeonol bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln, welche bei 126° schmelzen. Es ist in Wasser schwer löslich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. In kalten Alkalien ist es nicht löslich. Mit Halogenwasserstoffsäuren bildet es ebenfalls schön krystallisirende leicht zersetzbare Additionsproducte, die mit Gold- und Platinchlorid krystallinische Doppelverbindungen liefern.

Isomethylpeonol.

Kocht man das Dehydromethylacetylpeonol mit Alkalien, so wird es in einen phenolartigen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_3$ und Essigsäure nach folgender Gleichung gespalten:

$$C_{12}H_{12}O_3 + 2\,H_2O = C_{10}H_{12}O_3 + C_2H_4O_2.$$

Das neue Spaltungsproduct hat somit mit dem Methylpeonol, $C_6H_3 < \begin{matrix}(OCH_3)_2\\ COCH_3,\end{matrix}$ die gleiche elementare Zusammensetzung, besitzt jedoch zum Unterschied von demselben die Eigenschaft eines Phenols. Ich nenne es daher Isomethylpeonol. Dabei tritt ebenfalls dieselbe

Säure auf, die ich bei der Spaltung des Hydroxypeonols erhalten habe. Das Isomethylpeonol wurde von dieser Säure durch Behandlung des Reactionsproductes mit verdünnter Natriumcarbonatlösung getrennt. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und analysirt.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$	Gefunden	
C	66.67	66.58	66.21 pCt.
H	6.67	7.31	7.17 »

Das Isomethylpeonol stellt feine farblose kurze rhombische Prismen dar, welche bei 58° schmelzen. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, ebenso in Alkalien. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rothviolet.

Wie aus meinen Auseinandersetzungen zu ersehen ist, ist die Constitution des Dehydrodiacetylpeonols resp. seiner Spaltungsproducte von complicirter Natur. Es ist selbstverständlich, dass zur Entscheidung der Constitutionsfrage noch eine ganze Reihe von Versuchen erforderlich sind. Allein die gegenseitigen Beziehungen unter diesen Körpern sind ganz einfach. Alle diese Körper bilden sich nämlich durch Hinzutreten oder Abspalten der Acetyl- und Methylgruppen resp. von Wassermolekülen. Eine Zusammenstellung der Formeln und chemischen Gleichungen, die auf Grund meiner analytischen Daten abgeleitet worden sind, möge zur Uebersicht der mannigfachen Umwandlungen des Peonols bei den oben beschriebenen Versuchsreihen dienen.

$$\underset{\text{Peonol}}{C_9H_{10}O_3} + C_4H_6O_3 = \underset{\substack{\text{Dehydrodiacetyl-}\\\text{peonol}}}{C_{13}H_{12}O_4} + 2H_2O$$

$$\underset{\substack{\text{Dehydrodiacetyl-}\\\text{peonol}}}{C_{13}H_{12}O_4} + 2H_2O = \underset{\substack{\text{Hydroxyacetyl-}\\\text{peonol}}}{C_{11}H_{12}O_4} + C_2H_4O_2$$

$$\underset{\substack{\text{Hydroxyacetyl-}\\\text{peonol}}}{C_{11}H_{12}O_4} = \underset{\substack{\text{Dehydroacetyl-}\\\text{peonol}}}{C_{11}H_{10}O_3} + H_2O$$

$$\underset{\substack{\text{Hydroxyacetyl-}\\\text{peonol}}}{C_{11}H_{12}O_4} + CH_3J = \underset{\substack{\text{Dehydromethyl-}\\\text{acetylpeonol}}}{C_{12}H_{12}O_3} + HJ + H_2O$$

$$\underset{\substack{\text{Dehydromethyl-}\\\text{acetylpeonol}}}{C_{12}H_{12}O_3} + 2H_2O = \underset{\substack{\text{Isomethyl-}\\\text{peonol.}}}{C_{10}H_{12}O_3} + C_2H_4O_2$$

Ueber die Constitutionsfrage des Dehydrodiacetylpeonols will ich jedoch eines bemerken. Wie oben erwähnt, erhielt ich bei der Ein-

wirkung von Kalihydrat auf Dehydromethylacetylpeonol einen dem Methylpeonol isomeren Körper, das Isomethylpeonol. Diese Thatsache beweist, dass die durch Kalihydrat leicht verdrängbare Acetylgruppe nicht an dem Sauerstoffatom der Phenylhydroxylgruppe des Peonols gebunden sein kann, denn sonst hätte man unbedingt das Methylpeonol von der Formel $C_6H_3<\begin{matrix}(OCH_3)_2\\COCH_3\end{matrix}$ erhalten sollen. Aber das Isomethylpeonol besitzt zum Unterschiede vom normalen Methylpeonol noch eine offene Hydroxylgruppe und dementsprechend einen ausgeprägten Phenolcharakter. Wo diese Methylgruppe wirklich sitzt, ist bis jetzt noch völlig unklar.

Ferner hat die Säure, die ich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf das Dehydrodiacetylpeonol resp. Hydroxymethylacetylpeonol neben Peonol resp. Isomethylpeonol erhielt, genau denselben Schmelzpunkt 158° wie die *p*-Methoxysalicylsäure. Nach qualitativen Untersuchungen hat sie ebenfalls dieselben Eigenschaften wie die *p*-Methoxysalicylsäure. Die damit ausgeführten Elementaranalysen, sowie die Silberbestimmung in ihrem schön krystallisirenden Silbersalze gaben Zahlen, die mit der Zusammensetzung der *p*-Methoxysalicylsäure resp. ihres Silbersalzes übereinstimmten. Aus der Bildung der *p*-Methoxysalicylsäure aus dem Dehydrodiacetylpeonol müsste man sich doch vorstellen, dass die ursprünglich an der Carbonylgruppe des Peonols befindliche Methylgruppe in irgend einer Form abgespalten worden ist. Bei den darüber angestellten Versuchen habe ich aber bis jetzt noch nicht constatiren können, dass die Methylgruppe, zur Kohlensäure oxydirt, sich davon abgetrennt hat, was bei der Einwirkung der so verdünnten Kalilauge, wie ich sie anwandte, wohl nicht der Fall sein wird.

Das zweite Acetylderivat des Peonols, welches bei der Isolirung des Dehydrodiacetylpeonols durch Auskochen mit 18procentiger Essigsäure in die Lösung übergangen ist, fällt beim Erkalten derselben wieder in Krystallen aus. Durch wiederholte Umkrystallisationen aus 18procentiger Essigsäure erhielt ich es in völlig reinem Zustande. Dasselbe stellt gelbliche flache Nadeln dar und schmilzt bei 130°. Es zeigt gegen alle Lösungsmittel ein ähnliches Verhalten wie das Dehydrodiacetylpeonol nur mit dem Unterschiede, dass es stets etwas löslicher ist als das letztere. Es färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls nicht.

Kocht man es mit alkoholischer Kalilauge, so löst es sich darin auf und man erhält nach Abdampfen des Alkohols einen in Wasser klar löslichen Rückstand. Säuert man nun seine wässrige Lösung an, so fällt das Reactionsproduct in farblosen Prismen aus, die sich in kalten Alkalien nicht wieder auflösen, wohl aber beim Kochen. Aus der durch Kochen mit Kalilauge bereiteten Lösung fällt es beim Ansäuern

wieder unverändert aus. Somit zeigt es ein cumarinartiges Verhalten. In dem bei der ersten Fällung dieses cumarinartigen Körpers von ihm abfiltrirten Filtrat wurde Essigsäure nachgewiesen. Dieser cumarinartige Körper schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 159°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Lässt man auf seine Kaliumverbindung Jodmethyl einwirken, so erhält man einen neutralen Methylkörper in Form eines Oels, welches bei der Verseifung eine bei 145° schmelzende Säure liefert. Durch geeignete Behandlung des cumarinartigen Körpers mit Kalihydrat bekommt man aus ihm auch eine bei 140° schmelzende Säure. Dieser cumarinartige Körper ist demnach sehr ähnlich dem von v. Pechmann und Duisberg[1]) dargestellten β-Methylumbelliferonmethyläther und ist auch vielleicht damit identisch. Derselbe, sowie seine Muttersubstanz gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den aus Dehydrodiacetylpeonol resp. Dehydroacetylpeonol erhaltenen fast übereinstimmend sind, als wenn sie mit einander isomer wären.

	Dehydrodiacetylpeonol, $C_{13}H_{12}O_4$ (160°)		Das zweite acetylirte Peonol 130°		
C	66.83	66.98	67.34	67.89	pCt.
H	5.56	5.62	5.91	6.02	»

	Dehydroacetylpeonol, $C_{11}H_{10}O_3$ (113°)		Der cumarinartige Körper 159°		
C	68.83	68.73	68.95	68.76	pCt.
H	5.58	5.86	5.85	5.75	»

Die vorliegende Arbeit wird fortgesetzt. Die Mittheilungen über die Brom-, Nitro-, Amido- und Hydroderivate des Peonols behalte ich auch auf die nächste Gelegenheit vor.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche habe ich mich der ausdauernden und geschickten Unterstützung des Hrn. Dr. Tahara zu erfreuen gehabt, dem ich dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

[1]) Diese Berichte XVI, 2124.

187. Y. Tahara: Ueber die Constitutionsfrage des Dehydrodiacetylpeonols und des Dehydrodiacetylresacetophenons

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

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nagai [1]) hat bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Peonol (*p*-Methoxy-*o*-hydroxyacetophenon, $C_6H_3(\overset{1}{C}OCH_3).(\overset{2}{O}H).(\overset{4}{O}CH_3)$, in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat zwei isomere schön krystallisirende Verbindungen von der Formel $C_{13}H_{12}O_4$ erhalten, von denen die eine bei 160° und die andere bei 130° schmilzt. Da diese Körper die Zusammensetzung eines Diacetylpeonols minus Wasser haben, nannte Nagai die bei 160° schmelzende Verbindung Dehydrodiacetylpeonol. Das bei 130° schmelzende Isomere kann demnach als Isodehydrodiacetylpeonol bezeichnet werden.

Die Versuche, die Nagai mit diesen neuen Körpern angestellt hat, sind folgende:

Lässt man auf Dehydrodiacetylpeonol kurze Zeit alkoholische Kalilauge einwirken, so bildet sich daraus unter Essigsäureabspaltung ein Kaliumsalz von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}O_4K$, welches beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid leicht wieder in das ursprüngliche Dehydrodiacetylpeonol zurückgeführt werden kann und aus welchem sich beim Ansäuern eine phenolartige Substanz, das Hydroxyacetylpeonol, $C_{11}H_{12}O_4$, in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 68° abscheidet. Dieser Körper hat eine grosse Neigung Wasser abzuspalten. Selbst beim Kochen mit Wasser, leichter aber mit Salzsäure tritt aus demselben ein Molekül Wasser aus und es entsteht Dehydroacetylpeonol, $C_{11}H_{10}O_3$, vom Schmelzpunkt 113°. Kocht man ihn aber längere Zeit in alkoholischer Lösung mit Kalihydrat, so wird er in Peonol zurückverwandelt unter Abspaltung von Essigsäure und unter gleichzeitiger Bildung geringer Menge *p*-Methoxysalicylsäure.

Lässt man ferner auf das Hydroxyacetylpeonolkalium, $C_{11}H_{11}O_4K$, Jodmethyl einwirken, so bildet sich unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser Dehydromethylacetylpeonol, $C_{11}H_9O_3(CH_3)$. Auch dieses Dehydromethylpeonol wird durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat neben Essigsäure in ein Methylpeonol zurückverwandelt, welches jedoch von dem normalen durch Methylirung des Peonols erhaltenen gänzlich verschieden ist und daher von Nagai als Isomethylpeonol bezeichnet worden ist.

---

[1]) Siehe die vorangegangene Abhandlung.

Isomethylpeonol besitzt noch einen ausgeprägt phenolartigen Charakter, löst sich leicht in Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonaten auf und färbt sich mit Eisenchlorid violetroth.

Diese Eigenschaften fehlen dem sich vollständig neutral verhaltenden normalen Methylpeonol ganz. Dasselbe schmilzt bei 40°, während Isomethylpeonol bei 58° schmilzt. Bei der Verseifung des Dehydrodiacetylpeonols tritt auch *p*-Methoxysalicylsäure in geringer Menge auf.

Zur Uebersicht der Veränderungen und Umwandlungen des Peonols resp. des Dehydrodiacetylpeonols hat Nagai auf Grund der von ihm erhaltenen analytischen Daten folgende Zusammenstellung gemacht:

I. $C_9H_{10}O_3$ (Peonol) + $C_4H_6O_3$ (Essigsäureanhydrid) = $C_{13}H_{12}O_4$ (Dehydrodiacetylpeonol) + $2H_2O$

II. $C_{13}H_{12}O_4$ (Dehydrodiacetylpeonol) + $2H_2O$ = $C_{11}H_{12}O_4$ (Hydroxyacetylpeonol) + $C_2H_4O_2$

III. $C_{11}H_{12}O_4$ (Hydroxyacetylpeonol) = $C_{11}H_{10}O_3$ (Dehydroacetylpeonol) + H_2O

IV. $C_{11}H_{12}O_4$ (Hydroxyacetylpeonol) + CH_3J = $C_{12}H_{12}O_3$ (Dehydromethylacetylpeonol) + $HJ + H_2O$

V. $C_{12}H_{12}O_3$ (Dehydromethylacetylpeonol) + $2H_2O$ = $C_{10}H_{12}O_3$ (Isomethylpeonol.) + $C_2H_4O_2$

Aus dem Isodehydrodiacetylpeonol hat Nagai durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat neben Essigsäure einen cumarinartigen Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_3$ (Schmelzpunkt 159°) erhalten, in welchem er den β-Methylumbelliferonmethyläther von v. Pechmann und Duisberg [1]) vermuthet.

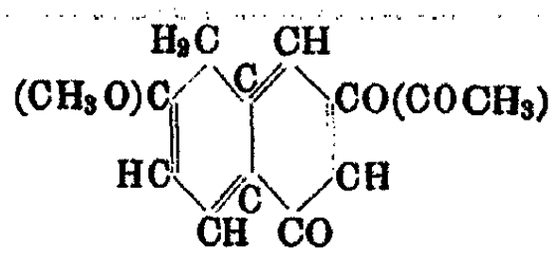
Eigene Untersuchungen.

Wie ich früher in meiner Abhandlung über die Synthese des Peonols [2]) bemerkt habe, beschäftigte ich mich seit längerer Zeit nach Uebereinkunft mit Hrn. Nagai mit der Erforschung der Constitution dieser beiden interessanten Verbindungen, sowie mit der Untersuchung, welche andere Abkömmlinge des Acetophenons ein entsprechendes Verhalten zeigen. Dabei habe ich gefunden, dass die

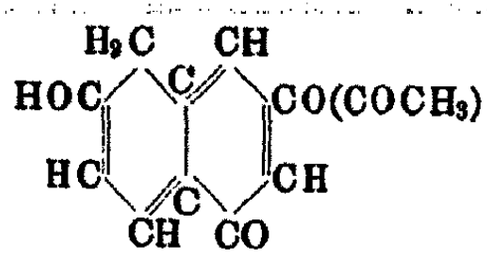
[1]) Diese Berichte XVI, 2124.
[2]) Diese Berichte XXIV, 2460.

Reaction blos bei mehrfach hydroxylirten Acetophenonen gelingt und zwar nur unter der Bedingung, dass eine Hydroxylgruppe orthoständig zur $COCH_3$-Gruppe steht, während die Art der Substitution der übrigen Wasserstoffatome gleichgültig ist. So reagiren Acetophenon, *o*-Monoxyacetophenon und Dimethylpeonol nicht, dagegen Resacetophenon und Chinacetophenon sehr leicht unter Bildung der dem Dehydrodiacetylpeonol entsprechenden Verbindungen.

Was nun die Constitutionsfrage des Dehydrodiacetylpeonols resp. des Dehydrodiacetylresacetophenons anbelangt, so bin ich auf Grund der von Nagai und von mir ausgeführten Untersuchungen zu dem Schluss gelangt, dass diesen Körpern die folgenden Structurformeln zukommen.

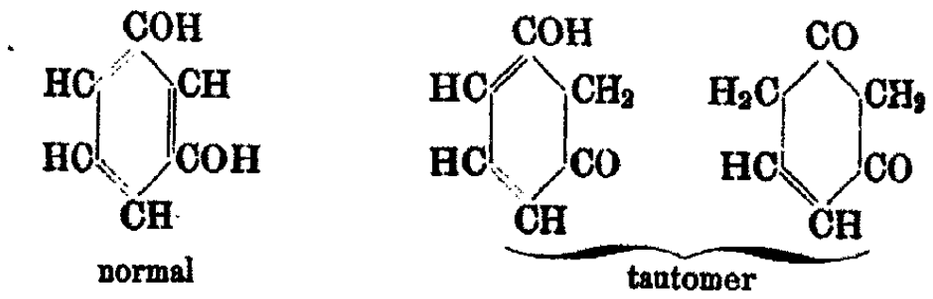


Dehydrodiacetylpeonol, $C_{13}H_{12}O_4$



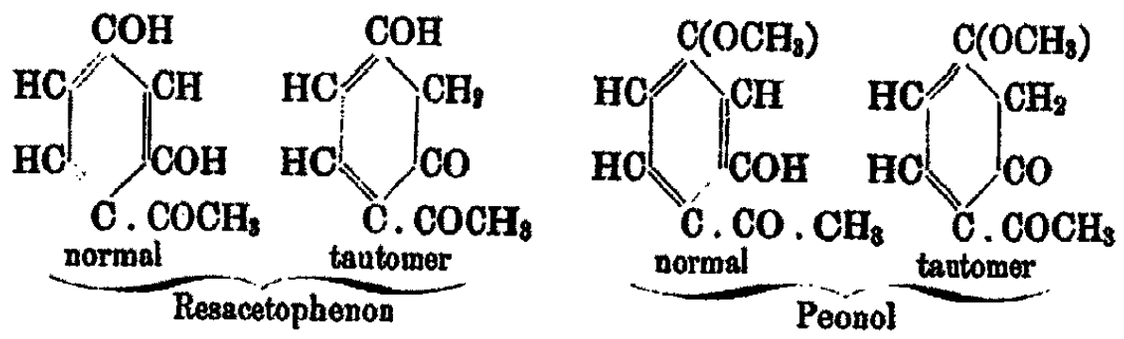
Dehydrodiacetylresacetophenon, $C_{12}H_{10}O_4$

Auf welche Weise können diese neuen Gebilde aus Peonol, $C_6H_3.\overset{1}{C}OCH_3.\overset{2}{O}H.\overset{4}{O}CH_3$, resp. Resacetophenon, $C_6H_3.\overset{1}{C}OCH_3.\overset{2}{O}H.\overset{4}{O}H$, und Essigsäureanhydrid entstanden sein? Nach den schönen Arbeiten von Herzig und Zeisel[1]) tritt Resorcin bekanntlich ausser seiner normalen Form in verschiedenen tautomeren Formen auf:



normal — tautomer

Darnach könnte man auch nachstehende je zwei Formen bei Peonol resp. Resacetophenon annehmen, welche ja mit Resorcin in nahem Zusammenhange stehen.

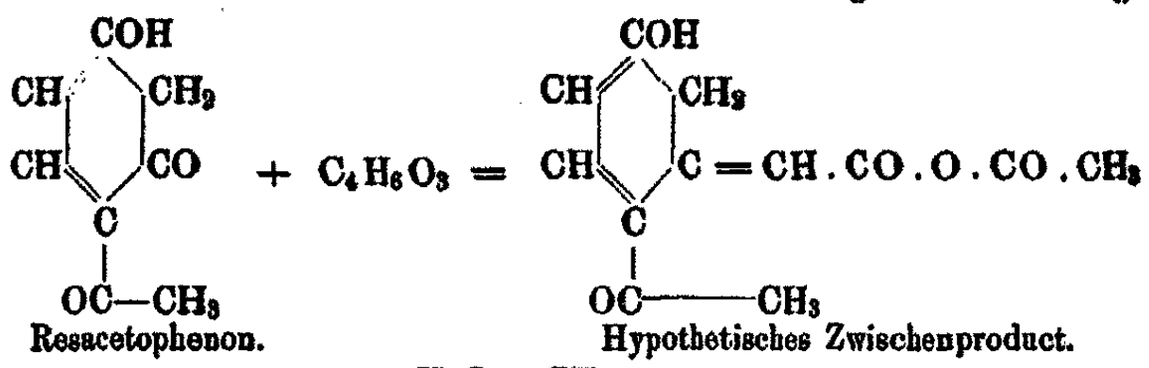


normal — tautomer — Resacetophenon

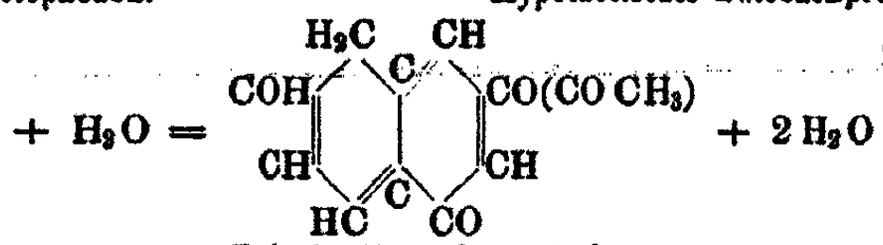
normal — tautomer — Peonol

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie XI, 291.

Wirkt nun auf die tautomeren Formen von Resacetophenon resp. Peonol Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat, so vollzieht sich die Reaction im Sinne folgender Gleichung:



Resacetophenon. Hypothetisches Zwischenproduct.



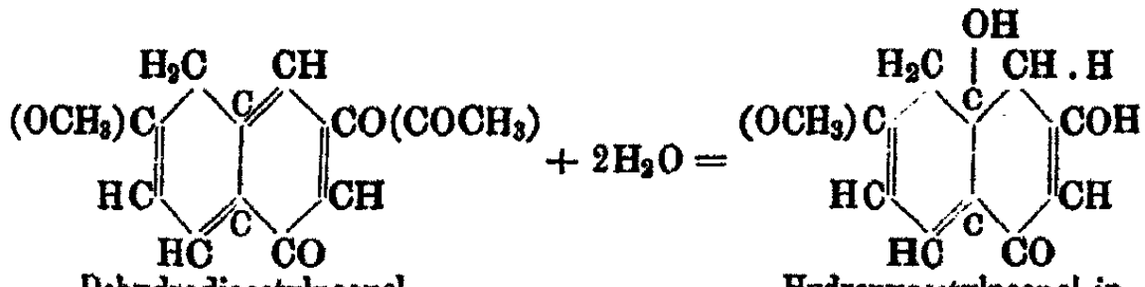
Dehydrodiacetylresacetophenon.

Die mannigfaltigen Umwandlungen des Dehydrodiacetylpeonols und dessen Spaltungsproducte, die von Nagai beobachtet worden sind und die er, wie oben referirt, in empirischen Gleichungen zusammengestellt hat, lassen sich durch diese Structurformel am besten erklären.

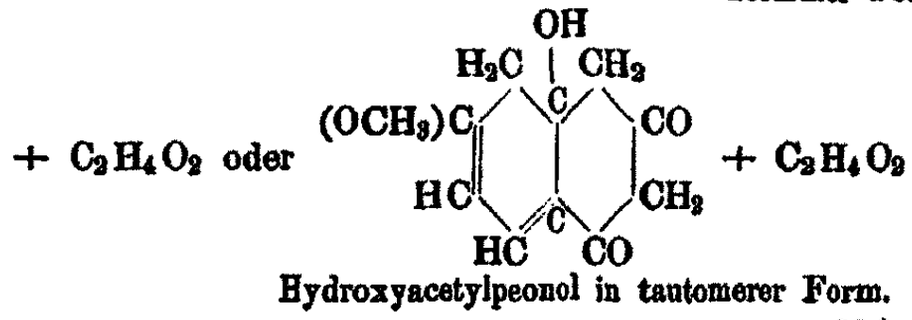
I. Bildung des Hydroxyacetylpeonols aus Dehydrodiacetylpeonol bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge.

$$C_{13}H_{12}O_4 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_4 + C_2H_4O_2.$$

Bei dieser Reaction wird ein Molekül Essigsäure abgespalten und ausserdem noch ein Molekül Wasser aufgenommen, indessen kann bis jetzt noch nicht entschieden werden, ob diese Wasseraufnahme wirklich so erfolgt, wie in der folgenden Formel angenommen wird.



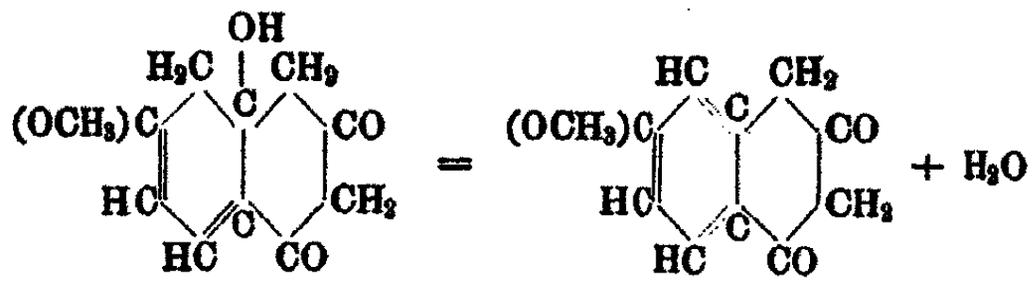
Dehydrodiacetylpeonol. Hydroxyacetylpeonol in normaler Form.



Hydroxyacetylpeonol in tautomerer Form.

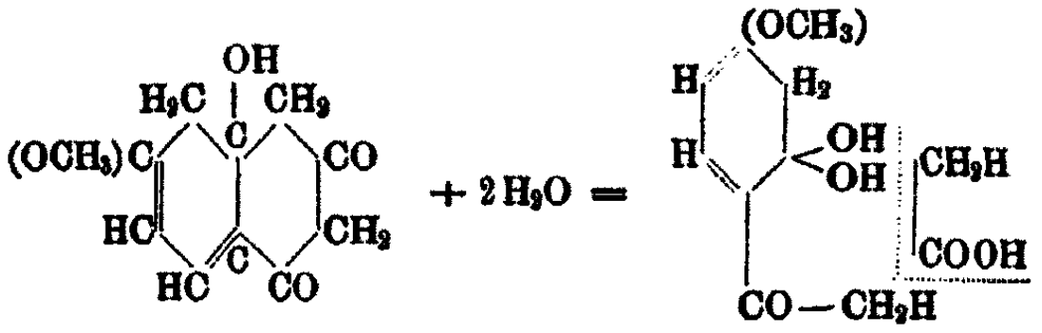
II. Anhydrisirung des Hydroxyacetylpeonols.

$$C_{11}H_{12}O_4 = C_{11}H_{10}O_3 + H_2O.$$

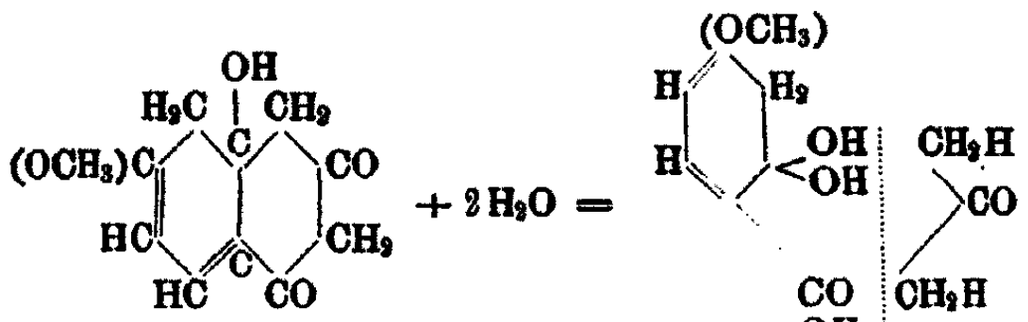


III. Spaltung des Hydroxyacetylpeonols in Peonol und Essigsäure bei weiterer Einwirkung der alkoholischen Kalilauge,

$$C_{11}H_{12}O_4 + 2H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

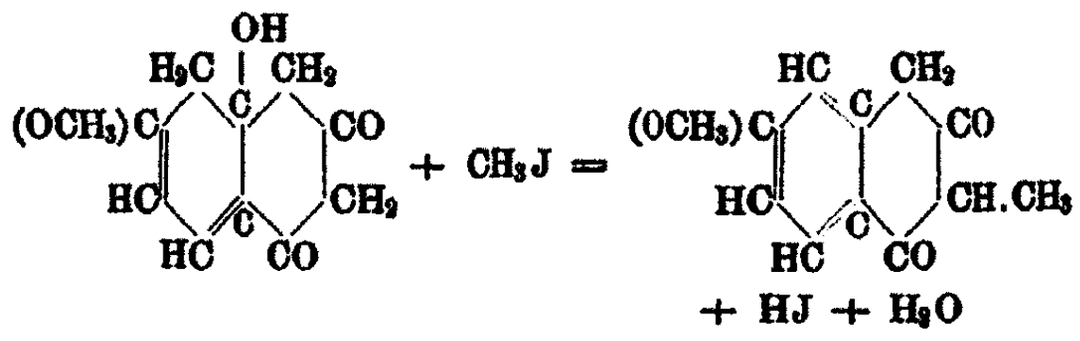


IV. Die Nebenreaction, in welcher aus Hydroxyacetylpeonol *p*-Methoxysalicylsäure gebildet wird.



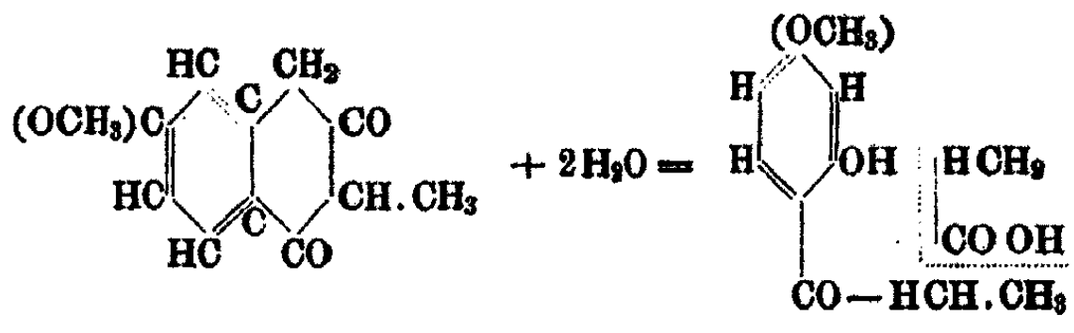
V. Entstehung des Dehydromethylacetylpeonols aus Hydroxyacetylpeonol,

$$C_{11}H_{12}O_4 + CH_3J = C_{12}H_{10}O_3 + HJ + H_2O.$$



VI. Spaltung des Dehydromethylacetylpeonols in Isomethylpeonol und Essigsäure bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge,

$$C_{12}H_{12}O_3 + 2\,H_2O = C_{10}H_{12}O_3 + C_2H_4O_2.$$



Die auch hierbei auftretende Nebenreaction, in welcher aus Dehydromethylacetylpeonol *p*-Methoxysalicylsäure entsteht, lässt sich selbstverständlich ähnlich wie bei IV erklären.

Von den in oben angeführten Reactionen auftretenden Spaltungsproducten ist blos noch die Natur des in der letzten Gleichung aufgeführten Isomethylpeonols nicht festgestellt. Isomethylpeonol ist aber nach der Gleichung IV nichts anderes als *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketon und in der That habe ich es als solches erwiesen. Im Folgenden will ich neben dem Versuche zur Charakterisirung des Isomethylpeonols noch einige Versuche mittheilen, welche zur Begründung der Structurformel des Dehydrodiacetylpeonols gedient haben.

Charakterisirung des Isomethylpeonols als *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketon.

Nach den Untersuchungen von Nagai ist das durch Verseifung des Dehydrodiacetylpeonols entstandene Methylpeonol dem normalen durch Methylirung des Peonols erhaltenen isomer, besitzt zum Unterschied von normalem Methylpeonol, dem Dimethylresacetophenon $C_6H_3COCH_3(OCH_3)_2$ einen ausgeprägten Phenolcharakter. Ich habe nun zunächst versucht, ob es, wie das Peonol, als ein aromatisches Keton eine Phenylhydrazinverbindung giebt. In der That war dies der Fall.

Isomethylpeonolphenylhydrazon.

Isomethylpeonol wurde in Eisessig aufgelöst und mit Phenylhydrazin versetzt. Ich verdünnte die Lösung mit Wasser so weit, dass eine starke Trübung eintrat, erwärmte sie auf dem Wasserbade, bis sie wieder ganz klar wurde, und liess sie darauf erkalten. Es krystallisirten daraus nach einiger Zeit farblose, lange Prismen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 101° schmolzen.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$:N-NC_6H_5H	Gefunden
N 10.37	10.30 pCt.

Nach diesem Versuche kann das Isomethylpeonol nichts anderes als *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketon, $C_6H_3\overset{1}{C}OC_2H_5(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}CH_3)$, sein.

Nun ist *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketon ein Para-Methyläther des von Goldzweig und Kaiser[1]) dargestellten Propionylresorcins. Um die vorliegende Frage unzweideutig zu entscheiden, habe ich durch partielle Methylirung[2]) des Propionylresorcins die Synthese des *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketons ausgeführt und dasselbe mit Isomethylpeonol verglichen, wobei die beiden Substanzen, entsprechend meiner Erwartung, in allen Eigenschaften vollkommen übereinstimmten.

Propionylresorcin (1 Mol.) wurde mit Kalihydrat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis die alkalische Reaction verschwand. Das Reactionsproduct wurde dann durch Abdampfen von Methylalkohol befreit und mit Wasser versetzt. Es schied sich als ein bräunlich gefärbtes Oel ab, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es farblose Tafeln dar, die genau bei 58° schmolzen. Ihre sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen des Isomethylpeonols vollständig überein.

Ber. für $C_6H_3COC_2H_5(OH)(OCH_3)$		Gefunden
C	66.76	66.58 pCt.
H	6.67	7.17 »

Dehydrodiacetylpeonol giebt, als eine die Gruppe $\equiv C—CO—CH=$ enthaltende Verbindung, eine Phenylhydrazinverbindung.

Dehydrodiacetylpeonolphenylhydrazon.

Setzt man zu der Dehydrodiacetylpeonollösung in Eisessig Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Phenylhydrazon in Form eines körnigen Krystallpulvers ab. Aus Eisessig umkrystallisirt, stellt es farblose, kurze, rhombische Prismen dar, die bei 213° schmelzen. Es ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol, selbst in kochendem sehr schwer löslich. Am leichtesten löst es sich in heissem Eisessig auf, aus welchem es sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet.

Ber. für $C_{13}H_{17}O_3:N\text{-}NC_6H_5.H$		Gefunden
C	70.81	70.36 pCt.
H	5.59	5.87 »
N	8.69	8.70 »

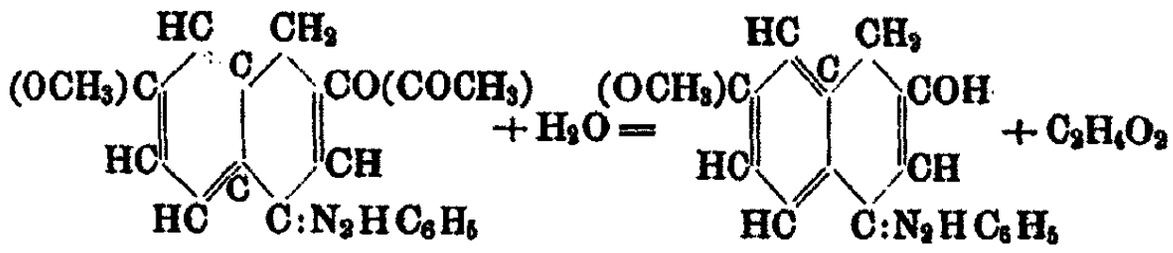
---

[1]) Journ. für prakt. Chemie 43, 90.

[2]) Bei der partiellen Methylirung des Resacetophenons wird ebenfalls das Wasserstoffatom der paraständigen Hydroxylgruppe eliminirt.

Dehydroacetylpeonolphenylhydrazon.

Kocht man Dehydrodiacetylpeonolphenylhydrazon mit gleicher Menge Kalihydrat und verdünntem Alkohol, so löst es sich darin allmählich auf. Diese alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand ist nun in Wasser klar löslich. Säuert man diese Lösung an, so scheidet sich eine weisse schmierige Masse ab, die bald schwammig und spröde wird. Sie krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen Tafeln aus, welche bei 206° unter Gasentwicklung schmelzen. In Wasser sind sie unlöslich. In Alkalien lösen sie sich leicht auf. Auch in Aether und Alkohol sind sie leicht löslich. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth. Die Analyse zeigte, dass durch Behandlung mit Alkali aus dem Dehydroacetylpeonolphenylhydrazon ein Molekül Essigsäure abgespalten ist und sich ein Phenol gebildet hat.



Ber. für $C_{17}H_{16}O_2N_2$	Gefunden
N 10.00	10.33 pCt.

Dieses Dehydroacetylpeonolphenylhydrazon verbindet mit dem Charakter des Phenylhydrazons den eines einwerthigen Phenols. Im Filtrat des beim Ansäuern abgeschiedenen Verseifungsproductes wurde die Essigsäure nachgewiesen.

Methyldehydroacetylpeonolphenylhydrazon.

Der von der Acetylgruppe befreite phenolartige Körper lässt sich in der That leicht methyliren und geht dadurch in die entsprechende Methylverbindung über. Zu diesem Zweck digerirte ich denselben mit der berechneten Menge von Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden. Danach wurde der Methylalkohol verjagt, und als Rückstand ein bräunlich gefärbtes Oel erhalten, welches bald krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt dieses Methylproduct farblose, kurze, rhombische Prismen dar, welche bei 150° schmelzen. Es ist in Alkalien nicht mehr löslich und färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls nicht mehr. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether.

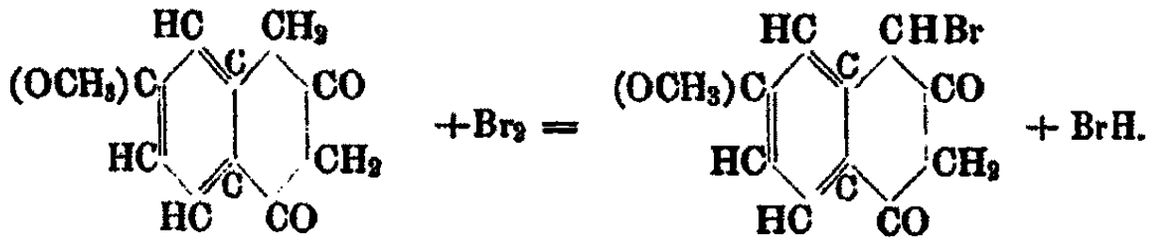
Ber. für $C_{17}H_{15}(CH_3)O_2N_2$	Gefunden
N 9.53	9.58 pCt.

Dieser Methylkörper bleibt beim Kochen mit conc. Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge unverändert.

Bromdehydroacetylpeonol.

Setzt man zu einer ätherischen Lösung des Dehydroacetylpeonols allmählich eine ätherische Bromlösung hinzu, so scheiden sich daraus feine gelbe Krystalle aus. Bei 100° getrocknet, schmelzen sie bei 175—177°. Sie sind in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Uebergiesst man sie mit Kalilauge, so verlieren sie allmählich ihre gelbe Farbe und gehen aus gelben starken Prismen in feine farblose lange Nadeln über, die bei 113° schmelzen und sich als regenerirtes Dehydroacetylpeonol erwiesen.

Die Brombestimmung in diesem Körper wurde in der Weise ausgeführt, dass der mit Aether gut ausgewaschene bei 100° getrocknete Bromkörper, in Alkohol aufgelöst, mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt wurde. Das dabei gewonnene Bromsilber wurde auf gewöhnliche Weise behandelt.



Ber. für $C_{11}H_9O_3Br$	Gefunden
Br 29.74	29.34 pCt.

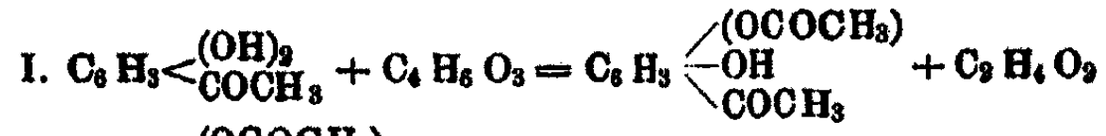
Das Chlorwasserstoffadditionsproduct des Dehydroacetylpeonols hat schon Nagai dargestellt. Ich habe auch ähnliche Bromwasserstoff- resp. Jodwasserstoffadditionsproducte erhalten, von denen das letztere schwarz gefärbt ist.

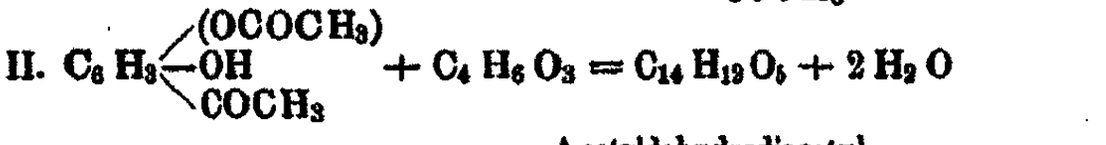
Ueber Dehydrodiacetylresacetophenon und Dehydroacetylchinacetophenon.

Die vorliegende Reaction geht bei Resacetophenon leichter als bei Peonol vor sich. Giesst man auf ein Gemisch vom gleichen Gewicht Resacetophenon und geschmolzenem Natriumacetat das doppelte Gewicht Essigsäureanhydrid, so erwärmt sich das Gemisch von selbst auf etwa 30° und es bildet sich das bei 72° schmelzende Monoacetylresacetophenon von Nencki und Sieber.[1]) Kocht man es aber einige Stunden gelinde, so geht es in das dem Dehydroacetylpeonol entsprechend zusammengesetzte Acetyldehydrodiacetylresacetophenon über, aus welchem durch Behandlung mit verdünntem Ammoniak

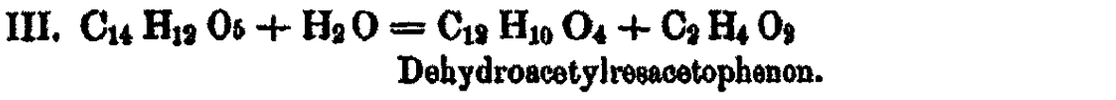
[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 147.

unter Abspaltung der Acetylgruppe Dehydroacetylresacetophenon hervorgeht.



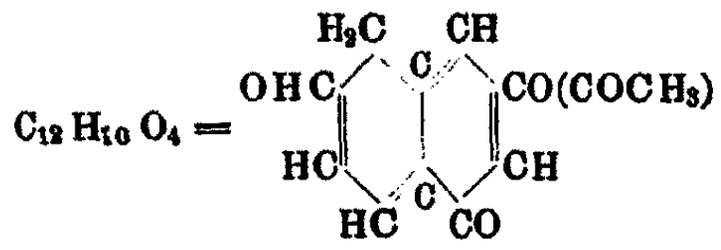


Acetyldehydrodiacetylresacetophenon.



Dehydroacetylresacetophenon.

Dass dem Dehydrodiacetylresacetophenon, dem Dehydrodiacetylpeonol entsprechend gebaut, nachstehende Structurformel zukommt,



geht daraus hervor, dass es sich durch Methylirung leicht in das letztere überführen lässt.

Acetyldehydrodiacetylresacetophenon.

10g Resacetophenon wurden mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Natriumacetats und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid während drei Stunden gelinde gekocht. Dabei färbte sich die Lösung allmählich dunkelbraun. Nach völligem Erkalten des dabei krystallinisch erstarrten Kolbeninhaltes goss ich darauf Wasser, in welchem sich das Natriumacetat auflöste und es blieb das Reactionsproduct als eine schmierige braune krystallinische Masse zurück. Diese braune Masse rührte ich mit Aether sorgfältig an; darauf wurde abgesogen und zur Entfernung des etwa unverändert gebliebenen Resacetophenons mit verdünntem Ammoniak rasch ausgewaschen.

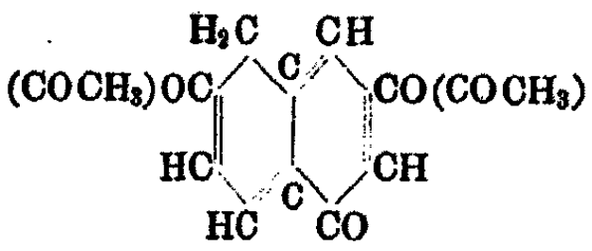
Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt das Acetyldehydrodiacetylresacetophenon starke farblose Prismen dar, welche bei 127° schmelzen. Unlöslich in Ammoniak und Alkalien, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Es färbt sich durch Eisenchlorid nicht.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_5$	Gefunden
C	64.61	64.38 pCt.
H	4.62	5.05 »

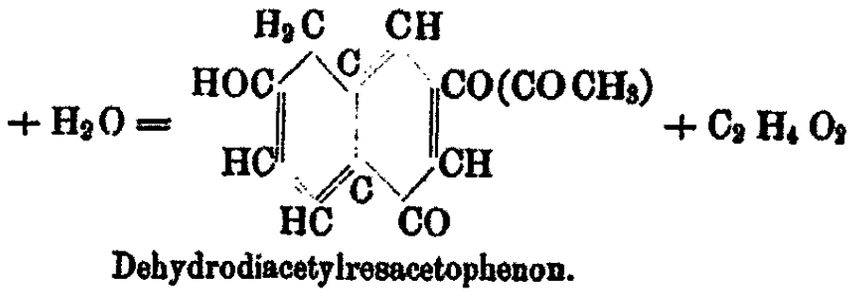
Dehydrodiacetylresacetophenon.

Lässt man Acetyldehydrodiacetylresacetophenon längere Zeit mit verdünntem Ammoniak stehen, so löst es sich darin allmählich unter Essigsäure-Abspaltung auf. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt Dehydrodiacetylresacetophenon in Form eines voluminösen Niederschlages aus.

Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es feine seidenglänzende Nadeln dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether. In Ammoniak und Alkalien löst es sich leicht auf. Auch in kohlensauren Alkalien löst es sich auf, jedoch ohne Kohlensäureentwicklung. Seine Carbonatlösung reducirt Kaliumpermanganat sofort. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.



Acetyldehydrodiacetylresacetophenon.



Dehydrodiacetylresacetophenon.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_4$		Gefunden
C	66.06	66.71 pCt.
H	4.59	5.03 »

Wie oben angedeutet, geht dieses Dehydrodiacetylresacetophenon durch Methylirung leicht in Dehydrodiacetylpeonol über. Diese Thatsache und die analoge Entstehungsweise lassen keinen Zweifel über den gleichen Bau dieser beiden Körper.

Dehydroacetylresacetophenon.

Kocht man Dehydrodiacetylresacetophenon etwa 15 Minuten mit Natriumcarbonatlösung, so geht es unter nochmaliger Essigsäure-Abspaltung in das dem Dehydroacetylpeonol entsprechende Dehydroacetylresacetophenon über. Säuert man nun die Carbonatlösung an, so fällt Dehydroacetylresacetophenon in Form eines Krystallpulvers aus.

Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es farblose, kurze, rhombische Prismen dar, welche bei 250° schmelzen. Sie sind selbst in heissem

Wasser fast unlöslich. In heissem Alkohol und Eisessig lösen sie sich ziemlich leicht auf. In Aether sind sie aber unlöslich. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, sowie in Alkalicarbonaten, jedoch ohne Kohlensäureentwicklung. Die Carbonatlösung reducirt Kaliumpermanganat sofort. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth. Kocht man sie mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit, so werden sie, entsprechend der Spaltung des Dehydroacetylpeonols, in Resacetophenon und Essigsäure gespalten. Dabei tritt ebenfalls eine kleine Menge Resorcylsäure auf.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden	
C	68.18	67.96	67.62 pCt.
H	4.55	4.93	4.75 »

Aus Dehydrodiacetylpeonol gelangte ich ebenfalls zu diesem Dehydroacetylresacetophenon, wieder zum Beweise analoger Zusammensetzung dieser beiden Dehydrodiacetylkörper.

Dehydroacetylresacetophenon aus Dehydrodiacetylpeonol.

Dehydrodiacetylpeonol wurde mit Salzsäure in zugeschmolzenem Rohr bei 160° während 5 Stunden digerirt. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein starker Druck bemerkbar und das entströmende Gas brannte mit grüner Flamme (CH_3Cl). Das Reactionsproduct war theilweise als rothbraune Krystalle an der Röhrenwandung abgesetzt, theilweise war es in Salzsäure gelöst. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle von der färbenden Substanz befreit, krystallisirte es aus dem Filtrat in harten kurzen rhombischen Prismen aus, die bei 250° schmolzen. Die sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen des aus Resacetophenon dargestellten Dehydroacetylresacetophenons vollkommen überein.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden
C	68.18	67.89 pCt.
H	4.55	4.98 »

Dehydroacetylchinacetophenon.

Dasselbe wurde aus Chinacetophenon und Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat durch 13 stündiges starkes Kochen erhalten. Aus dem Reactionsproducte habe ich bis jetzt blos das dem Dehydroacetylpeonol resp. Dehydroacetylresacetophenon entsprechende Dehydroacetylchinacetophenon isolirt. Das braungefärbte schmierige Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgekocht. Aus dem wässrigen Auszuge erhielt ich eine krystallinische Ausscheidung, die sich theilweise in Ammoniak auflöste. Aus der ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern abgeschieden und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, stellt das Dehydroacetylchinacetophenon farblose kurze Prismen dar, welche bei 220° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser,

schwer löslich in heissem. In Aether ist es unlöslich. In Ammoniak und Alkalien ist es leicht löslich, sowie in Alkalicarbonaten, jedoch ohne Kohlensäureentwicklung. Die Carbonatlösung reducirt Kaliumpermanganat sofort. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Der in Ammoniak unlösliche Theil ist noch nicht untersucht.

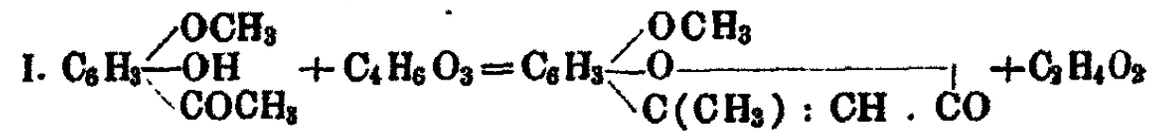
	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden			
C	68.18	68.24	68.65	68.54	pCt.
H	4.55	4.94	5.05	4.83	»

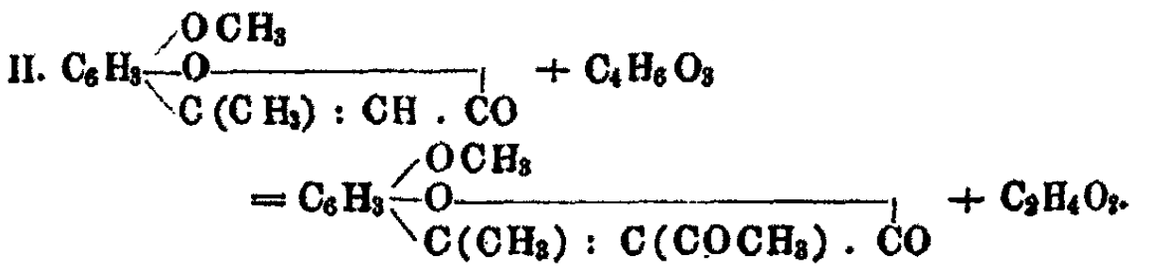
Charakterisirung des Isodehydrodiacetylpeonols als α-Acetyl-β-Methylumbelliferonmethyläther.

Das bei der Darstellung des Dehydrodiacetylpeonols in geringerer Menge auftretende bei 130° schmelzende Isodehydrodiacetylpeonol ist dem ersteren isomer und hat die gleiche empirische Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_4$. Nagai hat schon aus ihm durch Kochen mit Kalilauge neben Essigsäure einen cumarinartigen bei 159° schmelzenden Körper $C_{11}H_{10}O_3$ erhalten, in welchem er den β-Methylumbelliferonmethyläther von v. Pechmann und Duisberg[1]) vermuthet. Ich habe nun durch genauere Untersuchungen die Richtigkeit seiner Vermuthung festgesetzt und das Isodehydrodiacetylpeonol als α-Acetyl-β-Methylumbelliferonmethyläther erkannt.

Schon beim Stehen der alkoholischen Lösung des Isodehydrodiacetylpeonols mit Ammoniak krystallisirt unter Essigsäureabspaltung β-Methylumbelliferonmethyläther aus. Zur Identificirung desselben habe ich aus ihm die Methyläthersäure $CH_3O.C_6H_3.OH.C(CH_3):CH.COOH$, deren Methylester $(CH_3O)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH.COOCH_3$ und aus ihm die Dimethylsäure $(CH_3O)_2C_6H_3.C(CH_3):CH.COOH$ dargestellt, deren Eigenschaften mit den von v. Pechmann und Duisberg beschriebenen vollkommen übereinstimmen.

In diesem Fall muss sich offenbar β-Methylumbelliferonmethyläther nach der Perkin'schen Reaction gebildet haben, welcher darauf durch weitere Einwirkung des Essigsäureanhydrides in das α-Acetylderivat übergeht.



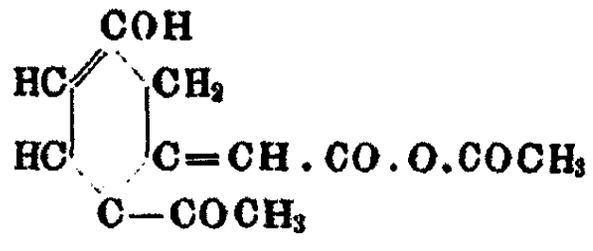


[1]) Diese Berichte XVI, 2124.

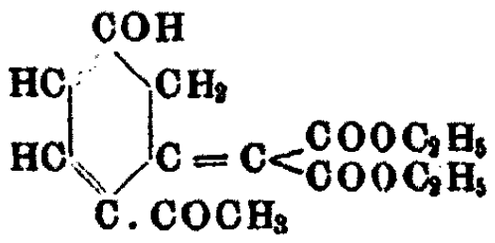
Entsprechend der Bildung des α-Acetyl-β-Methylumbelliferonmethyläthers aus Peonol habe ich auch aus Resacetophenon neben dem Dehydrodiacetylresacetophenon eine geringe Menge von Acetyl-β-Methylumbelliferon vom Schmp. 150° erhalten, aus welchem durch Verseifung β-Methylumbelliferon selbst gewonnen wurde.

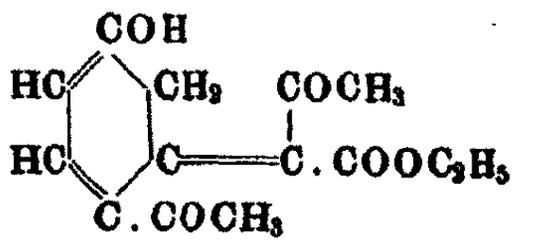
Um diese nebenhergehende Perkin'sche Reaction zu erzielen, muss man aber das Gemenge von Resacetophenon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat viel länger und stärker kochen, als es oben bei der Darstellung des Acetyldehydrodiacetylresacetophenons angegeben ist. Dabei habe ich ferner die Erfahrung gemacht, dass durch starkes langes Kochen eine regressive Essigsäureabspaltung aus dem Acetyldehydrodiacetylresacetophenon vor sich geht, denn es ist in dem auf diese Weise gewonnenen Reactionsproduct viel Dehydrodiacetylresacetophenon neben wenig Acetyldehydrodiacetylresacetophenon und sogar Dehydroacetylresacetophenon enthalten. Dass ich aus Chinacetophenon hauptsächlich Dehydroacetylchinacetophenon erhalten habe, rührt auch wahrscheinlich von zu langem und zu starkem Kochen her.

Meine vorliegende Arbeit ist noch nicht abgeschlossen. Vor allen Dingen habe ich mich bemüht, das oben entwickelte hypothetische Zwischenproduct



zu fassen. Aber es ist mir bis jetzt nicht gelungen. Dagegen ist es vielleicht möglich, aus Resacetophenon und Malonsäureäther resp. Acetessigester eine entsprechende Verbindung von folgender Zusammensetzung darzustellen.





In der That habe ich schon aus Resacetophenon und Malonsäureäther mittelst wasserfreien Natriumacetates ein in alkalischer Lösung schön blau fluorescirendes Condensationsproduct erhalten, über dessen Natur ich nächstens berichten werde.

188. Y. Tahara: Ueber das *o*-Oxyacetophenon.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Von den drei theoretisch möglichen Monooxyacetophenonen ist bis jetzt blos der Parakörper bekannt. Denselben hat Klingel[1]) aus *p*-Amidoacetophenon durch Diazotiren und darauffolgendes Kochen des entstandenen Diazokörpers mit Wasser dargestellt und beschreibt ihn als Nadeln, die bei 107° schmelzen. Ich habe nun vom *o*-Methoxybenzoylessigester ausgehend das *o*-Oxyacetophenon erhalten.

Der *o*-Methoxybenzoylessigester wurde nach Claisen's Methode[2]) durch Behandeln eines Gemisches aus Methyläthylsalicylat und Essigester mit Natrium bereitet, und derselbe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das *o*-Methoxyacetophenon verwandelt, das schliesslich mit Salzsäure entmethylirt wurde.

o-Methoxybenzoylessigester.

50 g Methyläthylsalicylat (1 Mol.) und 24.5 g (1 Mol.) Essigester wurden in einen Kolben zusammengebracht und 6.4 g (1 Mol.) Natrium in Drahtform eingetragen. Die Anfangs träge Wasserstoffentwicklung wurde durch einen Zusatz von wenig absolutem Alkohol (etwa 2 g) bedeutend lebhafter. Nach etwa 18stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war das Natrium verschwunden. Die erkaltete bräunliche dickliche Masse wurde darauf mit Wasser versetzt, wobei der gebildete Methoxybenzoylessigester zum grossen Theil in Lösung blieb, während unverändertes Methyläthylsalicylat und Essigester nebst einer geringen Menge des Methoxybenzoylessigesters in Form eines braunen Oels zu Boden fiel. Um aus letzterem noch den Methoxybenzoylessigester zu gewinnen, schüttelte ich seine ätherische Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge so lange wiederholt aus, bis fast nichts mehr in die Natronlauge überging. Die sämmtlichen alkalischen Flüssigkeiten säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Methoxybenzoylessigester sich wieder ölig abschied. Dieser noch hauptsächlich mit nebenbei gebildetem Acetessigester verunreinigte Methoxybenzoylessigester konnte durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck nicht gereinigt werden, denn er zersetzte sich dabei zum grössten Theil. Zur Entfernung von beigemengtem Acetessigester wurde das Oel zuerst für sich, dann in ätherischer Lösung mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt. Aus der so gereinigten und durch Behandeln mit Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt

[1]) Diese Berichte XVIII, 691.

[2]) Diese Berichte XX, 653.

waren, entfärbten ätherischen Lösung wurde dann schliesslich der Methoxybenzoylessigester durch verdünnte Natronlauge ausgezogen und durch Ansäuern wieder abgeschieden. Der so gewonnene Methoxybenzoylessigester wurde dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure völlig getrocknet. Derselbe betrug 23 g. Die Ausbeute beträgt also 46 pCt. von der in Arbeit genommenen Menge des Methyläthylsalicylates.

Der *o*-Methoxybenzoylessigester bildet ein farbloses Oel von eigenthümlich aromatischem Geruche, welches sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt überdestilliren lässt. Derselbe ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Alkalien, seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt.

Ber. für $C_6H_4<^{(2)OCH_3}_{(1)COCH_2COOC_2H_5}$		Gefunden
C	64.86	64.65 pCt.
H	6.31	6.45 »

Der *o*-Methoxybenzoylessigester verbindet sich mit Phenylhydrazin sehr leicht zu *o*-Methoxyphenyl-phenylpyrazolon.

o-Methoxyphenyl-phenylpyrazolon.

Bringt man eine essigsaure Lösung von Methoxybenzoylessigester mit einer ebenfalls essigsauren Phenylhydrazinlösung zusammen, so wird die Flüssigkeit nach kurzer Zeit von schönen farblosen Prismen von *o*-Methoxyphenyl-phenylpyrazolon durchsetzt.

$$C_6H_4<^{OCH_3}_{COCH_2COOC_2H_5} + H_2N.NHC_6H_5$$
$$= C_6H_4<^{OCH_3}_{C\,.\,CH_2CO} \quad + C_2H_5(OH) + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\quad N\text{——}NC_6H_5$$

Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 114°. Es ist kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in heissem Alkohol. Alkalien nehmen es auch leicht auf. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rothbraun. Von Salzsäure wird es wenig aufgenommen.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C	72.18	72.12 pCt.
H	5.26	5.96 »
N	10.53	10.44 »

o-Methoxybenzoylessigsäure.

Methoxybenzoylessigester wurde in verdünnter Natronlauge aufgelöst. Nach dreitägigem Stehen wurde die Lösung vorsichtig mit

verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Oel nahm ich in Aether auf und schüttelte die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung aus, in welche die Methoxybenzoylessigsäure überging, während der etwa unverändert gebliebene Ester im Aether zurückblieb. Beim Ansäuern der Carbonatlösung schied sich die Säure wieder in Form eines Oels ab, welches beim Stehen krystallinisch erstarrte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt sie farblose tafelförmige Krystalle dar, welche bei 68° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Sie ist schwer löslich in Wasser. Aether und Alkohol nehmen sie in allen Verhältnissen auf. Sie wird durch Eisenchlorid schön weinroth gefärbt. Die wässrige Lösung ihres Ammonsalzes wird durch Bleiacetat sogleich, durch Silbernitrat nach einigem Stehen gefällt. Ihr Silbersalz bildet schöne Prismen. Mit Phenylhydrazin bildet sie auch eine schön krystallisirende Verbindung.

Ber. für $C_6H_4<^{(OCH_3)\ (2)}_{COCH_2COOH\ (1)}$		Gefunden
C	61.86	61.81 pCt.
H	5.15	5.54 »

o-Methoxyacetophenon.

Dasselbe bildet sich bei der Verseifung des *o*-Methoxybenzoylessigesters durch verdünnte Schwefelsäure. Zu diesem Zweck habe ich den Ester mit verdünnter Schwefelsäure während 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Oel in Aether aufgenommen. Um den unverändert gebliebenen Ester zu beseitigen, schüttelte ich die ätherische Lösung mehrere Male mit Natronlauge aus. Hierauf wurde der Aether abdestillirt und es blieb als Rückstand ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches durch Destillation weiter gereinigt wurde.

Das *o*-Methoxyacetophenon stellt ein schwach aromatisch riechendes Oel dar, welches bei 240° (712 mm Barometerstand) unzersetzt überdestillirt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Es wird durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt und von Alkalien nicht mehr gelöst. Vermischt man es in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin, so scheidet sich eine Phenylhydrazinverbindung in schönen farblosen bei 86° schmelzenden Blättchen aus, die sich jedoch beim Trocknen im Exsiccator unter Bräunung und Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Ber. für $C_6H_4<^{OCH_3\ (2)}_{COCH_3\ (1)}$		Gefunden
C	72.00	72.33 pCt.
H	6.67	7.01 »

o-Oxyacetophenon.

Methoxyacetophenon wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 130° während 6 Stunden digerirt. Neben Chlormethyl erhielt ich ein braun gefärbtes Oel, welches durch Natronlauge seiner ätherischen Lösung entzogen wurde. Durch Ansäuern, Ausäthern und Abdampfen des Aethers erhielt ich das *o*-Oxyacetophenon in Form eines bräunlich gefärbten Oels, welches durch Destillation gereinigt wurde.

Das so dargestellte *o*-Oxyacetophenon bildet ein farbloses Oel von einem stark an Phenol erinnernden Geruch. Es destillirt bei 213° (717 mm Barometerstand) unzersetzt über. Schwer löslich in Wasser. Aether, Alkohol und Eisessig nehmen es in allen Verhältnissen auf. Durch Eisenchlorid wird es prachtvoll violetroth gefärbt.

Uebergiesst man es mit concentrirter Natronlauge, so erstarrt es zu einer weissen Krystallmasse von Oxyacetophenonnatrium, welches aus Alkohol in schönen farblosen Blättchen krystallisirt erhalten werden kann.

Ber. für $C_6H_4<^{OH\ (2)}_{COCH_3\ (1)}$		Gefunden
C	70.59	70.24 pCt.
H	5.88	5.96 »

Oxyacetophenon und Phenylhydrazin vereinigen sich in ihren essigsauren Lösungen zu

o-Oxyacetophenonphenylhydrazon.

Beim Erwärmen der beiden essigsauren Lösungen tritt starke Trübung ein und beim Erkalten krystallisirt das *o*-Oxyacetophenonphenylhydrazon in feinen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 107° schmelzen. Die Substanz ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Eisessig. Auch von Alkalien wird sie leicht aufgenommen.

Ber. für $C_6H_4<^{OH}_{C=N.NH.C_6H_5}$ CH_3		Gefunden
N	12.39	12.25 pCt.

Acetyloxyacetophenon.

Dasselbe wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Oxyacetophenonnatrium dargestellt. In das in Aether suspendirte Oxyacetophenonnatrium trug ich die berechnete Menge Acetylchlorid ein. Der Aether wurde nach Trennung vom Chlornatrium abgedampft. Dabei hinterblieb das Acetyloxyacetophenon als ein Oel, welches bald

krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde es gereinigt. Das Acetyloxyacetophenon bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 89°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. Es wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Ber. für $C_6H_4<^{OCOCH_3}_{COCH_3}$		Gefunden
C	67.41	67.09 pCt.
H	5.61.	5.74 »

189. A. Hantzsch: Bemerkung über den sogenannten Carbacetessigäther.

(Eingegangen am 7. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In seinem »Beitrag zum Studium des Acetessigäthers« [1]) hat Hr. P. Genvresse — abgesehen davon, dass er das Chlorirungsproduct dieses Esters, welches ich als α-Derivat erkannt habe [2]), als γ-Derivat auffasst — auch die Einwirkung von Salzsäure auf Acetessigäther, bezw. den sogen. »Carbacetessigäther« Duisberg's eingehend untersucht, und von der empirischen Formel $C_8H_{10}O_3$ desselben ausgehend, eine Constitutionsformel aufgestellt und eine ganze Reihe von Derivaten auf sie bezogen.

Wie ich bereits in der Untersuchung über die Condensation des Acetessigäthers durch Schwefelsäure [3]) vermuthungsweise ausgesprochen habe, wirkt Salzsäure auf diesen Ester in ganz derselben Weise; wie darauf hin Frau N. Polonowska in diesen Berichten [4]) veröffentlicht hat, ist der sogen. Carbacetessigäther ($C_8H_{10}O_3$) in Wirklichkeit nichts anderes, als unreiner Isodehydracetsäureäther ($C_{10}H_{12}O_4$).

Zürich, im April 1892.

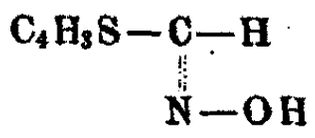
---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6], 24, 46—126 und diese Berichte XXV, Ref. 204.
[2]) Hantzsch und Schiffer, diese Berichte XXV, 730.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 222, 36.
[4]) Diese Berichte XIX, 2402.

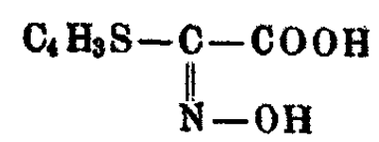
190. Paul Douglas: Ueber einige stickstoffhaltige Thiophen- und Furfuranderivate.

(Eingegangen am 7. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wie Prof. A. Hantzsch dargethan hat [1]), kann aus dem analogen Verhalten von Thiophen- und Benzolderivaten auf die Configuration gewisser Oxime der Thiophenreihe geschlossen werden. Die Oxime dieser Gruppe sind bisher — mit Ausnahme des Thiënylphenylketoxims — nicht in zwei Stereoisomeren bekannt. Allein die nur in einer Form existirenden Oxime des Thiophenaldehyds und der Thiënylglyoxylsäure verhalten sich physikalisch und chemisch dem Benzsynaldoxim und der Benzsynaldoximcarbonsäure so analog, dass sie sicher ebenfalls den Synaldoximen zugehören und folgenden Configurationsformeln entsprechen:

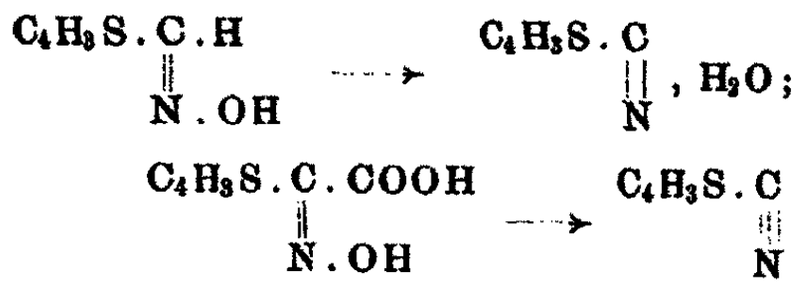


Thiophensynaldoxim.



Thiophensynaldoximcarbonsäure (Oxim der Thiënylglyoxylsäure).

Diese Auffassung gründet sich — abgesehen von den äusseren Eigenschaften — vor Allem darauf, dass die beiden Oxime schon im freien Zustande, bezw. in Form ihrer Acetate sehr leicht unter Abspaltung der räumlich benachbarten Gruppen (H und OH, bezw. COOH und OH) in Thiophennitril übergehen.



Letztere Reaction gestattet zugleich, das Thiophennitril, welches bisher nur wenig bekannt war, bequemer als aus Thiophensulfosäure und Cyankalium [2]) darzustellen.

Thiophennitril, $C_4H_3S.CN$.

Man verwandelt Thiophen in Acetothiënon, dieses in Thiënylglyoxylsäure, und braucht nur die letztere Säure in rohem Zustande

[1]) Diese Berichte XXIV, 34.

[2]) V. Meyer und H. Kreis, diese Berichte XVI, 2173.

mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin zu kochen, um mit den Wasserdämpfen übergehendes, bereits reines Thiophennitril zu erhalten. In ätherischer Verdünnung mit Kaliumcarbonat getrocknet, siedet es constant bei 192°.

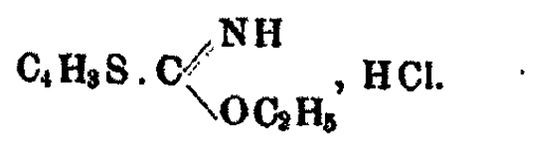
Das bisher noch nicht analysirte Nitril ergab:

Ber. für $C_4H_3S.CN$	Gefunden
S 28.9	29.3 pCt.

Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Aus einer bestimmten Gewichtsmenge Acetothiënon wurde etwa ebenso viel rohe Thiënylglyoxylsäure, und aus dieser die Hälfte des Gewichtes, d. i. über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an fractionirtem Nitril erhalten.

Aus dem Thiophennitril wurde durch Einleiten trocknen Chlorwasserstoffs in die alkoholische Lösung in Krystallen erhalten

salzsaurer Thiophenimidoäthyläther,

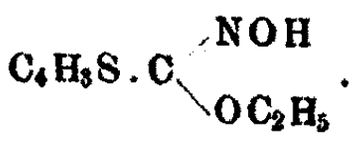


$C_4H_3S.C(NH)(OC_2H_5)$, HCl.

Ber. für $C_7H_{10}NSOCl$	Gefunden
Cl 20.2	20.1 pCt.

Der freie Imidoäther wird aus dem Chlorhydrate durch Natron als ein gelbliches Oel von eigenartigem Geruch abgeschieden. Er wurde direct weiter verarbeitet zu

Thiophenoximidoäther oder Aethylthiophenhydroximsäure,



$C_4H_3S.C(NOH)(OC_2H_5)$.

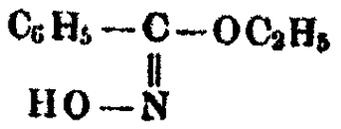
Thiophenimidoäther wurde der alkalisch gemachten Lösung seines Chlorhydrates mit Aether entzogen und mit der anderthalbfachen Menge von Hydroxylaminchlorhydrat in concentrirter wässrig-alkoholischer Lösung schwach erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich wohlausgebildete Krystalle aus, die am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und bei 67° schmelzen.

Ber. für $C_7H_9SNO_2$	Gefunden
N 8.2	8.1 pCt.

Bekanntlich existiren nach Lossen zwei verschiedene Aethylbenzhydroximsäuren,  , welche von A. Werner[1]) als

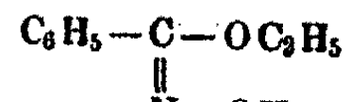
[1]) Diese Berichte XXV, 27.

Stereoisomere von den Configurationen



Aethylsynbenzhydroximsäure

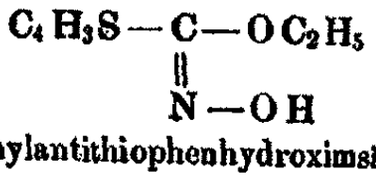
und



Aethylantibenzhydroximsäure

erkannt worden sind. Erstere schmilzt bei 53.5°, letztere bei 67.5—68°.

In der Thiophenreihe wurde hier, wie auch sonst, nur ein Oxim gefunden; wenigstens entstand unter den angegebenen Bedingungen und auch auf andere Weise nur das bei 67° schmelzende Product. Da dieses aber fast denselben Schmelzpunkt besitzt, wie die Aethylantibenzhydroximsäure, so wird auch hier, wie beim Thiophenaldoxim, die Configuration mit Gegenstellung des Thiophen- und Wasserrestes vorliegen; d. i. die einzig bekannte Form ist die der Aethylantibenzhydroximsäure analoge



Aethylantithiophenhydroximsäure.

Beiläufig wurde auch festgestellt, dass aus Thiophennitril durch Hydroxylamin Thiophenamidoxim und aus Thiophenimidoäther durch Ammoniak Thiophenamidin entsteht.

Einige ähnliche Reactionen wurden auch in der Furfuranreihe ausgeführt.

Furfuronitril, $C_4H_3O.CN$,

ist zwar bereits von Wallach, bezw. Ciamician und Dennstedt[1]) aus Brenzschleimsäure vermittelst ihres Amids erhalten worden, entsteht jedoch ebenfalls weit bequemer aus Furfurol, Hydroxylamin und Essiganhydrid, wobei man das Furfuraldoxim ebenfalls nicht weiter zu reinigen braucht.

Furfurol wird mit der entsprechenden Menge einer neutralen Hydroxylaminlösung schwach erwärmt, der krystallinisch erstarrte ätherische Extract mit Essiganhydrid übergossen, unter gelindem Erwärmen gelöst und alsdann sofort mit Sodalösung neutralisirt. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel ist reines Furfuronitril; es siedet nach dem Trocknen über Potasche, wie angegeben, bei 147°.

Furfurimidoäthyläther entsteht schwieriger als Thiophenimidoäther. Unter den daselbst angegebenen Bedingungen verwandelt sich das Furfuronitril grösstentheils in eine schwarze, kohlige Masse. Behandelt man jedoch das Nitril in stark alkoholischer Verdünnung unter Eiskühlung vorsichtig mit Salzsäuregas, so erhält man zwar auch eine

[1]) Diese Berichte XIV, 751 und 1058.

stark geschwärzte Abscheidung, aber aus dieser nach Behandlung mit wässriger Sodalösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol, wobei etwas Kohle zurückbleibt, schneeweisse Krystalle, die wahrscheinlich den freien Imidoäther darstellen, aber sehr leicht zersetzlich sind.

Thio-Brenzschleimsäureamid, $C_4H_3O.CS.NH_2$, wird dagegen leicht durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Nitril gebildet. Am besten leitet man in eine Lösung gleicher Theile Nitril und Alkohol mit dem doppelten Volum Aether trockenen Schwefelwasserstoff ein; beim schwachen Erwärmen scheiden sich nach Zusatz 25procentigen Ammoniaks gelbliche Krystalle ab, die sich in kaltem Wasser kaum, leicht in heissem, sowie in Alkohol und Aether lösen, und nach dem Umkrystallisiren bei 127° schmelzen.

Ber. für C_5H_5NSO	Gefunden
S 25.2	24.9 pCt.

Auch andere ähnliche Reactionen lassen sich mit Furfuronitril leicht ausführen; so giebt es mit neutralem Hydroxylamin bei etwa 70° ein krystallisirendes Amidoxim.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

---

191. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 30. März).

II. Theil. *Natriumchlorid und Kupfersulfat.*

Im ersten Theil [1]) habe ich gezeigt, dass die beobachteten Gefrierpunkte schwacher Lösungen von Schwefelsäure nicht innerhalb des Versuchsfehlers mit den nach der Dissociationshypothese berechneten Werthen übereinstimmen, und dass eine sorgfältige Prüfung derselben der Ansicht zur Stütze dient, dass sie mehr oder weniger plötzliche Krümmungswechsel an gewissen Punkten anzeigen. Um festzustellen, ob andere Elektrolyte zu ähnlichen Schlussfolgerungen führen, wurden Natriumchlorid und Kupfersulfat zur Untersuchung ausgewählt; das erstere als ein Beispiel, in welchem das Salz sich in hohem Maasse

[1]) Diese Berichte XXV, 1099.

dissociiren soll, das letztere als ein Beispiel in umgekehrtem Sinne. Betreffs der Einzelheiten der Bestimmungs- und Prüfungsmethoden verweise ich auf den ersten Theil meiner Abhandlung.

Natriumchlorid.

Die experimentellen Resultate sind in Columne VII von Tabelle I wiedergegeben. Wenn man dieselben gemäss der molecularen oder procentischen Zusammensetzung (Columne II und I) aufzeichnet, so bilden sie eine Linie, welche aus wenigstens zwei abgegrenzten Theilen besteht. Der erste Theil bildet eine nach unten gekrümmte Curve bis zu einer Stärke von 0.3 Molekülen auf 100 H_2O oder 0.06°, der zweite eine langsam nach der entgegengesetzten Richtung geneigte Curve. Man kann eine gerade Linie ziehen, welche die experimentelle Figur an zwei Punkten schneidet, wie man aus den in Columne XV enthaltenen Werthen ersieht.

Die Moleculardepression für die schwächsten Lösungen ist abnorm gering [1]); sie verringert sich mit zunehmender Verdünnung von etwa 0.06 Molekülen an bis zur unendlichen Verdünnung. Diese Thatsache erscheint unvereinbar mit der Dissociationshypothese, nach welcher die Verdünnung — und bei den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Werthen trifft das in diesem Falle auch zu — die Dissociation erhöhen und mithin die Moleculardepression gleichfalls vergrössern sollte. Auch kann betreffs der wahren Natur der in dieser Region gewonnenen Resultate kaum noch ein Zweifel obwalten, denn von 0.06 Molekülen aufwärts sind nicht weniger als 18 experimentelle Punkte vorhanden, und die Regelmässigkeit, welche dieselben zeigen, ist eine sehr zufriedenstellende. Eine Erhöhung sowohl als eine Verminderung der Concentration über 0.06 Moleküle hinaus bewirkt eine Abnahme der Moleculardepression. Im Folgenden gebe ich die Werthe bei einigen ausgewählten Punkten.

Moleküle auf 100 H_2O	Depression	Molecular-Depression.
0.005	0.0087°	1.74°
0.01	0.0177°	1.77°
0.02	0.0379°	1.89°
0.03	0.0589°	1.96°
0.05	0.0992°	1.98°
0.1	0.1958°	1.958°
0.25	0.4816°	1.925°
0.5	0.9544°	1.909°
0.85	0.6113°	1.895°

[1]) Bei der Schwefelsäure fand das Umgekehrte statt.

Columne VI in Tabelle 1 enthält die Depression, wie sie sich aus der Leitfähigkeit berechnet, und Columne VIII die Differenzen zwischen dieser und den beobachteten Werthen. Die negativen Differenzen sind beträchtlich bis zu einer Stärke von 0.1 pCt., darauf findet eine ziemlich gute Uebereinstimmung statt bis zu 0.5 pCt., obgleich der allmähliche Wechsel, welcher sich in den Vorzeichen der Differenzzahlen vollzieht, anzeigt, dass selbst in dieser Region die zwei Reihen von Werthen Linien bilden, welche etwas gegen einander geneigt sind. Von 0.5 pCt. aufwärts sind die Differenzen sämmtlich positiv und nehmen an Grösse zu, bis sie die Höhe von 0.07^0 erreichen, was dem hundertfachen des mittleren experimentellen Fehlers entspricht. Es ist aus der blossen Anschauung ersichtlich, dass man nicht behaupten kann, die berechneten und beobachteten Werthe zeigten irgend welche wirkliche Uebereinstimmung mit einander; thatsächlich beträgt der Gesammtfehler, welchen die Differenzen aufweisen, wenn man ihn in der in meiner vorigen Abhandlung beschriebenen Weise abschätzt, nicht weniger als das 374fache des Versuchsfehlers. Es geht ferner aus der Anordnung der Vorzeichen der Differenzen hervor, dass die Annahme irgend einer Fehlerquelle, welche entweder der Stärke der Lösung oder der Grösse der Depression proportional ist, die Uebereinstimmung nur schlechter statt besser machen würde; wir sind daher zu der Annahme gezwungen, dass auch in diesem Falle die Beziehung zwischen dem Gefrierpunkt und der elektrischen Leitfähigkeit nicht genau, sondern nur in einer sehr rohen Weise durch die Formel zum Ausdruck kommt, welche von den Anhängern der Dissociationstheorie für dieselbe aufgestellt worden ist. Es ist ferner zu beachten, dass wir im vorliegenden Falle naturgemäss eine bessere Uebereinstimmung erwarten sollten als bei der Schwefelsäure, da die Bestimmung des Werthes der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung hier keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Die ganze, die Resultate darstellende Figur lässt sich nicht mit Hülfe eines biegsamen Drahtes als eine einzige Curve aufzeichnen, ohne dass sich bei den experimentell bestimmten Punkten ein Fehler herausstellt, welcher bei weitem grösser ist als zulässig ist. Aus Columne IX sieht man, dass eine solche Zeichnung einen gesammten scheinbaren Fehler ergiebt, der 29 mal grösser ist, als der experimentelle Fehler, obgleich bei Ausführung der Zeichnung der Draht in eine wellige Form gedreht worden war (w-Curve in der Tabelle), um ihn mit den Punkten so viel als möglich in Uebereinstimmung zu bringen. Aber obgleich das Vorhandensein eines Knickes in der Region der sehr schwachen Lösungen unzweifelhaft scheint, so ist doch seine Lage keineswegs sicher. Er kann bei 0.1 pCt. oder bei 0.2 pCt. liegen, oder es kann sich auch an jedem dieser Punkte ein Knick befinden, und es kann ferner ein zweiter Knick bei der höheren Con-

centration von 1.2 pCt. vorhanden sein. Wenn man die Linie in vier nicht wellenförmigen Curven (n. w-Curven der Tabelle) zeichnet, welche an all diesen drei Punkten abbrechen, so wird der Gesammtfehler der Zeichnung $E = 0.00075^0$ (Columne IX), ein Werth, welcher fast genau mit dem mittleren Versuchsfehler übereinstimmt, wie derselbe nach der graphischen Methode bestimmt worden ist, nämlich zu 0.00071^0; das Verhältniss zwischen den beiden Werthen ist 1.05 : 1. Doch lässt sich der Knick bei 0.2 pCt. überbrücken, wie in Columne XI gezeigt wird, ohne dass sich der relative Fehler der Zeichnung wesentlich erhöht (1.12 : 1), und in derselben Weise können wir bei Anwendung wellenförmiger Curven den Knick bei 0.1 pCt. überbrücken und ebenso den bei 1.2 pCt. (wenn der Knick bei 0.2 pCt. beibehalten wird), ohne dass sich der relative Fehler über 1.28 erhöht (Columne XII). Eine geringfügige Modification dieser Zweicurvenfigur ist in Columne XIII illustrirt, wo eine nicht wellenförmige und eine wellenförmige Curve angewandt sind und der Knick auf 0.1 statt auf 0.2 pCt. gelegt ist. Wenn wir aber den Versuch machen, die Knicke bei 0.1 und 0.2 pCt. zu überbrücken, so erhalten wir eine Figur mit einem Fehler, der 34 mal grösser ist als der experimentelle Fehler. Dies beweist, dass das Vorhandensein von Knicken hier sicher ist, obgleich ihre Lage und selbst die Anzahl der vorhandenen Knicke zweifelhaft ist. Einstweilen können wir die Viercurvenzeichnung, welche die Existenz von drei Knicken darstellt, annehmen, da sie diejenige ist, welche am nächsten mit dem Versuchsfehler übereinstimmt.

Man sieht, dass mann nur bei Anwendung der wahrscheinlich complicirteren Form der Curven, nämlich der wellenförmigen Curven, die Knicke bei 0.1 und 1.2 pCt. einigermaassen gut zu überbrücken vermag, und ich bin geneigt zu glauben, dass eine jede Zeichnung, welche die Anwendung solcher Curven nothwendig macht, *unwahrscheinlich* ist. Es giebt zwar meines Wissens a priori keinen Grund, warum die physikalischen Eigenschaften von Lösungen, wenn man sie nach ihrer procentischen oder molecularen Zusammensetzung aufzeichnet, nicht wellenförmige Curven bilden sollten, warum mit andern Worten nicht eine Wendung vorhanden sein sollte, ohne dass ein Krümmungswechsel stattfindet, aber eine grosse Zahl von Fällen, welche ich vor Kurzem untersucht habe, veranlassen mich zu der Annahme, dass solche Wendungen unwahrscheinlich sind; unter all den Curven, welche ich untersucht habe, ist nur eine (vielleicht zwei) und das ist eine zweifelhafte, bei welcher eine wellenförmige Curve zur Ueberbrückung eines Knickes angewandt werden kann, ohne dass eine Vergrösserung und zwar im allgemeinen eine beträchtliche Vergrösserung des scheinbaren Fehlers der Punkte eintritt.[1])

[1]) Siehe Phil. Mag. 33, 141 und diese Berichte XXIV, 3395.

Tabelle I. Depression des Gefrierpunktes

Mittlerer experimenteller

NaCl =

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Procente NaCl Ip.	Moleküle auf 100 H_2O	Moleküle im Liter	Specifisches Gewicht	i	Depression berechnet	Depression gefunden	Differenz
0.0056	0.0017	0.0010	1.0000	1.9790	0.0036°	0.0015°	—0.0021°
0.0114	0.0035	0.0020	1.0001	1.9690	0.0073	0.0062	—0.0011
0.0160	0.0049	0.0027	1.0001	1.9632	0.0102	0.0077	—0.0025
0.0211	0.0065	0.0036	1.0001	1.9580	0.0134	0.0118	—0.0016
0.0264	0.0081	0.0045	1.0002	1.9530	0.0167	0.0147	—0.0020
0.0316	0.0097	0.0054	1.0002	1.9492	0.0199	0.0170	—0.0029
0.0369	0.0114	0.0063	1.0003	1.9457	0.0233	0.0213	—0.0020
0.0424	0.0131	0.0073	1.0003	1.9425	0.0267	0.0255	—0.0012
0.0522	0.0161	0.0089	1.0003	1.9370	0.0328	0.0295	—0.0033
0.0620	0.0191	0.0106	1.0004	1.9322	0.0388	0.0366	—0.0022
0.0729	0.0224	0.0125	1.0005	1.9262	0.0455	0.0435	—0.0020
0.0832	0.0256	0.0143	1.0006	1.9223	0.0518	0.0488	—0.0030
0.0936	0.0288	0.0160	1.0007	1.9180	0.0582	0.0589	+0.0007
0.1043	0.0321	0.0179	1.0007	1.9140	0.0647	0.0645	—0.0002
0.1224	0.0377	0.0210	1.0009	1.9078	0.0757	0.0755	—0.0002
0.1419	0.0437	0.0243	1.0010	1.9023	0.0875	0.0866	—0.0009
0.1614	0.0497	0.0277	1.0012	1.8963	0.0992	0.0986	—0.0006
0.1820	0.0561	0.0312	1.0013	1.8910	0.1116	0.1112	—0.0004
0.2032	0.0626	0.0349	1.0015	1.8865	0.1243	0.1247	+0.0004
0.2556	0.0788	0.0439	1.0019	1.8773	0.1556	0.1546	—0.0010
0.3137	0.0968	0.0539	1.0023	1.8683	0.1902	0.1927	+0.0025
0.3608	0.1114	0.0620	1.0026	1.8623	0.2182	0.2197	+0.0015
0.4149	0.1282	0.0713	1.0030	1.8560	0.2501	0.2502	+0.0001
0.5147	0.1592	0.0885	1.0038	1.8455	0.3087	0.3075	—0.0012
0.6182	0.1914	0.1064	1.0045	1.8360	0.3692	0.3713	+0.0021
0.7152	0.2217	0.1232	1.0053	1.8290	0.4258	0.4280	+0.0022
0.8203	0.2545	0.1414	1.0061	1.8208	0.4866	0.4910	+0.0044
0.9167	0.2847	0.1581	1.0068	1.8142	0.5422	0.5479	+0.0057
1.0163	0.3159	0.1754	1.0075	1.8078	0.5994	0.6071	+0.0077
1.2158	0.3787	0.2102	1.0090	1.7972	0.7149	0.7265	+0.0116
1.4124	0.4408	0.2445	1.0103	1.7873	0.8258	0.8438	+0.0180
1.6165	0.5056	0.2802	1.0118	1.7777	0.9411	0.9643	+0.0232
1.8053	0.5657	0.3134	1.0131	1.7702	1.0485	1.0771	+0.0286
2.0214	0.6348	0.3514	1.0147	1.7613	1.1679	1.2081	+0.0402
2.2001	0.6922	0.3829	1.0159	1.7555	1.2705	1.3157	+0.0452
2.4023	0.7574	0.4188	1.0174	1.7490	1.3849	1.4376	+0.0527
2.5970	0.8202	0.4533	1.0188	1.7425	1.4895	1.5583	+0.0688
2.7843	0.8813	0.4866	1.0201	1.7372	1.5978	1.6664	+0.0686

e_1 =

e_3 =

E =

Relat.-Fehler =

des Wassers durch Natriumchlorid.

Fehler = 0.00071°.

58.365.

IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch:						Depression −0.6 p.
Eine w. Curve	Vier n. w. Curven	Drei n. w. Curven	Zwei w. Curven	Eine n. w. und eine w. Curve	Eine w. und eine n. w. Curve	
−0.0020°	−0.0016°	−0.0016°	−0.0016°	−0.0016°	−0.0018°	−0.0019°
−0.0010	0	0	0	0	−0.0006	−0.0006
−0.0020	−0.0011	−0.0011	−0.0012	−0.0011	−0.0018	−0.0019
−0.0012	0	0	0	0	−0.0011	−0.0009
−0.0013	+0.0001	+0.0001	0	+0.0001	−0.0012	−0.0011
−0.0024	−0.0005	−0.0005	−0.0008	−0.0005	−0.0020	−0.0020
−0.0012	+0.0006	+0.0006	+0.0003	+0.0006	−0.0010	−0.0008
−0.0014	+0.0016	+0.0016	+0.0009	+0.0016	−0.0012	−0.0001
−0.0022	−0.0005	−0.0005	−0.0011	−0.0005	−0.0018	−0.0018
−0.0009	+0.0004	+0.0004	0	+0.0004	−0.0006	−0.0006
−0.0007	+0.0003	+0.0003	0	+0.0003	−0.0005	−0.0002
−0.0013	−0.0012	−0.0012	−0.0011	−0.0012	−0.0012	−0.0011
+0.0022	+0.0013	+0.0013 / +0.0005	+0.0020	+0.0013 / +0.0007	+0.0024	+0.0027
+0.0015	−0.0003	0	+0.0008	0	+0.0020	+0.0019
+0.0014	+0.0002	0	+0.0020	+0.0002	+0.0022	+0.0021
+0.0008	−0.0003	−0.0006	−0.0008	−0.0003	+0.0014	+0.0015
+0.0011	0	−0.0001	−0.0008	0	+0.0016	+0.0018
+0.0012	−0.0001	0	−0.0005	+0.0003	+0.0020	+0.0020
+0.0022	0 / −0.0007	+0.0010	+0.0012 / −0.0022	+0.0013	+0.0028	+0.0028
+0.0004	−0.0018	−0.0003	−0.0032	−0.0002	+0.0014	+0.0012
+0.0034	+0.0022	+0.0030	+0.0016	+0.0032	+0.0043	+0.0045
+0.0024	+0.0012	+0.0018	+0.0003	+0.0022	+0.0033	+0.0032
+0.0007	0	+0.0003	−0.0006	+0.0006	+0.0015	+0.0013
−0.0016	−0.0017	−0.0019	−0.0022	−0.0018	−0.0012	−0.0013
+0.0006	+0.0006	+0.0002	+0.0006	+0.0006	+0.0009	+0.0004
−0.0002	0	−0.0009	−0.0001	−0.0001	−0.0004	−0.0011
0	+0.0002	−0.0007	+0.0004	0	−0.0003	−0.0012
−0.0002	−0.0012	−0.0009	+0.0002	−0.0007	−0.0009	−0.0021
−0.0003	−0.0003	−0.0001	−0.0010	−0.0008	−0.0012	−0.0027
+0.0009	0	0 / +0.0003	+0.0005	−0.0002	−0.0009 / +0.0003	−0.0030
+0.0012	+0.0001	+0.0001	+0.0007	+0.0001	+0.0001	−0.0036
0	−0.0012	−0.0012	−0.0014	−0.0016	−0.0012	−0.0056
−0.0002	−0.0014	−0.0014	−0.0016	−0.0018	−0.0014	−0.0061
+0.0008	0	0	−0.0003	−0.0001	0	−0.0047
+0.0001	0	0	0	0	0	−0.0044
−0.0010	+0.0020	+0.0020	+0.0003	0	+0.0020	−0.0038
+0.0004	+0.0034	+0.0034	+0.0040	+0.0026	+0.0034	−0.0001
−0.0071	−0.0015	−0.0015	−0.0006	−0.0030	−0.0015	−0.0042
−0.0282	−0.0154	−0.0147	−0.0211	−0.0158	−0.0238	
+0.0213	+0.0144	+0.0172	+0.0144	+0.0165	+0.0316	
0.00130	0.00075	0.00081	0.00091	0.00083	0.00142	
16.2	1	1	1	1	17.0	
0.02106	0.00075	0.00081	0.00091	0.00083	0.02414	
29.2	1.05	1.12	1.28	1.17	34.0	

Kupfersulfat.

Die Moleculardepression ist beim Kupfersulfat viel geringer als beim Natriumchlorid, und die vorliegenden Resultate erstrecken sich auf Lösungen, welche bis zu 11 pCt. oder 1.4 Moleküle auf 100 Moleküle Wasser enthalten, während die Depression nur den Werth von 1.3° erreicht. Bei der Aufzeichnung nach molecularer und procentischer Zusammensetzung bilden die Depressionen eine Linie, welche Veränderungen in der Richtung der Krümmung aufweist. Der erste Theil zeigt eine sehr starke Krümmung nach oben, welche weniger und weniger deutlich wird, bis sie bei etwa 0.5° oder 0.6° sich nach unten zu wenden beginnt und nun in dieser Richtung verharrt, so weit die Versuche reichen. In dieser Hinsicht sind die Resultate den beim Natriumchlorid erhaltenen gerade entgegengesetzt, denn dort bestand bei den schwächsten Lösungen eine abwärts gerichtete Krümmung, auf welche bei stärkeren Lösungen eine Krümmung nach oben folgte.

Moleküle auf 100 H_2O	Depression	Molecular-depression	Schnelligkeit des Wechsels
0.01	0.0164°	1.64°	
			6.85°
0.03	0.0451°	1.503°	
			3.35°
0.05	0.0621°	1.436°	
			2.30°
0.1	0.1321°	1.321°	
			1.35°
0.2	0.2372°	1.186°	
			0.457°
0.5	0.5245°	1.049°	
			0.183°
1.0	0.9575°	0.9575°	
			0.035°
1.4	1.3210°	0.9436°	

Die obigen Werthe für die Moleculardepression zeigen, dass dieselbe sich mit zunehmender Stärke verringert, jedoch mit rasch abnehmender Schnelligkeit, und wenn man die Resultate in derselben Richtung noch eine kurze Strecke weit über das Ende der angeführten Reihe hinaus fortsetzt, so wächst dieselbe wieder.

Beim Vergleich der beobachteten Depressionen (Columne VII, Tabelle II) mit den aus der Leitfähigkeit berechneten (Columne VI) bemerkt man, dass die Differenzen (Columne VIII) sehr beträchtlich sind und sich mit ziemlicher Regelmässigkeit in zwei Gruppen mit entgegengesetzten Vorzeichen einreihen, indem die berechneten Werthe bis zu einer Depression von 0.01° zu klein und bei allen stärkeren Lösungen zu gross sind; im letzteren Falle erreichen die Differenzen gelegentlich die Grösse von 0.37° oder 30 pCt. von der beobachteten Depression. Es ist also in der That kaum ein Schein von Ueberein-

atimmung zwischen den zwei Reihen von Werthen vorhanden, und der Gesammtfehler E der Differenzen wird bei der Abschätzung auf den scharfen Linien, die ich für meine eigenen Zeichnungen verwende, durch die ungeheure Zahl 1450000 dargestellt: aus der Anordnung der Vorzeichen der Differenzen ist es ferner ersichtlich, dass man durch die Annahme der Existenz eines constanten, der Concentration proportionalen Fehlers keine wesentliche Verbesserung der Uebereinstimmung erzielen kann, denn jeder derartige Werth, welcher die Differenzen in einer Region vermindern würde, würde sie in einer andern vergrössern.

Bei der Prüfung der Figur mit einem biegsamen Draht — die zu diesem Zwecke aufgezeichneten Werthe sind in Columne XIV wiedergegeben — schienen sich Krümmungswechsel bei 0.8, 3.8 und 8.0 pCt. zu ergeben, und es zeigte sich, dass eine Zeichnung, welche diese drei Krümmungswechsel wiedergab, einen Gesammtfehler aufwies, der dem experimentellen Fehler fast genau gleich war, nämlich 0.00083^0, während der letztere nach der graphischen Methode bestimmt 0.00082^0 betrug, was ein Verhältniss zwischen den beiden von 1.01 : 1 ergiebt.

Es wurde nicht versucht, diese Linie als eine einzige Curve zu zeichnen, denn es war offenbar unmöglich, das in einigermaassen zufriedenstellender Weise mittelst eines gebogenen Drahtes auszuführen, und jede derartige Zeichnung würde einen Fehler von enormen Dimensionen aufweisen.

In Columne X sind die Resultate wiedergegeben, welche man erhält, wenn man eine Zeichnung mit drei Knicken ausführt, die sich an anderen Stellen befinden, als wo sie meiner Meinung nach thatsächlich auftreten, nämlich an Punkten, welche zwischen den wirklichen Knicken oder zwischen einem dieser Knicke und dem Ende der Figur liegen. Eine solche Zeichnung besteht aus fünf statt aus vier Curven, und sie würde, ausser wenn diese Knicke eine reelle Existenz besässen, die Punkte naturgemäss treuer wiedergeben als die Viercurvenfigur, das ist aber nicht der Fall, sondern der Fehler, welcher in dieser Zeichnung zu Tage tritt, beträgt mehr als das Doppelte von dem Fehler der Viercurvenzeichnung.

Columne XI, XII und XIII geben die Resultate von Versuchen wieder, jeden der thatsächlichen Knicke einzeln zu überbrücken und immer je zwei von den Curven als eine zu zeichnen. In jedem Falle ist das Resultat dieser Versuche eine merkliche Vergrösserung des Gesammtfehlers, selbst wenn die complicirteren wellenförmigen Curven in der Zeichnung zur Anwendung kommen.

(Hier folgt Tabelle II auf Seite 1322 und 1323.)

Da nun aber die genaue Lage der Knicke in diesem Fall keineswegs scharf markirt war, so wurde eine weitere Untersuchung der

Tabelle II. Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch Kupfersulfat.

Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00082°. $CuSO_4$ = 158.84.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
$CuSO_4$ pCt. Ip.	Moleküle auf 100 H_2O	Moleküle im Liter m	Spec. Gew.	i	Depression berechnet	Depression gefunden	Differenz	Scheinbarer Fehler dargestellt durch: Vier n. w. Curven	Fünf n. w. Curven	Eine w. Curve	Eine w. Curve	Eine w. Curve	Depression —0.12 p.
0.0044	0.0005	0.0003	1.0000	1.9320	0.0010°	0.0009°	—0.0001°	0°	0°	0°	—	—	+0.0004
0.0093	0.0011	0.0006	1.0001	1.8477	0.0020	0.0023	+0.0005	+0.0006	+0.0006	+0.0006	—	—	+0.0012
0.0137	0.0016	0.0009	1.0001	1.8073	0.0030	0.0037	+0.0007	+0.0011	+0.0008	+0.0010	—	—	+0.0019
0.0180	0.0020	0.0011	1.0001	1.7800	0.0038	0.0041	+0.0003	+0.0005	+0.0003	+0.0004	—	—	+0.0019
0.0225	0.0025	0.0014	1.0001	1.7555	0.0047	0.0052	+0.0005	+0.0010	+0.0008	+0.0009	—	—	+0.0025
0.0268	0.0030	0.0017	1.0002	1.7390	0.0055	0.0074	+0.0019	—0.0006	—0.0009	—0.0008	—	—	+0.0012
0.0361	0.0041	0.0023	1.0002	1.7050	0.0073	0.0082	+0.0009	+0.0018	+0.0012	+0.0016	—	—	+0.0041
0.0444	0.0050	0.0028	1.0002	1.6805	0.0089	0.0099	+0.0010	+0.0005	0	+0.0003	—	—	+0.0036
0.0533	0.0060	0.0034	1.0003	1.6590	0.0105	0.0105	0	—0.0002	—0.0008	—0.0010	—	—	+0.0031
0.0708	0.0080	0.0045	1.0004	1.6250	0.0137	0.0130	—0.0007	+0.0004	—0.0010	—0.0002	—	—	+0.0045
0.0889	0.0101	0.0056	1.0005	1.6000	0.0169	0.0165	—0.0004	0	—0.0005	—0.0003	—	—	+0.0059
0.1062	0.0120	0.0067	1.0006	1.5777	0.0200	0.0200	0	+0.0010	—0.0003	+0.0002	—	—	+0.0078
0.1237	0.0140	0.0078	1.0007	1.5610	0.0230	0.0219	—0.0011	—0.0004	—0.0013	—0.0013	—	—	+0.0071
0.1591	0.0180	0.0100	1.0010	1.5325	0.0290	0.0300	+0.0010	+0.0014	+0.0010	+0.0006	—	—	+0.0109
0.2217	0.0251	0.0140	1.0013	1.4960	0.0395	0.0374	—0.0021	—0.0010	—0.0019	—0.0017	—	—	+0.0108
0.2798	0.0317	0.0176	1.0018	1.4723	0.0491	0.0475	—0.0016	0	—0.0004	—0.0006	—	—	+0.0139
0.3196	0.0363	0.0202	1.0020	1.4580	0.0556	0.0544	—0.0012	+0.0008	+0.0007	+0.0002	—	—	+0.0160
0.3633	0.0412	0.0229	1.0023	1.4445	0.0626	0.0597	—0.0029	—0.0006	0	—0.0012	—	—	+0.0161
0.4531	0.0515	0.0286	1.0028	1.4260	0.0771	0.0737	—0.0034	—0.0002	+0.0002	—0.0005	—	—	+0.0193
0.5393	0.0613	0.0341	1.0034	1.4130	0.0910	0.0866	—0.0044	+0.0005	+0.0007	+0.0004	—	—	+0.0219
0.6292	0.0716	0.0398	1.0039	1.4023	0.1054	0.0978	—0.0076	—0.0008	—0.0007	—0.0008	—	—	+0.0223
0.7176	0.0817	0.0454	1.0045	1.3927	0.1195	0.1105	—0.0090	—0.0001	+0.0001	0	—	—	+0.0244
0.7999	0.0912	0.0506	1.0050	1.3857	0.1326	0.1220	—0.0106	0	+0.0005	+0.0005	—	—	+0.0260
0.8855	0.0996	0.0553	1.0056	1.3790	0.1441	0.1337	—0.0104	+0.0004	+0.0008	+0.0008	+0.0013°	—	+0.0274
1.0789	0.1227	0.0681	1.0068	1.3627	0.1753	0.1542	—0.0211	—0.0024	—0.0034	—0.0030	—0.0022	—	+0.0253
1.2468	0.1428	0.0791	1.0079	1.3510	0.2022	0.1768	—0.0254	—0.0012	—0.0022	—0.0022	—0.0008	—	+0.0272
1.4192	0.1628	0.0901	1.0090	1.3405	0.2284	0.1988	—0.0296	—0.0003	—0.0011	—0.0012	+0.0003	—	+0.0285
1.5876	0.1824	0.1010	1.0100	1.3317	0.2541	0.2203	—0.0338	+0.0007	+0.0002	+0.0002	+0.0016	—	+0.0298
1.7829	0.2052	0.1135	1.0113	1.3225	0.2837	0.2426	—0.0411	—0.0008	—0.0010	—0.0011	0	—	+0.0286
2.0389	0.2353	0.1297	1.0128	1.3121	0.3216	0.2737	—0.0479	0	+0.0005	+0.0005	+0.0007	—	+0.0290

2.0389	0.2353	0.1297	1.0128	1.3121	0.3216	0.2737	−0.0479	0	+0.0005	+0.0000	+0.0007	—	+0.0250
2.3363	0.2705	0.1493	1.0148	1.3010	0.3670	0.3082	−0.0588	−0.0010	+0.0011	+0.0010	+0.0006	—	+0.0278
2.5908	0.3007	0.1658	1.0163	1.2930	0.4051	0.3344	−0.0707	−0.0032	−0.0020	−0.0016	−0.0028	—	+0.0235
2.8906	0.3366	0.1853	1.0183	1.2850	0.4500	0.3716	−0.0784	−0.0002	+0.0006	+0.0016	−0.0001	—	+0.0247
3.1150	0.3635	0.2000	1.0196	1.2785	0.4832	0.3966	−0.0866	−0.0004	0	+0.0012	−0.0009	—	+0.0228
3.1775	0.3711	0.2041	1.0201	1.2775	0.4928	0.4046	−0.0882	+0.0006	+0.0012	+0.0022	+0.0004	—	+0.0233
3.6230	0.4250	0.2333	1.0229	1.2675	0.5589	0.4540	−0.1049	+0.0002	−0.0002	+0.0011	−0.0007	—	+0.0192
4.0060	0.4719	0.2586	1.0254	1.2591	0.6154	0.4953	−0.1201	−0.0005	−0.0015	—	−0.0002	−0.0009	+0.0146
4.4498	0.5266	0.2881	1.0283	1.2522	0.6818	0.5474	−0.1344	+0.0022	+0.0014	—	+0.0011	+0.0020	+0.0134
4.8715	0.5790	0.3162	1.0310	1.2457	0.7444	0.5911	−0.1533	−0.0006	+0.0016	—	−0.0015	−0.0013	+0.0065
5.3268	0.6362	0.3468	1.0340	1.2400	0.8127	0.6410	−0.1717	−0.0012	+0.0015	—	−0.0014	−0.0016	+0.0018
5.7998	0.6962	0.3787	1.0371	1.2345	0.8835	0.6967	−0.1868	+0.0016	+0.0026	—	+0.0025	+0.0021	+0.0007
5.9765	0.7187	0.3916	1.0383	1.2327	0.9109	0.7148	−0.1961	+0.0003	+0.0014	—	+0.0012	+0.0008	−0.0024
5.9814	0.7193	0.3910	1.0383	1.2327	0.9109	0.7159	−0.1953	+0.0008	+0.0020	—	+0.0016	+0.0014	−0.0019
6.2333	0.7517	0.4081	1.0400	1.2305	0.9491	0.7422	−0.2069	−0.0009	+0.0006	—	+0.0003	0	−0.0058
6.6623	0.8070	0.4373	1.0427	1.2265	1.0138	0.7927	−0.2211	+0.0004	+0.0020	—	+0.0017	+0.0013	−0.0078
7.1101	0.8653	0.4680	1.0457	1.2227	1.0815	0.8410	−0.2405	−0.0009	+0.0006	—	+0.0004	+0.0007	−0.0122
7.5608	0.9248	0.4992	1.0487	1.2200	1.1510	0.8907	−0.2603	−0.0016	−0.0010	—	−0.0012	−0.0014	−0.0166
7.9900	0.9819	0.5290	1.0516	1.2172	1.2169	0.9409	−0.2760	−0.0008	−0.0011	—	−0.0009	−0.0010	−0.0179
8.4350	1.0416	0.5600	1.0545	1.2150	1.2859	0.9950	−0.2909	+0.0002	+0.0002	—	—	+0.0004	−0.0172
8.9166	1.1069	0.5937	1.0576	1.2125	1.3605	1.0525	−0.3080	−0.0007	−0.0014	—	—	−0.0001	−0.0175
9.0015	1.1185	0.5996	1.0581	1.2120	1.3736	1.0638	−0.3098	+0.0002	−0.0003	—	—	+0.0008	−0.0164
9.3421	1.1652	0.6236	1.0604	1.2105	1.4269	1.1071	−0.3198	+0.0017	+0.0003	—	—	+0.0023	−0.0140
9.8088	1.2297	0.6568	1.0636	1.2092	1.5010	1.1639	−0.3371	+0.0004	+0.0001	—	—	+0.0002	−0.0132
10.2063	1.2852	0.6851	1.0663	1.2077	1.5638	1.2129	−0.3509	−0.0009	−0.0007	—	—	−0.0021	−0.0119
10.6862	1.3529	0.7194	1.0695	1.2060	1.6400	1.2760	−0.3640	+0.0005	−0.0005	—	—	−0.0028	−0.0063
11.0435	1.4037	0.7453	1.0719	1.2055	1.6980	1.3258	−0.3722	+0.0036	+0.0008	—	—	−0.0006	+0.0006
								−0.0215	−0.0273	−0.0175	−0.0127	−0.0116	
								+0.0234	+0.0233	+0.0153	+0.0137	+0.0118	
							e_1 =	0.00083	0.00090	0.00091	0.00106	0.00117	
							e_3 =	1	1.9	1.23	2.33	1.05	
							E =	0.00083	0.00171	0.00113	0.00247	0.00123	
							Relat. Fehler =	1.01	2.1	1.38 [1])	3.01 [1])	1.50 [1])	

[1]) Im Vergleich mit dem Fehler der Viercurvenzeichnung in demselben Theil der Figur (Columne X) als Einheit stellen sich die relativen Fehler in diesen 3 Columnen auf 1.55, 2.19 und 1.23.

Figur vorgenommen, um festzustellen, ob die Knicke verschwinden würden, wenn eine andere Methode der Aufzeichnung angewandt wurde und wenn die experimentellen Werthe in verschiedenen Arten behandelt wurden. Die Depression wurde nach der Kubikwurzel der procentigen Zusammensetzung aufgezeichnet, damit die experimentellen Punkte durchweg nahezu in die gleiche Entfernung von einander gerückt würden, und die wellenförmige Gestalt der Figur wurde fast zum Verschwinden gebracht dadurch, dass diese Werthe von denen einer wellenförmigen parabolischen Curve abgezogen wurden. Die Untersuchung dieser Figur, deren nähere Beschreibung zu weit führen würde, hat noch eine weitere Bestätigung meiner früheren Schlussfolgerungen gebracht in Bezug auf das Vorhandensein von drei Knicken bei etwa 0.8, 3.8 und 8.0 Procent, da keine andre Darstellung, welche diese Knicke verwischte, oder welche andere Knicke an andere Punkte setzte, sich mit dem experimentellen Fehler im Einklang befand. Die Viercurvenzeichnung war die einzige, welche diese Bedingung erfüllte, u. z. harmonirte dieselbe genau mit diesem experimentellen Fehler. Wir sind daher, wie ich glaube, gezwungen, diese Zeichnung als die einzige berechtigte Darstellung der Resultate anzuerkennen.

---

192. Heinrich Goldschmidt und Alfred Pollak: Untersuchungen über die Oxyazokörper.

(Eingegangen am 28. März.)

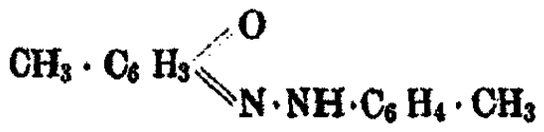
Vor einiger Zeit haben H. Goldschmidt und R. Brubacher[1]) über das Verhalten der Acylderivate der Oxyazokörper bei der Reduction berichtet. Dieselben hatten gefunden, dass die Acetyl- und Benzoylverbindungen mancher Oxyazokörper bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure Acetanilid resp. Benzanilid liefern, wodurch ein neuer Beweis für die Auffassung dieser Körper als Hydrazone von Chinonen erbracht war. Wir haben diese Untersuchung fortgesetzt und zunächst das Verhalten einiger anderer Oxyazoverbindungen geprüft. Des Weiteren haben wir uns mit Disazoverbindungen vom Typus des Phenoldisazobenzols beschäftigt und deren Constitution festgestellt. Ferner wurden verschiedene vom Resorcin derivirende Azokörper untersucht und endlich auch die Acylverbindungen des Benzolazoacetons.

[1]) Diese Berichte XXIV, 2300.

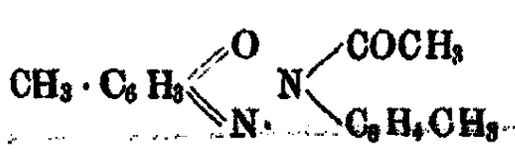
I. Monoazoverbindungen.

a) *p*-Toluolazo-*p*-kresol.

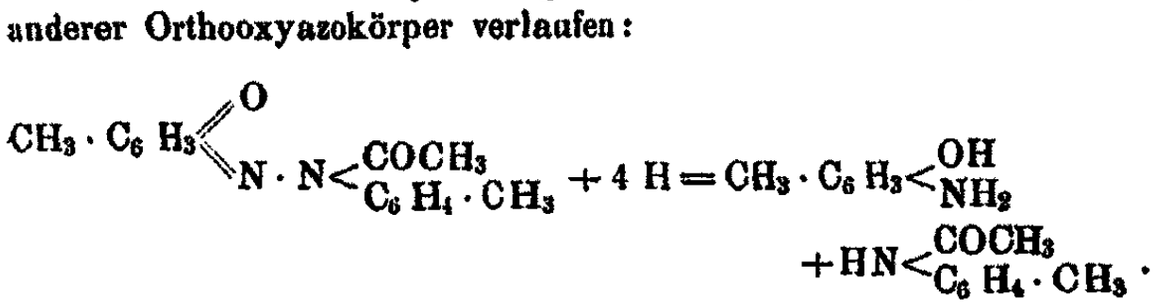
Das von Noelting und Kohn[1]) dargestellte *p*-Toluolazo-*p*-kresol, nach der neueren Auffassung



wurde in das gleichfalls schon bekannte Acetylderivat



übergeführt. Dieses wurde in alkoholischer Lösung in der Kälte der Einwirkung von Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure ausgesetzt. Die Lösung entfärbte sich sofort. Nach dem Abfiltriren vom Ueberschuss des Zinkstaubes wurde Wasser zugesetzt, wodurch nur eine geringe Trübung hervorgerufen wurde, ein Beweis, dass sich nicht eine Hydroazoverbindung gebildet hatte, sondern die Reduction gleich weiter gegangen war. Dann wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, um das entstandene Amidokresol zu binden und die Mischung mit Aether ausgeschüttelt. In der ätherischen Lösung war eine grosse Menge von Acet-*p*-toluid enthalten, das durch die Krystallform und den Schmelzpunkt 147° identificirt wurde. Demnach war der Reductionsprocess gerade so, wie bei den Acetylderivaten anderer Orthooxyazokörper verlaufen:



Die Benzoylverbindung des *p*-Toluolazo-*p*-kresols, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \overset{O}{N \cdot N} \langle \overset{COC_6H_5}{C_6H_4 \cdot CH_3}$ wurde in gleicher Weise der Reduction unterworfen. Hierbei zeigte es sich, dass bei kurzer Einwirkung der reducirenden Agentien ein Hydrazokörper entstand. Wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so schied sich in reichlicher Menge ein weisser Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren bei 144° unter Rothfärbung schmolz. Der Körper war aber nicht

[1]) Diese Berichte XVII, 354.

eine Hydrazoverbindung, denn bei der Analyse wurde ein geringerer Stickstoffgehalt gefunden, als sich für den Körper $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ N \\ H \end{matrix} \cdot N \cdot C_6H_4CH_3$ berechnete (7.87 und 7.48 pCt. statt 8.43 pCt). Wahrscheinlich war der Substanz Benzoyl-*p*-toluid (Stickstoffgehalt 6.63 pCt.) beigemengt.

Liessen wir die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure längere Zeit andauern, so wurde die vollständige Reduction des Benzoylkörpers erzielt. Durch Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit wurde eine weisse Krystallmasse ausgeschieden, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 158° bildete. Durch diese Eigenschaften und die Analyse wurde der Körper als Benz-*p*-toluid erkannt.

0.1018 g gaben 6.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$
N	6.84	6.63 pCt.

Demnach war auch hier die Reduction nach der Gleichung

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \cdot N < \begin{matrix} COC_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix} \end{matrix} + 4H = CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + HN \cdot < \begin{matrix} COC_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$$

verlaufen. Die Benzoylverbindung des *p*-Toluolazo-*p*-kresols lässt sich, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, durch Zinkstaub und Essigsäure vollständig spalten, das analoge Derivat des Benzolazo-*p*-kresols hingegen giebt, wie Goldschmidt und Brubacher l. c. gefunden haben, bei dieser Reaction nur den Hydrazokörper.

b) *p*-Chlorbenzolazo-*p*-kresol.

Diese Verbindung, der die Formel $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl\,p \end{matrix}$ zuzuschreiben ist, wurde durch Einwirkung von *p*-Chlordiazobenzolchlorid (aus *p*-Chloranilin bereitet) auf eine alkalische Lösung von *p*-Kresol gewonnen. Sie scheidet sich als rothbrauner Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt wird. Im reinen Zustand bildet sie lange, orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 151—152°.

I. 0.1812 g gaben 0.1506 g Chlorsilber.

II. 0.1352 g gaben 14 cc feuchten Stickstoff bei 14° und 715 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{13}H_{11}ClN_2O$
Cl	14.42	—	14.40 pCt.
N	—	11.44	11.36 »

Die Acetylverbindung, $CH_3.C_6H_3\begin{cases}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ N.N<\end{cases}\begin{matrix}COCH_3\\ C_6H_4Cl\,p\end{matrix}$ entsteht beim Kochen des Oxyazokörpers mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol, worin sie nicht allzuleicht löslich ist, in langen rothgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119°.

0.1208 g gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{13}ClN_2O_2$
N	9.70	9.71 pCt.

Dieser Acetylkörper lässt sich unter gewissen Bedingungen leicht durch Zinkstaub und Essigsäure in einen Hydrazokörper überführen, ein Verhalten, das bei den bis jetzt untersuchten Acetyl-*o*-Oxyazokörpern nicht beobachtet wurde. Man muss zu dem Zweck die alkoholische Lösung gut kühlen und nur soviel Essigsäure zufügen, dass gerade Entfärbung eintritt. Dann filtrirt man die Flüssigkeit in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäss und fällt unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure mit Wasser. Der sich ausscheidende weisse Niederschlag wird rasch abgesaugt und nach dem Trocknen auf Thonplatten aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. So werden farblose, lange, vierseitige Prismen erhalten, welche in Aether, Benzol und heissem Ligroïn löslich sind und bei 99° unter Rothfärbung schmelzen. Der Körper ist der Analyse nach Acetyl-*p*-chlorbenzolhydrazo-*p*-kresol,

$$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}OH\\ N-N.C_6H_4Cl\\ COCH_3\end{matrix}$$

I. 0.1524 g gaben 0.3464 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser.
II. 0.1496 g gaben 13.0 ccm feuchten Stickstoff bei 11.5° und 710 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{15}H_{15}ClN_2O_2$
C	61.98	—	61.96 pCt.
H	5.39	—	5.16 »
N	—	9.60	9.64 »

Der Hydrazokörper ist in Alkalien ebensowenig löslich, als die analogen, aus Acetyl-*p*-Oxyazokörpern entstehenden Verbindungen, welche Goldschmidt und Brubacher l. c. beschrieben haben. Lässt man den Körper einige Zeit mit starker Natronlauge in Berührung, so färbt sich diese gelb. Es tritt hierbei eine Abspaltung der Acetylgruppe und Regenerirung des ursprünglichen Oxyazokörpers ein.

Die Reduction des Acetyl-*p*-chlorbenzolazo-*p*-kresols lässt sich aber bis zur Spaltung des Moleküls in zwei Theile weiter führen, wenn man die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die alkoholische Lösung längere Zeit fortsetzt. Dann wird die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wobei nur eine schwache Trübung entsteht. Zieht man die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Mischung mit Aether aus, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 171° schmelzen. Acet-*p*-chloranidid, $C_6H_4{<}^{Cl\ (1)}_{NH.COCH_3\ (4)}$ schmilzt nach Beilstein und Kurbatow[1]) bei 172.5°. Die Analyse bestätigte das Vorliegen dieser Verbindung.

0.1418 g gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C_8H_8ClNO
N	8.29	8.26 pCt.

Beim Kochen des Körpers mit alkoholischem Kali trat Spaltung in Essigsäure und *p*-Chloranilin ein, welch letzteres durch den Schmelzpunkt identificirt wurde. Demnach ist an dem Vorliegen von Acet-*p*-chloranilid nicht zu zweifeln. Die Spaltung des acetylirten Oxyazokörpers ist demnach wieder nach der Gleichung verlaufen:

$$CH_3.C_6H_3{<}^{O}_{N.N{<}^{COCH_3}_{C_6H_4Cl}} + 4H = CH_3.C_6H_3{<}^{OH}_{NH_2} + NH{<}^{COCH_3}_{C_6H_4Cl}.$$

Das Benzoyl-*p*-chlorbenzolazo-*p*-kresol,

$$CH_3.C_6H_3{<}^{O}_{N.N{<}^{COC_6H_5}_{C_6H_4Cl\ p}}$$

entsteht beim anhaltenden Kochen einer Benzollösung des Oxyazokörpers mit Benzoylchlorid. Zur Reinigung wurde das so gewonnene Rohproduct in Benzol gelöst und mit Ligroïn ausgefällt. Es bildet grosse, orangegelbe Prismen, die in Benzol leicht, in Alkohol und Ligroïn schwer löslich sind und bei 115° schmelzen.

0.1986 g gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 709 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{15}ClN_2O_2$
N	7.95	8.01 pCt.

Bei der Reduction, die man der Schwerlöslichkeit des Reductionsproductes wegen vortheilhaft in einer stark verdünnten Lösung vornimmt, bildet sich ein Körper, der sich aus der Benzollösung auf

[1]) Ann. Chem. Pharm. 182, 98.

Ligroïnzusatz in farblosen Nadeln ausscheidet. Er ist in Alkohol und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 172° unter Rothfärbung. Der Analyse zufolge liegt ein Hydrazokörper,

$$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}OH\\NH.N<\end{matrix}\begin{matrix}COC_6H_5\\C_6H_4Cl\,p\end{matrix},$$ vor.

0.2282 g gaben 16 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}ClN_2O_2$
N	7.84	7.94 pCt.

Eine weitere Reduction, die zum Benz-*p*-chloranilid,

$$NH<\begin{matrix}COC_6H_5\\C_6H_4Cl\,p'\end{matrix}$$

hätte führen sollen, erwies sich als undurchführbar. Diese Benzoylverbindung erhält sich also ebenso, wie das Benzoylbenzolazo-*p*-kresol, dessen Reduction auch nur bis zum Hydrazokörper führte.

c) *m*-Chlorbenzolazo-*p*-kresol.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von *m*-Chlordiazobenzolchlorid (aus *m*-Chloranilin) auf eine stark alkalische Lösung von *p*-Kresol bereitet. Der Oxyazokörper fiel zum Theil als rothbrauner Niederschlag aus, zum Theil blieb er in der Lauge gelöst und konnte daraus durch Neutralisiren mit Essigsäure gewonnen werden. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt er in langen, orangerothen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 103°. Er ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in kaltem Ligroïn schwer löslich. Durch die Analyse wurde das Vorliegen der Verbindung

$$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}O\\N.NH.C_6H_4Cl\,m\end{matrix}$$ festgestellt.

I. 0.1008 g gaben 0.0576 g Chlorsilber.
II. 0.1944 g gaben 0.1126 g Chlorsilber.
III. 0.1046 g gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 712 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_{11}ClN_2O$
	I.	II.	III.	
Cl	14.13	14.34	—	14.40 pCt.
N	—	—	11.20	11.36 »

Das Acetyl-*m*-chlorbenzolazo-*p*-kresol,

$$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}O\\N.N<\end{matrix}\begin{matrix}COCH_3\\C_6H_4Cl\,m\end{matrix},$$

entsteht aus dem Oxyazokörper durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Das aus heissem Weingeist umkrystallisirte Product bildet orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkt

73—74°. Es löst sich in Benzol und Aether schon in der Kälte leicht auf, in Alkohol und Ligroïn erst in der Wärme.

0.1892 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{13}ClN_2O_2$
N	9.62	9.71 pCt.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht zunächst ein Hydrazokörper, offenbar von der Formel

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ NH . N < \begin{matrix} COCH_3 \\ C_6H_4Cl\,m \end{matrix} \end{matrix} .$$

Derselbe krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, welche unter Rothfärbung bei 92° schmelzen und ist sehr veränderlicher Natur. Lässt man die Einwirkung des Reductionsmittels länger andauern, so findet Spaltung des Moleküls statt. Man erhält eine bei 75° schmelzende Substanz, welche sich durch die Analyse als Acet-*m*-chloranilid, $NH < \begin{matrix} COCH_3 \\ C_6H_4Cl\,m \end{matrix}$, erwies. Für diese Verbindung findet sich der Schmelzpunkt 72.5° angegeben.

0.0996 g gaben 7.3 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C_8H_8ClNO
N	8.24	8.26 pCt.

Demnach verläuft die Reduction des Acetyl-*m*-chlorbenzolazo-*p*-kresols ebenso, wie die der Acetylderivate der übrigen Orthooxyazokörper.

Das Benzoyl-*m*-chlorbenzolazo-*p*-kresol,

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} O \\ \| \\ N . N < \begin{matrix} COC_6H_5 \\ C_6H_4Cl\,m \end{matrix} \end{matrix} ,$$

wird durch anhaltendes Kochen des in Benzol gelösten Oxyazokörpers mit Benzoylchlorid erhalten. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in orangerothen, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, welche in Benzol und Aether schon in der Kälte, in Alkohol und Ligroïn in der Wärme löslich sind.

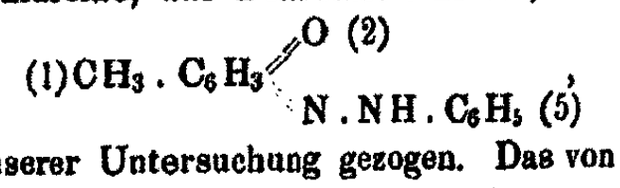
0.1554 g gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{15}ClN_2O_2$
N	7.98	8.01 pCt.

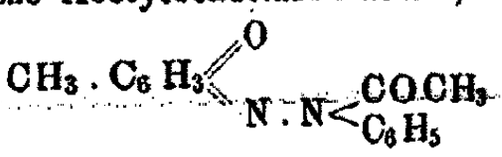
Die Reduction der Benzoylverbindung ergab ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, das bei 127—128° unter Rothfärbung schmolz. Es war indessen, wie aus den Analysen hervorging, nicht der reine Hydrazokörper, sondern wahrscheinlich ein Gemenge desselben mit Benz-*m*-chloranilid. (N gef. 7.12 u. 7.36 pCt.; ber. für den Hydrazokörper 7.94 pCt., für Benzchloranilid 6.05 pCt.) Es gelang nicht, die Hydrazoverbindung rein zu erhalten. Weitere Versuche haben wir mit der Benzoylverbindung nicht angestellt.

d) Benzolazo-*o*-kresol.

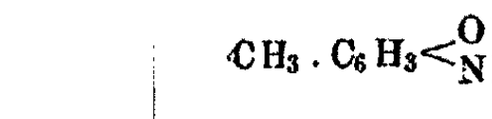
Im Anschluss an die eben besprochenen Oxyazokörper, die sämmtlich der Orthoreihe angehören, nach der neueren Ansicht also als Hydrazone von Orthochinonen zu betrachten sind, haben wir noch ein Glied der Parareihe, das Benzolazo-*o*-kresol,



in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Das von Noelting und Kohn [1]) beschriebene Acetylbenzolazo-*o*-kresol,



wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Auch hier trat sofortige Entfärbung der Flüssigkeit ein. Bei Wasserzusatz schied sich ein weisser Körper aus, der aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt wurde. So resultirten farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 88—89°. Das Reductionsproduct war, wie aus den Analysen hervorging, Acetylbenzolhydrazo-*o*-kresol,

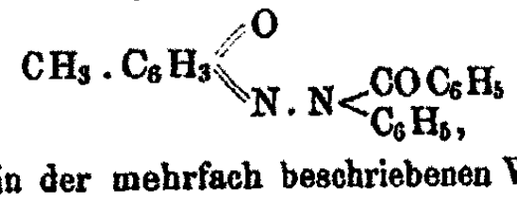


I. 0.217 g gaben 0.5604 g Kohlensäure und 0.1272 g Wasser.
II. 0.1054 g gaben 10.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 724 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
C	70.43	—	70.31 pCt.
H	6.51	—	6.25 »
N	—	11.06	10.94 »

Der Körper färbt sich beim Liegen an der Luft gelblich, besonders schnell im feuchten Zustande. In Alkalien ist er unlöslich. Bei längerer Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten wird er unter Regenerirung von Benzolazo-*o*-kresol zersetzt. Versuche, das Acetylbenzolazo-*o*-kresol durch längere Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure in Amidokresol und Acetanilid zu spalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Das Benzoylbenzolazo-*o*-kresol,



wurde gleichfalls in der mehrfach beschriebenen Weise der Reduction unterworfen. Hierbei entstand ein Hydrazokörper, der aus der Lösung

[1]) Diese Berichte XVIII, 364.

in heissem Benzol durch Ligroïn in Form von farblosen, büschelförmig gruppirten Nadeln ausgeschieden wird. Schmelzpunkt 142°.

Der Analyse zufolge lag das Benzoylbenzolhydrazo-*o*-kresol, $CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} OH \\ NH . N < \begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{cases}$, vor.

0.1624 g gaben 13 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_2$
N	8.92	8.81 pCt.

Eine Spaltung der Benzoylverbindung in Amidokresol und Benzanilid liess sich nicht bewerkstelligen.

Die Acetylderivate des Benzolazo-*o*-kresols verhalten sich also bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gerade so, wie die übrigen, in dieser Hinsicht untersuchten acetylirten und benzoylirten Oxazokörper der Parareihe. Sie addiren zwei Wasserstoffatome, besitzen aber nicht die Fähigkeit, durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Amidophenol und ein Anilid zu zerfallen.

Zwischen den Hydrazoverbindungen der acetylirten Oxyazokörper der Ortho- und der Parareihe besteht der Unterschied, dass erstere sich mit wenigen Ausnahmen durch Zinkstaub und Essigsäure weiter reduciren lassen unter Bildung eines Amidophenols und eines Anilids, letztere hingegen nicht. Sonst aber zeigen sie in ihrem Verhalten solche Aehnlichkeit, dass es unberechtigt wäre, ihnen eine verschiedenartige Constitution zuzuschreiben. Da nun für die acylirten Hydrazokörper, sowie die ihnen zu Grunde liegenden Acyloxyazokörper der Orthoreihe die Formeln $X \begin{cases} OH \\ NH . N < \begin{matrix} COR \\ Y \end{matrix} \end{cases}$, resp. $X \begin{cases} O \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N . N < \begin{matrix} COR \\ Y \end{matrix} \end{cases}$

nachgewiesen sind, so müssen auch die analogen Paraderivate gleichartig constituirt sein.

II. Monoxydisazoverbindungen.

Der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse ist das

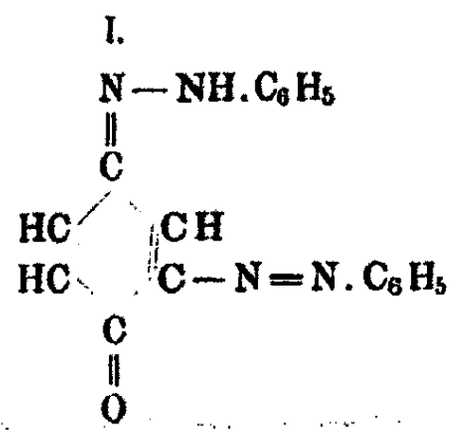
Phenoldisazobenzol.

Dieser Verbindung wird nach der älteren Auffassung die Formel $C_6H_3 \begin{cases} OH\ (1) \\ N_2C_6H_5\ (2) \\ N_2C_6H_5\ (4) \end{cases}$ zugeschrieben. Nach der neueren Auffassungsweise wäre sie als ein Chinonhydrazon zu betrachten, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Benzolazogruppe, $C_6H_5 . N{=}N{-}$, substituirt ist. Man hätte demnach zu schreiben:

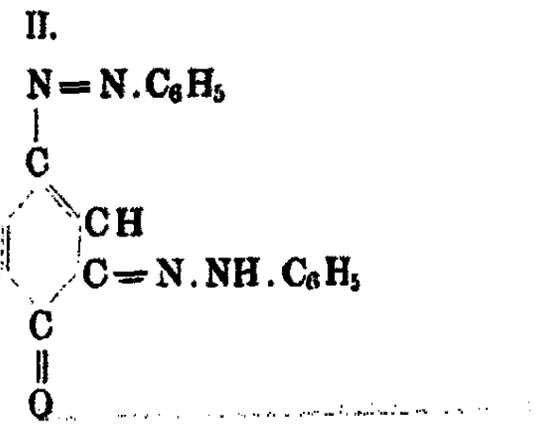
$$C_6H_5 . N = N . C_6H_3 \begin{cases} O \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N . NH . C_6H_5. \end{cases}$$

Nun ist aber noch zu entscheiden, ob ein Para- oder ein Orthochinonderivat vorliegt, wie dies die folgenden Formeln ausdrücken:

I.



II.



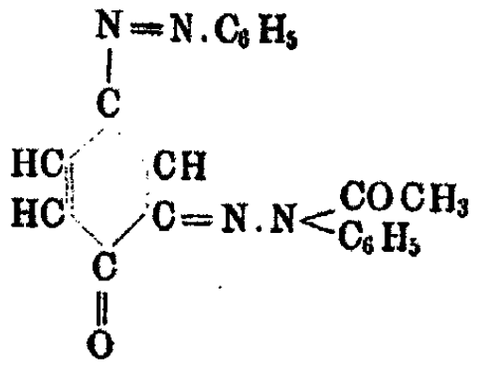
Für Formel I sprach die Entstehung des Körpers aus Oxyazobenzol, einem Derivat des Parachinons, gegen dieselbe das Zurücktreten des Säurecharakters gegenüber der ausgeprägt säureartigen Natur der Paraoxyazokörper. Das Verhalten des Phenoldisazobenzols gegen Alkalien liess vielmehr Formel II als die wahrscheinlichere erscheinen. Sind doch Orthooxyazokörper stets weit schwächere Säuren, als die analogen Paraverbindungen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Phenoldisazobenzol zunächst in die schon bekannte Acetylverbindung[1]) verwandelt und diese in alkoholischer Lösung reducirt. Die Reduction dieser Acetyldisazoverbindung geht ebenso, wie die der nachher zu besprechenden, weit besser vor sich, wenn man statt Zinkstaub und Essigsäure Zinkstaub und etwas verdünnte Schwefelsäure anwendet und eventuell, wenn der Process langsam verläuft, die Mischung erwärmt. Die Flüssigkeit wird nach erfolgter Entfärbung in Wasser gegossen, worauf man noch etwas Schwefelsäure hinzufügt und die schwach getrübte Mischung mit Aether ausschüttelt. Als Acetylphenoldisazobenzol in dieser Weise behandelt wurde, hinterblieb nach dem Eindunsten des ätherischen Extractes in reichlicher Menge ein krystallisirter Körper, der sich nach erfolgter Reinigung durch Sublimation durch Schmelzpunkt und Krystallform als Acetanilid zu erkennen gab. In der sauren Flüssigkeit waren Anilin und Diamidophenol, $C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\NH_2\ (2)\\NH_2\ (4)\end{cases}$, enthalten.

Demnach schliesst sich das Acetylphenoldisazobenzol in seinem Verhalten den acetylirten Orthooxyazokörpern an. Man könnte demnach die Formel der Verbindung folgendermaassen schreiben:

---

[1]) Noelting und Kohn, diese Berichte XVII, 369.



Dem Phenoldisazobenzol selbst wäre dann die Formel II zuzuertheilen. Diese Beweisführung ist indessen nicht einwurfefrei. Man kann dagegen einwenden, dass ein benzolazosubstituirtes Parachinonhydrazonderivat sich bei der Reduction anders verhalten könne, als ein nichtsubstituirtes, und gleich den Orthochinonkörpern gespalten werde. Indessen ist die hier angegebene Orthochinonformel doch die richtige, wie aus weiteren Versuchen hervorging. Bevor wir aber diese beschreiben, sei noch ein weiterer gleichartig substituirter Disazokörper, das

Phenoldisazo-*p*-toluol,

beschrieben. Diese Verbindung, nach der bisherigen Schreibweise $C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\N_2.C_6H_4.CH_3p\ (2)\\N_2.C_6H_4.CH_3p\ (4)\end{cases}$, wird bei der Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid auf eine alkalische Lösung von *p*-Toluolazophenol, $C_6H_4\begin{cases}O\ (1)\\N.NH.C_6H_4CH_3p\ (4),\end{cases}$ erhalten. Der ausfallende rothbraune Niederschlag wird aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt. So werden gelbbraune Warzen vom Schmelzpunkt 170° gewonnen, welche in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich sind.

0.1486 g gaben 22.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O$
N	16.60	16.97 pCt.

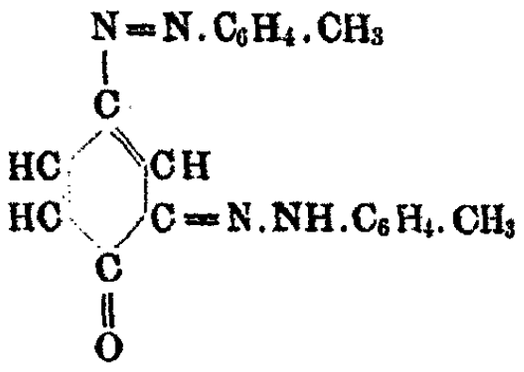
Die Acetylverbindung wurde durch Kochen des Disazokörpers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat bereitet. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper bildet gelbbraune Tafeln vom Schmelzpunkt 128°.

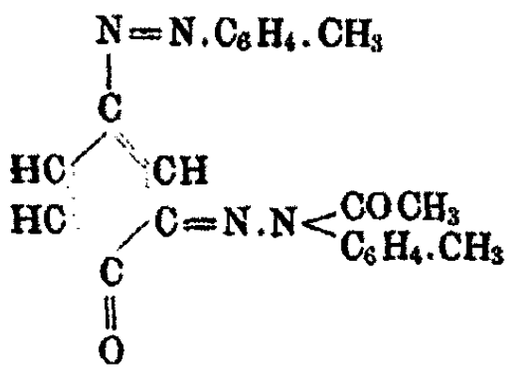
0.1064 g gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{20}N_4O_2$
N	15.10	15.05 pCt.

Die Reduction des Acetylphenoldisazo-*p*-toluols, die in der oben beschriebenen Art und Weise ausgeführt wurde, ergab reichlich Acet-*p*-toluid, $C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{NHCOCH_3\ (4)}$. Die Formeln des Phenoldisazo-

p-toluols und seiner Acetylverbindung sind auf Grund der im Folgenden mitgetheilten Beweisführung zu schreiben:





Die Beweisführung, deren wir uns zur Feststellung der Constitution der Phenoldisazokörper bedienten, beruhte auf folgender Ueberlegung: Wenn man auf einen Paraoxyazokörper, $C_nH_m\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown N.NHR\end{matrix}$, ein Diazosalz, $R' - N = N - Cl$, einwirken lässt, so muss man zu einer Disazoverbindung gelangen, in welcher das neu eintretende Radical R' durch zwei Stickstoffatome mit dem zum Sauerstoff benachbarten Kohlenstoffatom verknüpft ist. Seine Constitution wird durch eine der beiden Formeln

$$C_nH_{m-1}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown N.NHR\\ N=NR'\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_nH_{m-1}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown N=NR\\ N.NHR'.\end{matrix}$$

Im ersten Fall hat man es mit einem Parachinonderivat, im zweiten mit einem Orthochinonderivat zu thun. Wird der Disazokörper erst acetylirt und dann reducirt, so muss man im ersten Fall die Acetylverbindung $C_2H_3O.NHR$, im zweiten Fall die Verbindung $C_2H_3O.NHR'$ erhalten. Auf diese Weise ist eine Entscheidung zwischen der Para- und der Orthochinonformel möglich.

Um diesen Gedanken zu realisiren, gingen wir vom Oxyazobenzol aus und liessen auf dessen Lösung in Natronlauge *p*-Diazotoluolchlorid einwirken. So gelangten wir zu dem schon von Griess[1]) beschriebenen

Phenoldisazo-*p*-benzol-o-toluol,[2])

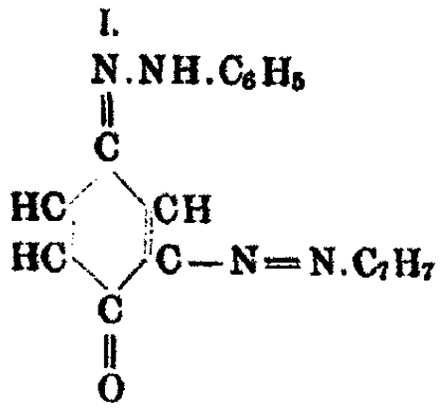
nach der alten Auffassung, $C_6H_3\begin{matrix}OH\ (1)\\ N_2.C_7H_7\ (2)\\ N_2C_6H_5\ (4)\end{matrix}$. Nach der neuen Betrachtungsweise der Oxyazokörper kommt der Verbindung eine der folgenden Formeln zu:

---

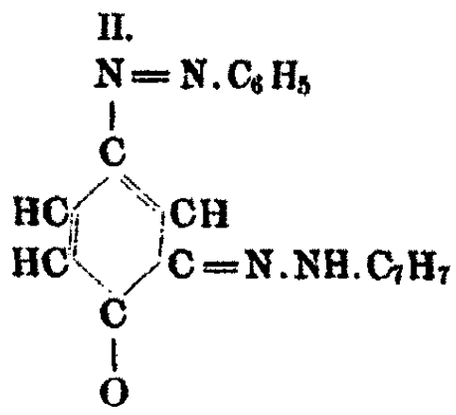
[1]) Diese Berichte IX, 628.

[2]) Die Bezeichnung *o*- bezieht sich nur auf die Stellung des Tolylrestes zum Sauerstoff.

I.



II.



Griess beschreibt den Körper als kleine braungelbe Wärzchen vom Schmelzpunkt 110°. Wir erhielten ihn nach häufigem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bei 121° schmelzend. Das bei 110° schmelzende Product ist nicht rein, sondern enthält noch unangegriffenes Oxyazobenzol, was Griess dadurch nicht wahrnahm, dass er nur eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, nicht aber eine Stickstoffbestimmung ausführte. Nun differiren aber die beiden Körper im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt so wenig, dass das Vorliegen eines Gemenges sich durch die Analyse nicht zu erkennen giebt (für den Disazokörper berechnet 72.15 pCt. Kohlenstoff, 5.06 pCt. Wasserstoff; für Oxyazobenzol berechnet 72.72 pCt. Kohlenstoff, 5.05 pCt. Wasserstoff; Griess fand 72.33 pCt. Kohlenstoff und 5.49 pCt. Wasserstoff).

Die Stickstoffbestimmung des bei 121° schmelzenden Präparates gab folgendes Resultat:

0.1054 g gaben 17.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21.5° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{16}N_4O$	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O$
N	17.70	17.72	14.14 pCt.

Bei 110° schmelzende Präparate gaben stets einen beträchtlich niedrigeren Stickstoffgehalt. Die Beimengung von Oxyazobenzol wurde direct nachgewiesen, indem dieser Körper aus den Mutterlaugen der Krystallisation aus Eisessig isolirt werden konnte.

Das Acetylphenoldisazo-*p*-benzol-*o*-toluol wurde durch Kochen des reinen Disazokörpers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen. Durch Umkrystallisiren des mit Wasser ausgefällten Rohproducts erhält man es in Form von gelben Prismen vom Schmelzpunkt 92°.

I. 0.1676 g gaben 23.7 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 726 mm Druck.
II. 0.1432 g gaben 21.1 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 718 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{18}N_4O_2$
	I.	II.	
N	15,30	15.57	15.64 pCt.

Die Reduction dieser Verbindung erfolgte in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure und unter schwachem Erwärmen. Nach dem Verdünnen der filtrirten

Lösung mit Wasser und etwas Schwefelsäure wurde mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine in farblosen Prismen krystallisirende Substanz zurück, die durch Umkrystallisiren und Sublimiren gereinigt wurde. So wurde eine bei 147° schmelzende Verbindung gewonnen, die sich als Acet-*p*-toluid,

$$C_6H_4\begin{matrix}<CH_3\ (1)\\ NH\,.\,COCH_3\ (4)\end{matrix}$$

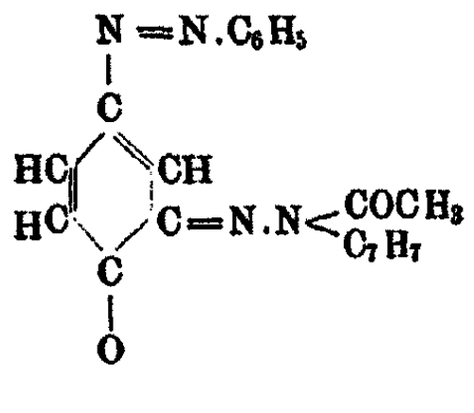
erwies.

0.1098 g gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 27° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO$
N	9.10	9.39 pCt.

Um nachzuweisen, dass dem Acettoluid nicht vielleicht auch Acetanilid in geringen Mengen beigemengt sei, wurde das Rohproduct durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck gespalten und das hierbei gewonnene *p*-Toluidin auf einen Anilingehalt geprüft. Ein solcher konnte aber nicht aufgefunden werden.

Das Auftreten von Acet-*p*-toluid als Spaltungsproduct beweist unzweideutig, dass die Acetylgruppe neben den in der Orthostellung zum Sauerstoffatom befindlichen *p*-Tolylrest getreten ist. Dort muss sich in dem Disazokörper ein Wasserstoffatom befunden haben. Das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 92° ist zu formuliren:



für das Phenoldisazo-*p*-benzol-*o*-totuol selbst folgt dann die oben unter II angeführte Formel. Es ist also ein Orthochinonderivat, und man kann daraus schon den Schluss ziehen, dass auch das Phenoldisazobenzol und alle analogen Verbindungen Abkömmlinge von Orthochinonen sind. Dass diese Verallgemeinerung berechtigt ist, geht aus den folgenden Versuchen hervor.

Phenoldisazo-*o*-benzol-*p*-toluol.

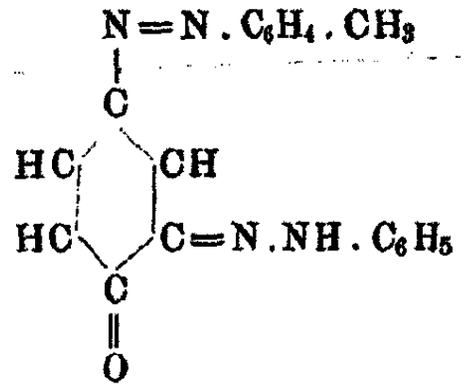
Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Körpers war das *p*-Toluolazophenol, $C_6H_4\begin{matrix}<O\ (1)\\ N.NH.C_6H_4.CH_3p\ (4)\end{matrix}$. Auf die Lösung desselben in Natronlauge liessen wir die berechnete Menge Diazobenzolchlorid einwirken.

Der sich ausscheidende Disazokörper wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. So wurde er in braungelben, kugelig angeordneten Kryställchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 115 bis 116°.

0.1118 g gaben 18.1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{16}N_4O$
N	17.36	17.72 pCt.

Die Constitution des Körpers wird nach seiner Bildungsweise, sowie nach dem Verlauf der Reduction des Acetylderivats durch folgende Formel ausgedrückt:

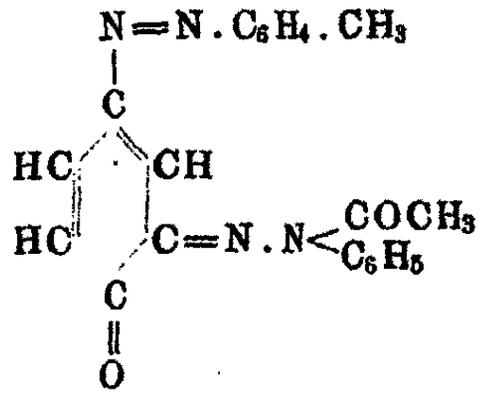


Die Acetylverbindung wird erhalten, wenn man den Disazokörper mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat kocht. Sie krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 130°.

0.1294 g gaben 19 ccm feuchten Stickstoff bei 22.5° und 718.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{18}N_4O_2$
N	15.65	15.64 pCt.

Bei der Reduction der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure entsteht Acetanilid. Demnach kommt dem Acetylkörper die Formel



zu, woraus die oben angegebene Formel für das Phenoldisazo-*o*-benzol-*p*-toluol folgt. Auch in diesem Fall hat es sich also bestätigt, dass die Glieder dieser Klasse von Disazoverbindungen vom Orthochinon deriviren.

α-Naphtoldisazo-p-benzol-o-toluol.

Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von α-Naphtolazobenzol mit einer Lösung von p-Diazotoluolchlorid entsteht ein dunkel gefärbter Niederschlag, der ein Gemenge des Disazokörpers mit unangegriffenem Ausgangsmaterial ist. Der Disazokörper wurde auf verschiedene Weise zu isoliren versucht, doch gelang es nicht, ihn durch Umkrystallisiren aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln, sowie durch Extraction mit Barytwasser rein zu erhalten. Die Analysen gaben stets einen beträchtlich niedrigeren Stickstoffgehalt, als die Formel $C_{23}H_{18}N_4O$ verlangte. Am reinsten wurde die Verbindung noch erhalten, wenn die Acetylverbindung, die grössere Tendenz zum Krystallisiren zeigt, durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift und das Verseifungsproduct aus Alkohol umkrystallisirt wurde. So gereinigt bildet der Körper rothbraune Nädelchen vom Schmelzpunkt 165°, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe lösen.

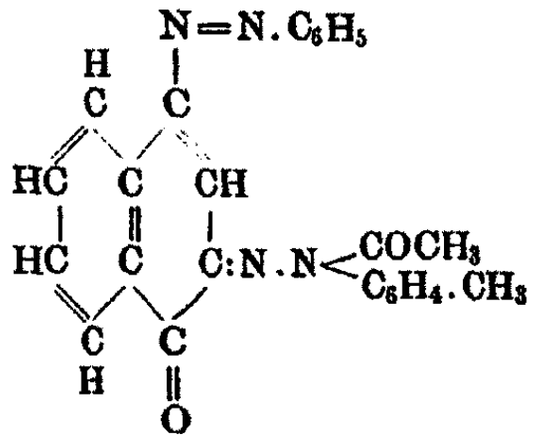
Die aus dem unreinen Disazokörper mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnene Acetylverbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°.

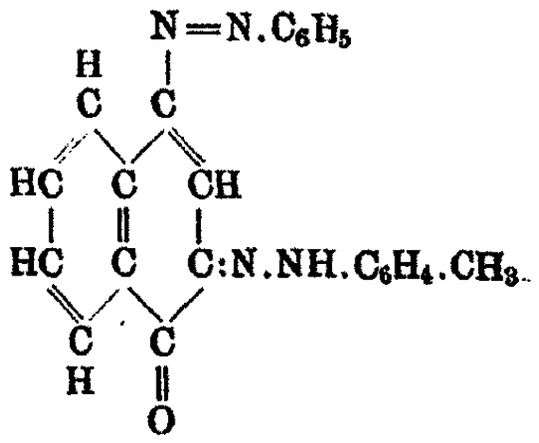
0.1016 g gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{20}N_4O_2$
N	13.30	13.72 pCt.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure resultirte Acet-p-toluid, das an dem Schmelzpunkt 147° und der charakteristischen Krystallform erkannt wurde.

Daraus folgten für die Acetylverbindung, sowie den Disazokörper selbst die folgenden Formeln:





So hat also auch in diesem Falle der Versuch entschieden, dass derartige Disazokörper von Orthochinonen deriviren.

---

[1]) Noelting und Grandmougin, diese Berichte XXIV, 1592.

Dies Resultat erscheint auf dem ersten Blick befremdlich, wenn man bedenkt, dass die hier beschriebenen Phenoldisazokörper aus Paraoxyazoverbindungen, also Parachinonderivaten, erhalten werden. Dagegen ist aber einzuwenden, dass auch aus Orthooxyazokörpern solche Disazokörper erhältlich sind. Wir verweisen auf das α-Naphtoldisazobenzol, das nicht nur aus α-Naphtolazobenzol, sondern auch aus dem β-Phenylhydrazon des β-Naphtochinons, also einer Orthooxyazoverbindung erhältlich ist[1]). Wären die Disazokörper Abkömmlinge von Parachinonen, so müsste bei dieser Bildungsweise ebenfalls eine Verschiebung der Bindungen angenommen werden. Man sieht daraus, dass man bei solchen Reactionen nicht von der Constitution des Ausgangskörpers auf die des Reactionsproductes schliessen kann. Bei der Umsetzung sind eben die Oxyazokörper nicht als solche vorhanden, sondern in alkalischen Flüssigkeiten gelöst, also als electrolytisch dissociirte Alkalisalze. Wenn man Oxyazobenzol in Natronlauge löst, so hat man in diesem Zustand, wie besondere Versuche ergeben haben und wie auch vorauszusetzen war, das Salz gespalten in die Jonen $Na + C_6H_4\begin{cases} N_2C_6H_5 \\ O \end{cases}$ vor sich. In dem Jon $C_6H_4\begin{cases} N_2C_6H_5 \\ O \end{cases}$ darf man aber nicht von vornherein dieselbe Atomverkettung annehmen, wie in der Verbindung $C_6H_4\begin{cases} N.NHC_6H_5 \\ O \end{cases}$. Vielmehr werden wohl in dem Jon die Atome in einem Zustand anzunehmen sein, der es ihnen ermöglicht, sich je nach der Natur des die freie Valenz absättigenden Radicals verschiedenartig anzuordnen. Tritt doch in einer grossen Zahl jener Fälle, in denen ein Bindungswechsel unzweifelhaft anzunehmen ist, dieser nur dann ein, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet, es also mit einem in die Jonen gespaltenen Alkalisalz zu thun hat.

III. Azoverbindungen des Resorcins.

a) Ben. Resorcindisazobenzol.

Diese Verbindung, nach der älteren Schreibweise, $C_6H_2\begin{cases} OH(1) \\ N_2C_6H_5(2) \\ OH(3) \\ N_2C_6H_5(4) \end{cases}$ wurde nach der Vorschrift von v. Kostanecki[1]) durch Eingiessen einer wässerigen Lösung von Diazobenzolchlorid (2 Mol.) und Resorcin (1 Mol.) in eine Natriumacetatlösung bereitet. Das durch Umkrystallisiren aus Chloroformalkohol gereinigte Product wurde in die bei 137—138° schmelzende Diacetylverbindung übergeführt. Diese

[1]) Diese Berichte XXI, 3118.

wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt. Hierbei trat Erwärmung ein, und die Flüssigkeit entfärbte sich. Nach dem Abfiltriren vom Zinkstaub wurde mit Wasser verdünnt, wobei nur eine schwache Trübung beobachtet wurde. Dann wurde etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und die Mischung mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben in reichlicher Ausbeute farblose Krystalle vom Aussehen des Acetanilids. Nach dem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 112°. Die Analyse bestätigte, dass Acetanilid vorlag.

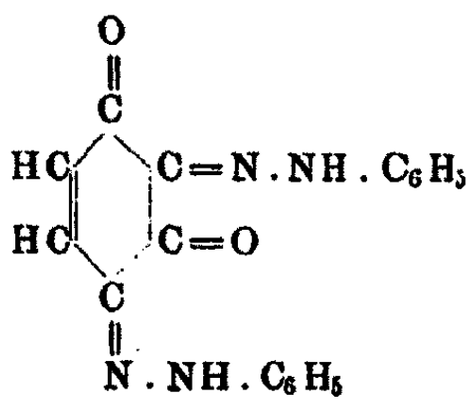
0.1644 g gaben 16.2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 722 mm Druck.

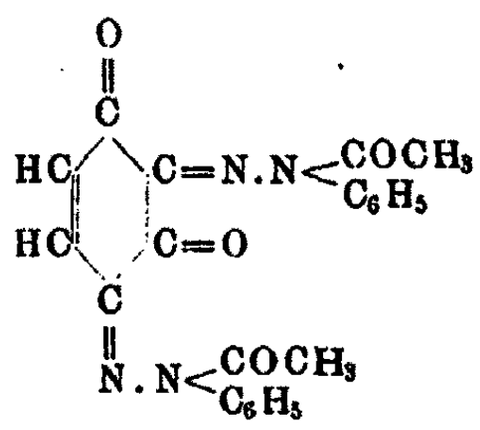
	Gefunden	Ber. für C_8H_9NO
N	10.68	10.37 pCt.

Dass der Körper wirklich Acetanilid war, ging auch daraus hervor, dass er beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck glatt Anilin abspaltete, das durch die üblichen Reactionen nachgewiesen werden konnte.

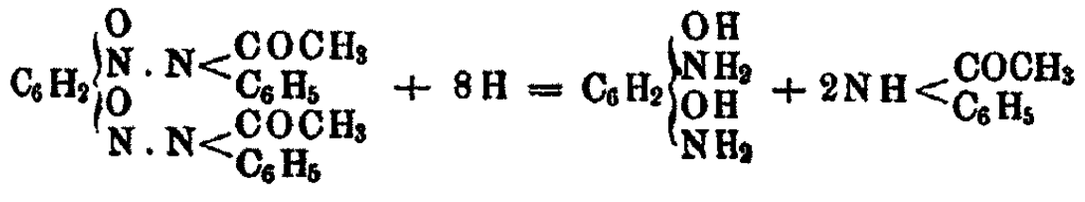
In der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit war das ben. Diamidoresorcin $C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\NH_2\ (2)\\OH\ (3)\\NH_2\ (4)\end{cases}$ enthalten, das sich durch die charakteristische Farbenreaction nachweisen liess.

Auf Grund dieser Beobachtung muss das ben. Resorcindisazobenzol als das Bisphenylhydrazon des *o*-Dichinoyls angesehen werden. Seine Formel und die des Acetylderivates sind, wie folgt, zu schreiben:



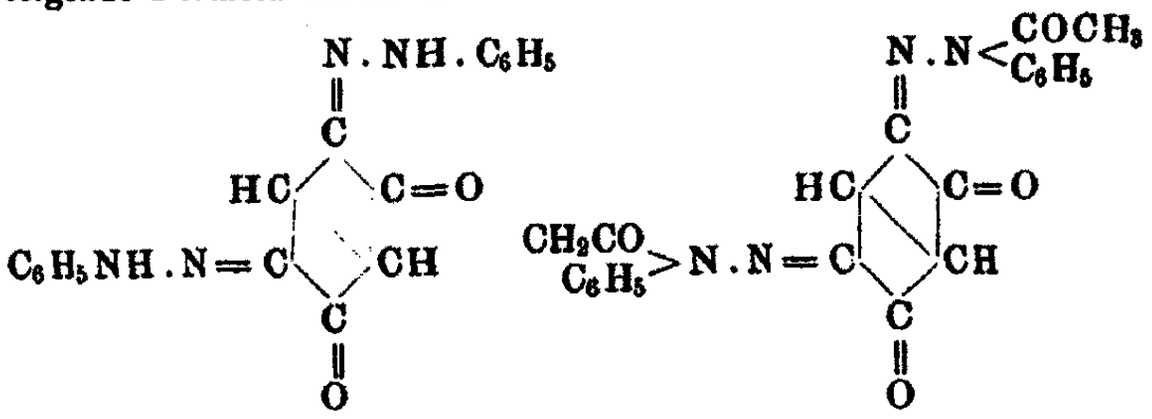


Die Reduction des letzeren verläuft im Sinne folgender Gleichung:



b) Symm. Resorcindisazobenzol.

Das symm. Resorcindisazobenzol, bisher $C_6H_5\begin{cases}OH & (1)\\OH & (3)\\N_2C_6H_5 & (4)\\N_2C_6H_5 & (6)\end{cases}$ formulirt, wurde nach den Angaben von v. Kostanecki (l. c.) dargestellt. Eine Lösung von Diazobenzolchlorid (2 Mol.) und Resorcin (1 Mol.) wurde in Natronlauge eingetragen und der entstandene Azokörper mit Salzsäure ausgefällt. Die umkrystallisirte Substanz wurde acetylirt und das Diacetylderivat mit Zink und Essigsäure reducirt. Da man der Schwerlöslichkeit der Verbindung in kaltem Alkohol wegen in ziemlicher Verdünnung arbeiten muss, so geht die Reduction nicht so schnell vor sich, wie bei dem Isomeren. Sie ist aber trotzdem vollständig, denn der Reactionsflüssigkeit lassen sich erhebliche Mengen von Acetanilid entziehen. Somit liegt auch hier ein Chinonderivat und zwar ein Abkömmling des symm. Dichinoyls vor. Man muss dem symm. Resorcindisazobenzol und seiner Diacetylverbindung folgende Formeln zutheilen:



c) *p*-Benzolazoresorcin.

Wir bereiteten uns das *p*-Benzolazoresorcin, $C_6H_3\begin{cases}OH & (1)\\OH & (3)\\N_2C_6H_5 & (4)\end{cases}$ nach der Vorschrift von Will und Puckall[1]) und erhielten es, aus Alkohol auskrystallisirt, vom richtigen Schmelzpunkt 161°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat liess es sich in das bereits von Wallach[2]) erwähnte Acetylderivat überführen. Wir erhielten dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in orangegelben, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 104°. Es ist ein Diacetylkörper, wie aus der Analyse hervorging.

0.1584 g gaben 13.3 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 714 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_4$
N	9.31	9.40 pCt.

[1]) Diese Berichte XX, 1121.

[2]) Diese Berichte XV, 24.

Beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge bleibt der Körper zunächst unverändert, bald aber beginnt er sich mit gelber Farbe zu lösen, indem eine Verseifung der Acetylgruppen eintritt.

Wird die alkoholische Lösung des Diacetylkörpers in der Kälte mit Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure versetzt, so tritt momentan Entfärbung ein. Beim Verdünnen der alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser tritt keine nennenswerthe Ausscheidung ein. Wird die mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, so werden ihr erhebliche Quantitäten Acetanilid entzogen. Diese durch Umkrystallisiren und Sublimation gereinigte Verbindung besass den Schmelzpunkt 112° und gab bei der Stickstoffbestimmung ein der Formel C_8H_9NO entsprechendes Resultat.

0.156 g gaben 14.3 cc feuchten Stickstoff bei 14° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C_8H_9NO
N	10.13	10.37 pCt.

Als zweites Product der Reduction war Amidoresorcin entstanden. Demnach ist das *p*-Benzolazoresorcin ebenfalls ein Chinonderivat. Die Reduction der Diacetylverbindung ist im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

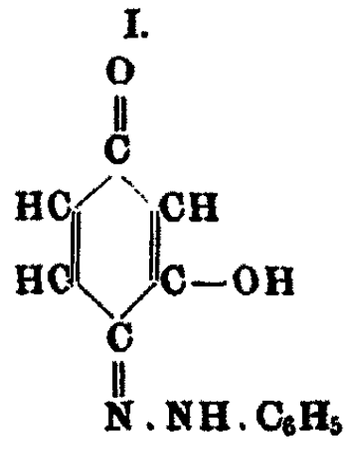
$$C_6H_3\begin{cases}OCOCH_3\\O\\N\,.\,N<\begin{matrix}COCH_3\\C_6H_5\end{matrix}\end{cases} + 4\,H + H_2O = C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\NH_2\end{cases} + HN<\begin{matrix}COCH_3\\C_6H_5\end{matrix} + C_2H_4O_2.$$

Was nun die Chinonformel des *p*-Benzolazoresorcins,

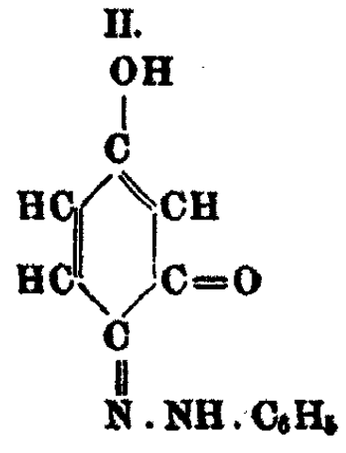
$$C_6H_3\begin{cases}OH\\O\\N\,.\,NH\,.\,C_6H_5\end{cases}$$

anbetrifft, so ist dieselbe nicht eindeutig. Wie die Disazoverbindungen des Phenols lässt sich auch dieser Körper entweder als Para- oder als Orthochinonderivat auffassen, wie dies aus den folgenden Formeln hervorgeht.

I.



II.



Die Fähigkeit der Acetylverbindung, bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure glatt in Acetanilid und Amidoresorcin zu zerfallen, spricht mehr für das Vorliegen eines Orthochinonabkömmlings, da ja die acetylirten Paraoxyazokörper bei dieser Einwirkung nur zu Hydrazoverbindungen reducirt werden. Vollständig bewiesen ist indessen die Formel II dadurch noch nicht, denn man kann immerhin einwenden, dass hydroxylirte Paraoxyazokörper eine Ausnahme von der Regel bilden und sich gleichfalls spalten lassen. Uebrigens kann als Stütze für Formel II die Analogie mit dem Phenoldisazobenzol angeführt werden. Es sollen demnächst Untersuchungen in Angriff genommen werden, welche die zu der hier berührten, in naher Beziehung stehende Frage nach der Constitution des Oxynaphtochinons und seines Hydrazons zu entscheiden suchen sollen.

IV. Die Acylderivate des Benzolazoacetons.

Die von uns vertretene Ansicht, der Verlauf der Reduction der acylirten *o*-Oxyazokörper beweise die Bindung der Acylgruppe an ein Stickstoffatom und damit die Hydrazonformel der Oxyazokörper selbst, musste an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn die Acylderivate von Ketohydrazonen ein analoges Verhalten zeigten. Als ein geeignetes Object für diese Untersuchung erschien das Benzolazoaceton, $CH_3 . CO . CH = N . NHC_6H_5$, das vollommen eindeutig im Sinne dieser Formel reagirt. Zunächst bereiteten wir das von Japp und Klingemann[1]) beschriebene

Acetylbenzolazoaceton.

Hinsichtlich dieser Verbindung möchten wir bemerken, dass wir sie bei manchen Darstellungen nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn mit dem von Japp und Klingemann angegebenen Schmelzpunkt 93° erhielten. Bei zwei anderen Präparaten konnten wir indessen den Schmelzpunkt trotz häufigen Umkrystallisirens nicht über 65° bringen. Ob dies durch eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung bedingt ist, oder ob vielleicht zwei verschiedene Modificationen existiren, soll später noch eingehender untersucht werden. Bei der Reduction verhielten sich übrigens die verschieden schmelzenden Präparate ganz gleich.

Die Reduction wurde, wie üblich, in der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und etwas Essigsäure vorgenommen, wobei eine ziemlich starke Erwärmung der Mischung eintritt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, etwas Schwefelsäure zur Bindung der basischen Reductionsproducte zugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten Krystalle, die sich durch ihr Aussehen, den Schmelzpunkt und die Analyse als Acetanilid zu erkennen gaben.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 199.

0.2266 g gaben 22.5 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C_8H_9NO
N	10.44	10.37 pCt.

Als die saure wässerige Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde, trat sofort der charakteristische Ketingeruch auf. Das in Freiheit gesetzte Ketin (Dimethylaldin), $C_6H_8N_2$, wurde mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb der Körper als ein Oel zurück, das sich in Salzsäure löste Aus der salzsauren Lösung konnte ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten werden. Das Acetylbenzolazoaceton besitzt unzweifelhaft die durch die Formel

$$CH_3.CO.CH=N.N<\begin{matrix}COCH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

ausgedrückte Constitution. Die Reduction verläuft nach folgender Gleichung:

$$2CH_3.CO.CH=N.N<\begin{matrix}COCH_3\\C_6H_5\end{matrix} + 6H$$
$$= C_6H_8N_2 + 2H_2O + 2HN<\begin{matrix}COCH_3\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Der Process verläuft in quantitativer Ausbeute. 3 g Acetylverbindung gaben 2.1 g rohes, noch etwas feuchtes Acetanilid, während die Theorie 2 g verlangt. Die Reduction geht ebenso leicht vor sich, wenn man anstatt mit Essigsäure mit etwas verdünnter Schwefelsäure ansäuert.

Benzoylbenzolazoaceton.

Diese Verbindung, der die Formel $CH_3.CO.CH=N.N<\begin{matrix}COC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ zugeschrieben werden muss, entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung von Benzolazoaceton in Benzol einige Stunden mit Benzoylchlorid unter Rückfluss kocht. Die nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende Krystallmasse wird zunächst in heissem Weingeist gelöst, worauf zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht wird. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden nochmals aus Ligroïn umkrystallisirt. Die Verbindung bildet lange, vierseitige farblose Prismen, welche bei 122° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich sind. Die Analysen zeigten das Vorliegen der erwarteten Benzoylverbindung an.

I. 0.1986 g gaben 0.6286 g Kohlensäure und 0.1008 g Wasser.
II. 0.1046 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 710 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden III.	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
C	72.59	—	72.19 pCt.
H	5.64	—	5.26 »
N	—	10.20	10.52 »

Die Reduction erfolgt am besten durch Einwirkung von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure auf die weingeistige Lösung. Beim Versetzen der vom Zinkstaub abfiltrirten Flüssigkeit mit Wasser fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe erwies sich als Benzanilid. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde er in Form farbloser, glänzender Täfelchen vom Schmelzpunkt 159° erhalten.

0.1702 g gaben 10.8 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO$
N	6.82	7.11 pCt.

Das Vorliegen von Benzanilid wurde auch dadurch nachgewiesen, dass der Körper durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Benzoësäure und Anilin gespalten werden konnte.

Als zweites Product der Reduction des Benzoylbenzolazoacetons konnte wieder ein Ketin nachgewiesen werden. Die Reduction verläuft also im Sinne folgender Gleichung:

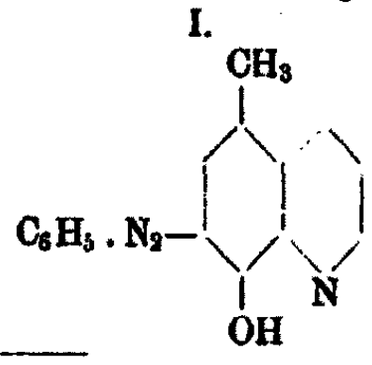
$$2\,CH_3 . CO . CH = N . N{<}\begin{matrix}CO\,C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 6H$$

$$= C_6H_8N_2 + 2\,H_2O + 2\,NH{<}\begin{matrix}CO\,C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

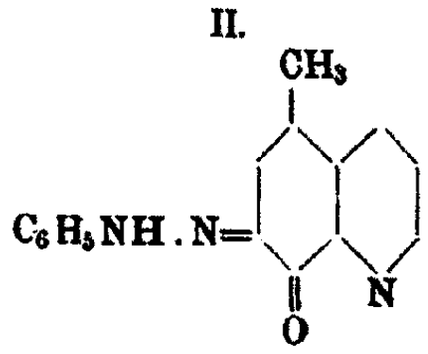
Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die Acetyl- und die Benzoylverbindung des Benzolazoacetons, eines mit grosser Wahrscheinlichkeit als Hydrazon zu betrachtenden Körpers, bei der Reduction genau so verhalten, wie die analogen Derivate der Orthooxyazokörper. Die Annahme gleicher Constitution bei diesen Acylverbindungen erhält dadurch eine neue Stütze. Dass es weiter berechtigt ist, aus der Constitution der Acylverbindung auf die Constitution der denselben zu Grunde liegenden Körper zu schliessen, ist schon in früheren Abhandlungen über diesen Gegenstand dargelegt worden.

Vor Kurzem hat Hr. v. Kostanecki in einer »zur Constitution der Orthooxyazokörper«[1]) betitelten Abhandlung den Nachweis zu erbringen versucht, die Orthooxyazokörper seien im Sinne der älteren Anschauung hydroxylirte Azokörper. Er liess auf *o*-Oxy-ana-methylchinolin Diazobenzolchlorid einwirken und erhielt so ein Phenylazooxymethylchinolin, für welches, je nach der Auffassung der Oxyazokörper, eine der beiden folgenden Formeln anzunehmen ist:

I.



II.



[1]) Diese Berichte XXIV, 3976.

Da nun diese Oxyazoverbindung ein beizenziehender Farbstoff ist und nach Kostanecki nur solche Körper die Eigenschaft haben, mit Metallsalzen gebeizte Baumwolle zu färben, welche eine Hydroxylgruppe in bestimmter Stellung enthalten, so hält Hr. v. Kostanecki die Formel II, in welcher gar keine Hydroxylgruppe vorkommt, für ausgeschlossen und damit die Phenolnatur der Oxyazokörper für erwiesen. Hier dürfte aber ein Missverständniss vorliegen. Wenn sich ein Farbstoff mit einer oxydischen Beize verbindet, so ist dabei doch wohl eine Salzbildung anzunehmen. Für die Salze der Oxyazokörper ist es aber durchaus nicht erwiesen, dass sie dieselbe Constitution besitzen, wie der Oxyazokörper selbst. Nach dem ganzen Verhalten dieser Salze ist es vielmehr höchst wahrscheinlich, dass in ihnen das Metall an das Sauerstoffatom gebunden ist. Das Phenylazooxytoluchinolin wird demnach mit dem Metall der Beize ein Salz der Formel $C_{10}H_7N\begin{cases}OR\\N_2C_6H_5\end{cases}$ liefern und in Folge der Orthostellung der Gruppe OR zum Stickstoff des Chinolins wird dieses die Eigenschaft besitzen, auf der Faser fixirt zu bleiben.

In der Beweisführung Kostanecki's ist eben derselbe Fehler enthalten, der sich in so vielen Versuchen zur Constitutionsbestimmung von tautomer reagirenden Verbindungen vorfindet, indem man aus dem Verhalten der Salze auf die Constitution der ihnen zu Grunde liegenden Verbindungen schliesst. Darum geht es auch nicht an, aus der unbestreitbaren Thatsache, dass die Aether des Oxyazobenzols nach der Formel $C_6H_5.N_2.C_6H_4OR$ zusammengesetzt sind, die Phenolformel des Oxyazobenzols abzuleiten.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

193. Heinrich Goldschmidt und Bruno Bardach: Zur Kenntniss der Diazoamidokörper.

(Eingegangen am 28. März.)

Die Umlagerung der Diazoamidokörper in die isomeren Amidoazoverbindungen ist eine Reaction, über deren Verlauf so gut wie nichts bekannt ist. Man findet zwar häufig die Meinung vertreten, die Umwandlung erfolge in der Weise, dass der Diazoamidokörper unter dem Einfluss der Salzsäure des bei dem Process betheiligten Chlorhydrats in ein Diazochlorid und ein aromatisches Amin gespalten wird, die dann unter Bildung eines Amidokörpers reagiren. Indessen liegt das Ungenügende einer solchen Erklärung auf der Hand. Warum sollen in diesem

Fall gerade ein Diazochlorid und ein Amin sich zu einem Amidoazokörper condensiren, während sie sonst unter gleichen Bedingungen Diazoamidokörper liefern? Versuche, die weiter unten mitgetheilt werden, sollen übrigens das Unhaltbare dieser Anschauung darthun.

Ein Weg, in den Mechanismus der Umlagerung einen Einblick zu erhalten, schien sich in dem Studium solcher Processe zu bieten, bei welchen durch Anwendung eines Amins, das nicht derselben Reihe, wie der Diazoamidokörper angehört, nicht isomere Amidoazokörper entstehen. Solche Versuche sind schon angestellt worden. So haben z. B. Zincke und Jänke[1]) beobachtet, dass bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf Diazoamidobenzol in einer *p*-Toluidinlösung *o*-Amidoazotoluol entsteht, bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf *p*-Diazoamidotoluol in Anilinlösung *p*-Toluolazoanilin. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass derartige Umlagerungen nicht in einer einzigen Phase verlaufen, sondern dass zunächst Zwischenproducte entstehen, die erst im weiteren Verlauf der Reaction den schliesslich resultirenden Amidoazokörper liefern. Gelingt es, derartige Zwischenkörper zu fassen, so wird sich vielleicht eine Erklärung des Umlagerungsprocesses eher beibringen lassen. Es handelte sich also darum, ein Mittel zu finden, die Reaction gerade nur soweit gehen zu lassen, dass sich eines der möglichen Zwischenproducte gebildet hat.

Dieses Ziel liess sich auf kryoskopischem Wege erreichen. Durch die Arbeiten des Einen von uns[2]) sind die Gefrierpunktsdepressionen bekannt, welche nahezu sämmtliche bei derartigen Umwandlungen in Betracht kommenden Körper bei der Lösung in geschmolzenem *p*-Toluidin hervorrufen. Wenn es sich z. B. um die oben erwähnte Umwandlung von Diazoamidobenzol in *o*-Amidoazotoluol handelt, so kommen in Betracht das Anfangs- und das Endproduct, Diazoamidobenzol einerseits und Amidoazotoluol und Anilin andererseits und salzsaures *p*-Toluidin, das Umlagerungsmittel.

Wenn man nun mit gewogenen Mengen Diazoamidobenzol, salzsaures *p*-Toluidin und p-Toluidin arbeitet und den Gefrierpunkt der Lösung des Diazoamidobenzols in *p*-Toluidin vor dem Eintragen des salzsauren Salzes bestimmt hat, so ist man im Stande, die Depression zu berechnen, welche der Abspaltung von 1 und 2 Mol. Anilin entspricht und die Reaction gerade dann zu unterbrechen, wenn einer dieser Punkte erreicht ist. Von dieser Ueberlegung ausgehend, haben wir die Reaction einer Reihe von Diazoamidokörpern mit salzsaurem p-Toluidin in *p*-Toluidinlösung untersucht, woran sich Reactionen mit salzsaurem Anilin in Anilinlösung anschlossen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 548.
[2]) Diese Berichte XXIV, 2317.

I. Verhalten von Diazoamidokörpern gegen *p*-Toluidin und salzsaures p-Toluidin.

a) Diazoamidobenzol.

Zunächst wurde festgestellt, dass die der Gleichung

$$C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5 + 2\,C_7H_7NH_2 = C_7H_7 . N_2H . C_7H_6 . NH + 2\,C_6H_5NH_2$$

entsprechende Abspaltung von zwei Molekülen Anilin auf kryoskopischem Wege nachweisbar ist. In einem Beckmann'schen Apparat zur Molecularbestimmung mittelst der Gefrierpunktmethode wurde eine gewogene Menge Diazoamidobenzol in einem gleichfalls gewogenen Quantum von *p*-Toluidin gelöst. Dann wurde der Gefrierpunkt bestimmt und nun salzsaures p-Toluidin, gleichfalls gewogen, eingetragen. Der Gefrierpunkt wurde hierdurch entsprechend der Menge des salzsauren Salzes erniedrigt, und sank dann, Anfangs schnell, dann langsamer, bis die der Abspaltung von zwei Molekülen entsprechende Erniedrigung erreicht war. Aber auch dann war er noch nicht constant, sondern fiel, als von 10 zu 10 Minuten neue Bestimmungen vorgenommen wurden, noch fortwährend um 0.01—0.02°. Diese Beobachtung ist aber nicht befremdlich. Bekanntlich ist der Uebergang von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper kein glatter. Hierbei findet ja die Bildung von Azopheninen und ähnlichen Verbindungen statt. In der That zeigte es sich, als *p*-Diazoamidotoluol mit salzsaurem Toluidin in *p*-Toluidinlösung behandelt wurde, dass auch hierbei eine fortwährende geringe Gefrierpunktserniedrigung wahrnehmbar war. Wenn die Umsetzung genau nach der Theorie verliefe, dürfte, abgesehen von der durch das salzsaure Salz hervorgerufenen Depression keine weitere eintreten. Denn Diazoamidotoluol und das isomere Amidoazotoluol, das Anfangs- und das Endproduct, zeigen nahezu die gleiche Moleculardepression.

Wichtiger als das fortwährende Sinken des Gefrierpunktes war eine andere Beobachtung, die bei dem vorhin erwähnten Versuch mit Diazoamidobenzol gemacht wurde. Es zeigte sich nämlich, dass die Toluidinlösung auch nach dem Eintragen des salzsauren Toluidins ihre hellgelbe Farbe und Durchsichtigkeit beibehielt. Erst dann, als sich die Depression der theoretischen näherte, trat die für eine Lösung von Amidoazotoluol charakteristische Dunkelrothfärbung ein. Diese Färbung wurde um so intensiver, je mehr der Gefrierpunkt unter den theoretischen herabsank.

Dies liess sich so erklären, dass das Diazoamidobenzol nicht sofort in den Amidoazokörper übergehe, sondern zuerst unter Austausch von Anilin gegen Toluidin in eine neue Diazoamidoverbindung übergeführt werde, die dann erst im weitern Verlauf der Reaction Amidoazotoluol liefert. Zincke und Jänke hatten schon die Vermuthung ausgesprochen, dass bei dieser Reaction Diazoamidobenzoltoluol, nach

den Untersuchungen von H. Goldschmidt und Molinari[1]) $C_6H_5 . N=N . NH . C_7H_7$ intermediär entstehe. Dies liess sich auf kryoskopischem Wege prüfen. Zunächst musste aber die Moleculardepressionsconstante dieser Verbindung festgestellt werden. Wenn es auch sehr wahrscheinlich war, dass sich diese von der anderer Diazoamidoverbindungen nicht wesentlich unterscheiden würde, so war eine Bestimmung derselben doch unerlässlich, da gerade bei Versuchen mit *p*-Toluidin sich merkwürdige Abweichungen in den Moleculardepressionen ergeben haben. Diese Bestimmung wurde, wie alle in dieser Arbeit beschriebenen, mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführt.

Moleculardepression des Diazoamidobenzoltoluols.
Gewicht des *p*-Toluidins 10.22 g.

Substanz	Concentration	Depression	Moleculardepression
0.0865	0.846	0.220	54.8
0.2033	1.989	0.491	52.1
0.3106	3.039	0.760	52.7

Wie zu ersehen, weicht die Moleculardepression dieses Körpers nicht erheblich von der des Diazoamidobenzols (ca. 57) ab.

Nach Ausführung dieser Bestimmung konnte die Umwandlung des Diazoamidobenzols vorgenommen werden. Zu dem Zweck wurden in einem Becherglas 3 g Diazoamidobenzol in 39.7 g geschmolzenem *p*-Toluidin, das durch Destillation gereinigt war, gelöst. Der mittelst eines Beckmann'schen Thermometers bestimmte Gefrierpunkt der Lösung lag bei 4.31° der willkürlichen Scala. Zur Umlagerung wurden 2.18 g salzsaures *p*-Toluidin eingetragen (entsprechend einem Moleküle auf 1 Mol. Diazoamidoverbindung). Dann wurde die Mischung unter Umrühren in einem Bade von der constanten Temperatur 50° erwärmt. In Intervallen von 5 Minuten wurde das Sinken des Gefrierpunktes festgestellt.

Die Berechnung des der Abspaltung eines Moleküls Anilin entsprechenden Gefrierpunktes geschah in folgender Weise: Die Gefrierpunktsdepression muss sich zusammensetzen aus der durch das zugesetzte salzsaure Toluidin und der durch das abgespaltene Anilin bewirkten. Die Depression, die eine gewogene Menge Substanz von bekanntem Moleculargewicht in einer gewogenen Menge eines Lösungsmittels hervorbringt, wird durch die Formel gefunden:

$$\frac{\text{Concentration} \times \text{Moleculardepression.}}{\text{Moleculargewicht.}}$$

[1]) Diese Berichte XXI, 2557.

Die Concentration der Lösung des salzsauren *p*-Toluidins (Moleculargewicht 143.5) betrug in dem gegebenen Falle 5.491, die Moleculardepression für eine derartige Concentration kann nach den Versuchen des Einen von uns gleich 32.8 gesetzt werden. Daraus berechnet sich die durch das Salz hervorgebrachte Depression zu 1.255°.

Die dem Diazoamidobenzol äquivalente Anilinmenge ist 1.416 g. Die Concentration einer Lösung dieser Menge in 39.7 Toluidin berechnet sich zu 3.567. Nimmt man für dieselben die Moleculardepression zu 48.5 an, so beträgt die 1 Mol. Anilin entsprechende Gefrierpunktserniedrigung 1.860°. Die Gesammtdepression, die bis zur Abspaltung eines Anilinmoleküls eintreten muss, beträgt 3.115°, folglich hat man die Reaction zu unterbrechen, wenn der Grfrierpunkt von 4.31 auf 1.195° gesunken ist.[1])

Bei der Ausführung des Versuches gelang es, da die Gefrierpunktserniedrigung ziemlich rasch verlief, nicht, diesen Punkt genau festzuhalten. Die Unterbrechung der Einwirkung erfolgte bei einer etwas tieferen Temperatur, nämlich bei 1.06°. Die geschmolzene Masse wurde in kaltes Wasser, das zur Bindung der Salzsäure des salzsauren Salzes etwas Natronlauge enthielt, gegossen. Dann wurde unter fortwährendem Umrühren solange verdünnte Essigsäure zugesetzt, bis alles *p*-Toluidin in Lösung gegangen war[2]). Dieser Punkt war daran zu erkennen, dass keine zusammengeschmolzenen Klümpchen mehr, sondern nur ein feines, gelbes Pulver in der Flüssigkeit schwamm. Dann wurde abgesaugt und die gelbe Masse getrocknet. Ihr Gewicht betrug 3.1 g. Beim Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn zeigte es sich bald, dass kein einheitliches Product vorlag. Vielmehr liess sich die Masse leicht in eine bei 115° schmelzende Substanz, die zuerst herauskrystallisirte, und in unverändertes Diazoamidobenzol spalten. Der bei 115° schmelzende Körper krystallisirte in hellgelben Prismen und zeigte alle Eigenschaften des *p*-Diazoamidotoluols, $C_7H_7 . NH . N_2 . C_7H_7$, worauf auch die Analyse stimmte.

0.1059 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.68	18.67 pCt.

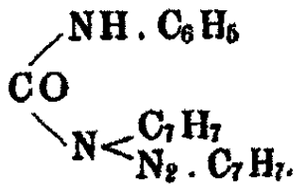
Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löste sich die Substanz unter lebhafter Stickstoffentwickelung, mit Phenylcyanat gab sie

---

[1]) Die Fehler, welche dieser Art, die Gefrierpunktsdepression zu berechnen, anhaften, sind »diese Berichte« XXIV, 2317, besprochen. Sie fallen bei diesen Versuchen nur wenig in's Gewicht.

[2]) Besondere Versuche mit Diazoamidobenzol haben dargethan, dass durch die Lösung von essigsaurem Toluidin, wenigstens in der Zeit, die ein derartiger Versuch in Anspruch nimmt, keine Veränderung des Diazoamidokörpers bewirkt wird.

eine farblose, bei 114° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, den von Goldschmidt und Molinari beschriebenen *p*-Diazotoluol-*p*-tolylphenylharnstoff,



Somit war also nicht das erwartete Diazoamidobenzoltoluol entstanden, sondern das Diazoamidobenzol war zum Theil sofort in Diazoamidotoluol übergegangen, während ein anderer Theil unverändert geblieben war.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Einwirkung solange fortgesetzt, bis die der Abspaltung von zwei Anilinmolekülen entsprechende Depression erreicht war. 1 g Diazoamidobenzol wurde in 30 g *p*-Toluidin gelöst. Gefrierpunkt der Lösung 3.775°. Eingetragen wurden 0.72 g salzsaures Toluidin. Die Reaction wurde wieder bei 50° vollzogen.

Concentration der Lösung des salzsauren Salzes . .	= 2.30
Moleculardepression für diese Concentration	= 35
Berechnete Depression	= 0.586°
Concentration der Anilinlösung	= 2.15
Moleculardepression	= 48.8
Berechnete Depression	= 1.653°.

Der Gefrierpunkt musste also bei Abspaltung von 2 Mol. Anilin auf 1.536° sinken.

Das Fallen des Gefrierpunkts, das in Intervallen von je 10 Min. festgestellt wurde, erfolgte Anfangs rasch, verlangsamte sich aber, je näher man dem berechneten Endpunkt kam. Nachdem derselbe beinahe erreicht war, bei 1.68°, wurde abgebrochen, da die Masse sich dunkel zu färben begann, was auf die beginnende Bildung von Amidoazotoluol hindeutete. Die Verarbeitung des Reactionsproductes erfolgte in der oben angegebenen Art und Weise. Die vom Toluidin befreite Substanz schmolz nach dem Trocknen bei 113°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn wurden sofort die bei 115—116° schmelzenden hellgelben Prismen des *p*-Diazoamidotoluols erhalten. In der Mutterlauge wurden nur ganz unbedeutende Mengen von Amidoazotoluol gefunden.

Bei einem dritten Versuch endlich wurde die Reaction von Diazoamidobenzol und salzsaurem *p*-Toluidin schon unterbrochen, als erst der dritte Theil der der Anilinabspaltung entsprechenden Gefrierpunktsdepression erreicht war. Auf diese Weise sollte konstatirt werden, ob nicht wenigstens zu Beginn der Einwirkung Diazoamidobenzoltoluol entstehe, das vielleicht erst bei längerer Dauer des Pro-

cesses in Diazoamidotoluol übergeht. 2 g Diazoamidobenzol wurden in 30 g *p*-Toluidin gelöst. Gefrierpunkt 3.10°. Hierauf wurden 1.45 g (1 Mol.) salzsaures *p*-Toluidin eingetragen. Reactionstemperatur 50°.

Concentration der Lösung des salzsauren Salzes . . = 4.833
Moleculardepression für diese Concentration . . . = 33
Berechnete Depression . . . . . = 1.11°
Concentration der Anilinlösung (1/3 der theor. Anilinmenge) . . . . . = 2.097
Moleculardepression für diese Concentration . . . = 49.4
Berechnete Depression . . . . . = 1.11°.

Man musste also die Einwirkung bei 0.88° unterbrechen. Thatsächlich erfolgte die Unterbrechung bei 0.82°. Bei der fractionirten Krystallisation aus Ligroïn konnte nur Diazoamidotoluol und Diazoamidobenzol erhalten werden, und zwar letzteres in grösserer Menge als ersteres. Die Körper wurden durch die Schmelzpunkte und die Ueberführung in die zugehörigen Diazoharnstoffe mittelst Phenylcyanat identificirt. Die Entstehung von Diazoamidobenzoltoluol als Zwischenproduct war durchaus nicht nachweisbar.

Es scheint also, wie wenn Molekül für Molekül des Diazoamidobenzols sofort in Diazoamidotoluol umgewandelt würde. Durch die Thatsache, dass Diazoamidobenzol durch salzsaures *p*-Toluidin zunächst in Diazoamidotoluol übergeführt wird, erklärt es sich, warum das Endproduct der Umlagerung Amidoazotoluol und nicht ein gemischter Amidoazokörper ist.

b) Diazoamido-ψ-cumol.

Diese Verbindung bereiten wir aus ψ-Cumidin,

$$C_6^{\cdot}H_2\overset{1}{N}H_2\overset{2}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3,$$

indem wir das Diazochlorid desselben, Diazo-ψ-cumolchlorid, $C_6H_2(CH_3)_3N_2Cl$ (1 Mol.) auf die in Natriumacetatlösung suspendirte freie Base (1 Mol.) einwirken liessen. Das aus Ligroïn umkrystallisirte Reactionsproduct bildet grosse hellgelbe Tafeln, die bei 138° schmelzen. (Noelting und Baumann[1]) gaben den Schmelzpunkt 130.5° an). Um die Reaction dieses Körpers mit salzsaurem *p*-Toluidin auf kryoskopischem Wege zu untersuchen, war es nothwendig seine Moleculardepression zu kennen. Die des Abspaltungsproductes, des ψ-Cumidins, ist bereits bekannt[2]).

[1]) Diese Berichte XVIII, 1147.
[2]) Diese Berichte XXIV, 2319.

Moleculardepression des Diazoamido-ψ-cumols.
Gewicht des *p*-Toluidins = 10.74 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression.
0.1895	1.764	0.410	63.7
0.3073	2.861	0.665	65.3

Die Moleculardepression dieses Diazoamidokörpers ist etwas grösser, als die des Diazoamidobenzols und Diazoamidotoluols, was in der Rechnung zu berücksichtigen ist.

Dass das Diazoamido-ψ-cumol bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf die Toluidinlösung eine Abspaltung von 2 Mol. ψ-Cumidin erfährt, wurde in der Weise constatirt, dass wieder eine gewogene kleine Menge im Beckmann'schen Apparat in *p*-Toluidin gelöst und nach Bestimmung des Gefrierpunktes der Lösung salzsaures Toluidin zugesetzt wurde. Von da an trat ein Sinken des Gefrierpunktes ein, das ungefähr dieser Abspaltung entsprach. Nun wurde die Umlagerung wieder in grösserem Maassstabe ausgeführt.

1.44 g Diazoamidocumol wurden in 42.3 *p*-Toluidin gelöst. Gefrierpunkt der Lösung 3 43°. Eingetragen wurden 0.73 g salzsaures *p*-Toluidin. Die Reaction wurde bei 50° vorgenommen. Es wurde beabsichtigt, den Process bis zur Abspaltung von 2 Mol. ψ-Cumidin fortzuführen.

Concentration der Lösung des salzsauren *p*-Toluidins = 1.726
Moleculardepression für diese Concentration . . . . = 38
Berechnete Depression . . . . . = 0.457°
Concentration der ψ-Cumidinlösung . . . . . = 3.27
Moleculardepression für diese Concentration . . . . = 55
Berechnete Depression . . . . . = 1.332°.

Dem Unterschied der Moleculardepressionen von Diazoamido-ψ-cumol und *p*-Diazoamidotoluol entspricht eine Gefrierpunktserhöhung von 0.096°.

Bei einer vollständigen Umwandlung in Diazoamidotoluol hätte demnach der Gefrierpunkt auf 1.737° herabsinken müssen.

Indessen erfolgte die Aenderung des Gefrierpunkts nach dem Eintragen des salzsauren Salzes nur sehr langsam, während sehr bald eine Dunkelfärbung der Lösung wahrnehmbar wurde. Darum wurde der Versuch unterbrochen, als ungefähr die Hälfte der Umwandlung vollendet war. Bei der Verarbeitung des Reductionsproductes stellte es sich heraus, dass von der gemischten Verbindung $C_7H_7N_2 . NH . C_9H_{11}$, *p*-Diazotoluol-ψ-cumidin, die weiter unten beschrieben wird, nichts

entstanden war. Hingegen liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn erhebliche Mengen von *p*-Diazoamidotoluol gewinnen, das durch Aussehen, Schmelzpunkt, Ueberführung in den Diazoharnstoff durch Phenylcyanat und Analyse identificirt wurde.

0.1158 g gaben 19.1 ccm feuchten Stickstoff bei 8° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.78	18.67 pCt.

Das Diazoamido-ψ-cumol wird demnach durch salzsaures *p*-Toluidin in *p*-Diazoamidotoluol verwandelt.

c) *p*-Dichlordiazoamidobenzol.

Dieser Diazoamidokörper, dessen Schmelzpunkt wir übereinstimmend mit früheren Angaben bei 130° fanden, musste nach Analogie der vorher besprochenen Verbindungen bei der Einwirkung von Toluidinchlorhydrat in Diazoamidotoluol unter Abspaltung von *p*-Chloranilin übergehen. Um den Process kryoskopisch zu verfolgen, war die Kenntniss der Moleculardepression, welche *p*-Dichlordiazoamidobenzol und *p*-Chloranilin im *p*-Toluidin bewirken.

Moleculardepression des *p*-Dichlordiazoamidobenzols.
Gewicht des *p*-Toluidins = 10.2 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression.
0.0828	0.8112	0.191	62.6
0.1708	1.674	0.386	61.4
0.2913	2.875	0.632	58.6

Die Moleculardepression ist also nur wenig verschieden von der des Diazoamidotoluols.

Moleculardepression des *p*-Chloranilins.
Gewicht des *p*-Toluidins = 10.2 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression.
0.0690	0.676	0.300	57.4
0.2405	2.358	0.940	51.6
0.3172	3.110	1.255	52.8
0.4379	4.293	1.730	52.2

Durch einen Vorversuch überzeugten wir uns, das salzsaures *p*-Toluidin aus dem Diazoamidokörper 2 Mol. *p*-Chloranilin abspaltet.

Dabei wurde aber auch beobachtet, dass die Reaction sehr langsam vor sich geht, und dass die die Bildung von Amidoazokörpern anzeigende Dunkelfärbung sehr bald eintritt.

3 g *p*-Dichlordiazoamidobenzol wurden in 44.4 g *p*-Toluidin gelöst. Erstarrungspunkt der Lösung 3.05°. Hierauf wurden 1.43 g salzsaures *p*-Toluidin eingetragen und die Mischung auf 60° erwärmt. Unter Annahme der den Concentrationen entsprechenden Constanten 34 für das salzsaure Salz und 52.5 für das *p*-Chloranilin müsste das Thermometer bei vollständiger Umwandlung um 3.441° sinken.

Die Reaction verlief, dem Vorversuch entsprechend, sehr langsam und unter Dunkelfärbung. Darum wurde, als die Mischung den Erstarrungspunkt 0.93° zeigte, also ungefähr die Hälfte der Cumidinabspaltung vor sich gegangen war, unterbrochen. Die Reactionsmasse wurde, wie gewöhnlich, mittelst verdünnter Essigsäure von *p*-Toluidin befreit. So wurden 2.8 g einer rothbraunen Masse erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn wurden lange, hellgelbe Nadeln eines bei 123° schmelzenden Diazoamidokörpers enthalten, während aus den Mutterlaugen etwas *o*-Amidoazotoluol krystallisirte. Der bei 123° schmelzende Körper, der seinen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren nicht änderte, gab bei der Analyse Zahlen, welche angenähert, aber durchaus nicht sehr scharf, auf Diazoamidochlorbenzoltoluol, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_3H$ stimmten.

I. 0.1011 g gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 729 mm Druck.

II. 0.1298 g gaben 0.0817 g Chlorsilber.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{13}H_{10}ClN_3$
N	16.57	—	17.11 pCt.
Cl	—	15.61	14.46 »

Ein Diazoamido-*p*-chlorbenzoltoluol, $C_7H_7 . N_2 . NH . C_6H_4Cl$ haben wir, wie weiter unten beschrieben wird, dargestellt. Dasselbe schmilzt bei 133°, kann also mit der aus *p*-Dichlordiazoamidobenzol gewonnenen Substanz nicht identisch sein. Letztere ist, wie schon aus der Analyse hervorgeht, kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von *p*-Diazoamidotoluol mit unangegriffenem *p*-Dichlordiazoamidobenzol. Wenn man ungefähr gleiche Mengen dieser beiden Verbindungen in Benzol und Ligroïn löst und sie daraus auskrystallisiren lässt, so scheiden sich Nadeln von ganz gleichem Aussehen und dem Schmelzpunkt 123° aus. Der Schmelzpunkt ändert sich beim Umkrystallisiren gleichfalls nicht.

Damit ist erwiesen, dass bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf *p*-Dichlordiazoamidobenzol letzteres zur Hälfte in Diazoamidotoluol verwandelt wurde, das mit dem unangegriffenen Chlor-

körper zusammen zukrystallisiren vermag. Das *p*-Dichlordiazoamidobenzol wird also ebenso angegriffen, wie die anderen symmetrischen Diazoamidoverbindungen, indem es ohne Zwischenproduct in Diazoamidotoluol übergeht.

Dass letzteres wirklich bei der Reaction entsteht, wird noch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass bei länger dauernder Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf in *p*-Toluidin gelöstes *p*-Dichlordiazoamidobenzol als Endproduct *o*-Amidoazotoluol entsteht. Als eine Lösung des Dichlorkörpers in *p*-Toluidin (1 Th. Diazoamidokörper und 8 Th. Toluidin) mit überschüssigem salzsauren Salz mehrere Stunden lang auf 50—60° erwärmt wurde, bis keine Diazoamidoverbindung in der Mischung vorhanden war, wurde nach Entfernung des *p*-Toluidins durch Wasserdampfdestillation eine Substanz erhalten, die sich als *o*-Amidoazotoluol erwies. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle und nochmalige Krystallisation aus Ligroïn in rothen, bei 118° schmelzenden Nadeln gewonnen.

0.1011 g Substanz gaben 16.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.30	18.67 pCt.

d) *m*-Dichlordiazoamidobenzol.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von *m*-Diazobenzolchlorid (1 Mol.) auf in Natriumacetatlösung suspendirte *m*-Chloranilin (1 Mol.) bereitet. Zur Reinigung wurde das hellgelbe Rohproduct in Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Ligroïn gefällt. So wurden mikroskopische, lichtgelbe, drusenförmig angeordnete Nädelchen erhalten, welche in Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich waren und den Schmelzpunkt 107° besassen.

I. 0.141 g gaben 20.4 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 707 mm Druck.
II. 0.1194 g gaben 0.1278 g Chlorsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_9Cl_2N_3$
	I.	II.	
N	15.84	—	15.79 pCt.
Cl	—	26.70	26.53 »

Um die Reaction dieser Verbindung mit *p*-Toluidin auf kryoskopischem Wege festzustellen, war es nothwendig, die Gefrierpunktsdepression, welche dieser Körper, sowie das hierbei abgespaltene *m*-Chloranilin im *p*-Toluidin hervorbringt, festzustellen.

Moleculardepression des *m*-Dichlordiazoamidobenzols.
Gewicht des *p*-Toluidins = 11.2 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression
0.1320	1.179	0.246	55.6
0.2443	2.161	0.460	55.6
0.4919	4.392	0.926	56.1

Der Körper wirkt also auf den Gefrierpunkt des *p*-Toluidins nahezu in der gleichen Weise, wie Diazoamidobenzol und Diazoamidotoluol.

Moleculardepression des *m*-Chloranilins.
Gewicht des *p*-Toluidins = 10.75 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression
0.1950	1.814	0.737	58.2
0.4352	4.048	1.640	51.7
0.6339	5.897	2.401	51.9

Ein Vorversuch zeigte wieder, dass *m*-Dichlordiazoamidobenzol mit salzsaurem *p*-Toluidin unter Abspaltung von zwei Mol. *m*-Chloranilin reagirt. Die Einwirkung ging, wie bei der analogen Paraverbindung, sehr langsam und unter Bildung eines Amidoazokörpers vor sich.

Wegen der nicht sehr bedeutenden Löslichkeit dieser Diazoamidoverbindung wurden nur 0.82 g zum Studium der Reaction verwendet und dieses Quantum in 30 g *p*-Toluidin gelöst. Gefrierpunkt der Lösung 4.49°. Die durch die Eintragung von 0.44 g *p*-Toluidinchlorhydrat (Moleculardepression 37) und die Abspaltung von zwei Mol. *m*-Chloranilin (Moleculardepression 51.7) bewirkte Aenderung des Gefrierpunktes hätte 1.431° betragen sollen. Da die Reaction, welche bei 60° vorgenommen wurde, sehr langsam verlief und die Masse sich stark dunkel färbte, wurde bei 3.47°, nachdem also ungefähr die Hälfte des *m*-Chloranilins abgespalten war, der Versuch unterbrochen. Nach Entfernung des *p*-Toluidins blieb eine braungelbe Masse zurück, die, aus Ligroïn umkrystallisirt, mikroskopische gelbe Nädelchen bildete, welche bei 90° schmelzen. Der Körper war chlorhaltig und zeigte das Verhalten einer Diazoamidoverbindung.

Diazoamido-*m*-chlorbenzoltoluol, $\begin{matrix} C_7H_7 \\ {}_mC_6H_3Cl \end{matrix}\Big\rangle N_3H$, konnte nicht vorliegen, denn diese Verbindung, deren Beschreibung weiter unten folgt, zeigt ganz andere Eigenschaften. Wir hatten es vielmehr wieder

mit einer zusammenkrystallisirenden Mischung von *m*-Dichlordiazoamidobenzol und *p*-Diazoamidotoluol zu thun. Dies ging daraus hervor, dass ein Gemenge dieser beiden Körper, aus Ligroïn krystallisirt, eine Substanz von genau demselben Aussehen und demselben, durch Umkrystallisiren sich nicht mehr ändernden Schmelzpunkt ergab.

Das *m*-Dichlordiazoamidobenzol liefert demnach als erstes Umwandlungsproduct *p*-Diazoamidotoluol.

e) Diazoamidobenzoltoluol.

Nachdem wir eine Reihe symmetrischer Diazoamidoverbindungen geprüft hatten, zogen wir auch einige gemischte in den Kreis unserer Untersuchung u. zw. nur solche, in welchen ein *p*-Tolylrest enthalten war. Dieser Tolylrest befindet sich in diesen Substanzen in verschiedener Bindung. Während er im Diazoamidobenzoltoluol, $C_6H_5N=N.NH.C_7H_7$, an die Imidgruppe gebunden ist, enthalten ihn die übrigen von uns untersuchten Körper, denen die allgemeine Formel $RNH.N=N.C_7H_7$ zukommt, mit der Diazogruppe verknüpft. Es schien nun möglich, dass sich diese beiden Klassen von Verbindungen salzsaurem *p*-Toluidin gegenüber verschieden verhalten könnten. Möglicherweise konnte das Diazoamidobenzoltoluol in Diazoamidotoluol übergehen und die übrigen gemischten Körper direct in isomere Amidoazoverbindungen, oder es konnte auch gerade das entgegengesetzte Reagiren eintreten. Jedenfalls wäre dadurch ein Aufschluss zu erhalten gewesen, ob bei der Reaction eines Diazoamidokörpers, $X.NH.N=N.X$, mit einem salzsauren Salz die Bindung $N=N$ oder $N-NH$ angegriffen wurde. Indessen hat sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, ein solcher Unterschied nicht ergeben. Alle untersuchten gemischten Diazoamidokörper, gleichgültig, ob sie die Gruppe C_7H_7NH- oder $C_7H_7.N=N-$ enthielten, reagirten in gleicher Weise, indem sie in *p*-Diazoamidotoluol übergingen.

2 g Diazoamidobenzoltoluol wurden in 39.5 g *p*-Toluidin gelöst. Der Gefrierpunkt lag bei 2.83°. Dann wurden 1.36 g salzsaures *p*-Toluidin (1 Mol.) eingetragen, worauf auf 50° erwärmt wurde.

Wenn man von dem nicht bedeutenden Unterschied zwischen der vom Diazoamidobenzoltoluol einerseits, dem Diazoamidotoluol andrerseits bewirkten Depression absieht, so musste durch das salzsaure Salz (Moleculardepression für die angewandte Concentration 35) eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.84°, durch das abgespaltene Anilin (Moleculardepression 49.3) eine solche von 1.19° bewirkt werden; wenn der Gefrierpunkt auf 0.82° gesunken war, musste die Abspaltung von einem Molekül Anilin vor sich gegangen sein. Als daher der Gefrierpunkt 0.825° erreicht war, was sehr rasch und ohne deutliche Farbenveränderung erfolgte, wurde die Einwirkung

unterbrochen. Die vom Toluidin in üblicher Weise befreite Masse wog 1.98 g. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde sie in Form von hellgelben Nadeln erhalten, welche bei 115—116° schmelzen. Der Körper gab die dem Diazoamidotoluol entsprechende farblose Verbindung mit Phenylcyanat. Die Analyse bestätigte das Vorliegen von *p*-Diazoamidotoluol.

0.1273 g gaben 22.3 ccm feuchten Stickstoff bei 23.5° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.65	18.67 pCt.

Das Diazoamidobenzoltoluol geht also durch salzsaures *p*-Toluidin glatt in *p*-Diazoamidotoluol über.

f) Diazoamido-ψ-cumol-*p*-toluol.

Die Verbindung wurde durch mehrstündige Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid (1 Mol.) auf ψ-Cumidin (1 Mol.), das in einer Natriumacetatlösung suspendirt war, erhalten. Der ausgeschiedene, hellgelbe Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt. So wurden hellgelbe, strahlig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 106° gewonnen. Der Körper war der Analyse nach Diazoamidocumoltoluol.

0.132 g gaben 19.4 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{19}N_3$
N	16.57	16.60 pCt.

Zunächst musste die Constitution aufgeklärt werden, denn bekanntlich ist bei gemischten Diazoamidokörpern aus der Bildungsweise ein Schluss auf die Stellung des Imidwasserstoffatoms nicht berechtigt. Der bei 106° schmelzende Körper konnte ebenso gut *p*-Diazotoluol-ψ-cumidin, $CH_3 . C_6H_4 . N = N . NH . C_6H_2(CH_3)_3$, wie ψ-Diazocumol-*p*-toluidin, $CH_3 . C_6H_4 . NH . N = N . C_6H_2(CH_3)_3$, sein. Die Constitutionsbestimmung wurde mittelst der Cyanatmethode [1]) ausgeführt.

Gleiche Moleküle Diazoamidocumoltoluol und Phenylcyanat wurden in ätherischer Lösung vermischt. Nach kurzer Zeit schieden sich weiche Nädelchen aus und bald erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Sie schmolzen bei 102° unter Aufschäumen. Der Körper erwies sich bei der Analyse als ein Additionsproduct gleicher Moleküle Diazoamidocumoltoluol und Phenylcyanat.

0.1034 g gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{24}N_4O$
N	14.91	15.05 pCt.

[1]) Goldschmidt und Holm, diese Berichte XXI, 1016; Goldschmidt und Molinari, diese Berichte XXI, 2557.

Der Diazoharnstoff wurde mit 10procentiger Schwefelsäure übergossen, worauf in die Mischung Dampf eingeleitet wurde. Es fand eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt, mit dem Wasserdampf entwichen Phenole und etwas Phenylcyanat, das sich in der Vorlage zu Diphenylharnstoff umsetzte, während sich im Kolben eine braungefärbte, feste Masse abschied. Dieser Körper konnte, je nach der Formel, welche der Diazoamidoverbindung zukam, entweder *p*-Tolylphenylharnstoff, $CO<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_4.CH_3}$, oder ψ-Cumylphenylharnstoff, $CO<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_2(CH_3)_3}$ sein. Als er durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt war, bildete er weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 211°. Dieser Schmelzpunkt deutete auf Tolylphenylharnstoff. Nun wurde, da die Menge des Körpers zur Analyse nicht ausreichte, zum Vergleich der ψ-Cumylphenylharnstoff aus in Benzol gelöstem ψ-Cumidin und Phenylcyanat dargestellt. Dieser stellt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, weisse, seideglänzende Nadeln vor.

0.1096 g gaben 10.9 ccm feuchten Stickstoff bei 11.5° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$
N	11.15	11.02 pCt.

Dieser Körper schmilzt bei 211—212°. Demnach konnte in der aus dem Diazoharnstoff gewonnenen Verbindung möglicherweise auch Cumylphenylharnstoff vorliegen und die Frage nach der Constitution des Diazoamidocumoltoluols war daher, da die Menge des Spaltungsproductes zur Analyse nicht ausreichte, nicht gelöst.

Nun wurde das Diazoamidocumoltoluol in ätherischer Lösung mit der äquivalenten Menge *p*-Tolylcyanat vereinigt. Aus der Flüssigkeit schied sich ein aus farblosen, flachen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Dieselben sinterten bei 120°, schmolzen jedoch über 230°. Hier lag ein Additionsproduct des Diazoamidokörpers mit Tolylcyanat vor.

0.1482 g gaben 19.8 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 712 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{26}N_4O$
N	14.53	14.51 pCt.

Bei der Spaltung mit Schwefelsäure im Wasserdampfstrom wurde ein Körper als Rückstand erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 218° krystallisirte. Der Analyse zufolge lag ψ-Cumyl-*p*-tolylharnstoff, $CO<^{NH.C_7H_7}_{NH.C_9H_{11}}$, vor.

0.1044 g gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 726 mm Druck.

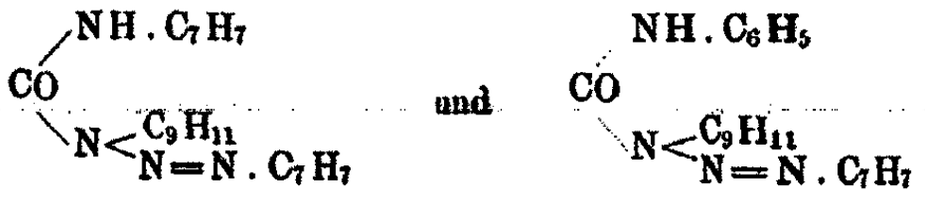
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$
N	10.68	10.44 pCt.

Zum Vergleich wurde der ψ-Cumyl-*p*-tolylharnstoff direct aus ψ-Cumidin und *p*-Tolylcyanat bereitet. Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung zeigte dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt, wie das Spaltungsproduct des Diazoharnstoffs.

0.1487 g gaben 14 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$
N	10.48	10.44 pCt.

Demnach war das Spaltungsproduct wirklich ψ-Cumyl-*p*-tolylharnstoff. Daraus folgen für die beiden Diazoharnstoffe die Formel



und

Das Diazoamido-ψ-cumol-*p*-toluol ist als *p*-Diazotoluol-ψ-Cumidin $CH_3 . C_6H_4N=N . N . NH . C_6H_2(CH_3)_3$ aufzufassen.

Nachdem die Constitution des Diazoamidokörpers festgestellt war, wurde die Moleculardepression, die es in *p*-Toluidin hervorbringt, bestimmt.

Moleculardepression des Diazoamido-ψ-cumol-*p*-toluols.
Gewicht des *p*-Toluidins = 10.22 g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-depression
0.0908	0.888	0.208	59.2
0.1913	1.871	0.444	59.6
0.3136	3.068	0.714	58.8

Der Körper verhält sich demnach den meisten übrigen Diazoamidokörpern sehr ähnlich.

Die Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin wurde in diesem Falle nur mit jener Toluidinlösung des Körpers durchgeführt, welche zuletzt bei der Bestimmung des Moleculardepression erhalten wurde.

0.3136 g Diazoamido-ψ-cumol-*p*-toluol gaben in 10.22 g Toluidin eine Lösung vom Gefrierpunkt 3.252°. In dieselbe wurden 0.3924 g salzsaures *p*-Toluidin eingetragen, worauf auf 45° erwärmt wurde. Der Erstarrungspunkt sank Anfangs rasch, dann langsamer auf 1.700° Von da ab nahm er nur sehr langsam ab, während sich die Flüssigkeit immer dunkler färbte. Das salzsaure Salz bewirkte eine Depression von 0.917° (Constante 34), die Abspaltung eines Moleküls ψ-Cumidin (Constante 56) würde den Gefrierpunkt um 0.683° erniedrigen. Bei der Bildung von Diazoamidotoluol müsste also der Ge-

frierpunkt der Toluidinlösung auf 1.652° herabsinken, während die beobachtete Temperatur 1.700° war. Dadurch ist nachgewiesen, dass dies *p*-Diazotoluol-*ψ*-Cumidin sich gegen salzsaures *p*-Toluidin ebenso verhält, wie Diazoamidobenzoltoluol.

g) Diazoamido-*p*-chlorbenzol-*p*-toluol.

Lässt man *p*-Diazotoluolchlorid (1 Mol.) auf *p*-Chloranilin (1 Mol.), das in Natriumacetatlösung suspendirt ist, einwirken, so entsteht ein hellgelber, voluminöser Niederschlag, der nach einigen Stunden abfiltrirt wird. Durch Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroïn erhält man lange, strahlenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 133°, in welchen der erwartete Diazoamidokörper vorliegt.

I. 0.1009 g gaben 15.6 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 726 mm Druck.

II. 0.1588 g gaben 0.0926 g Chlorsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{12}ClN_3$
	I.	II.	
N	17.22	—	17.11 pCt.
Cl	—	14.41	14.46 »

Was die Constitution der Verbindung anbelangt, so war nach der Analogie mit dem Diazoamido-*p*-brombenzol-*p*-toluol zu erwarten, dass in ihr *p*-Diazotoluol-p-chloranilin, $CH_3 . C_6H_4 . N=N . NH . C_6H_4Cl$, vorlag. Dies wurde auch durch eine Constitutionsbestimmung nach der Cyanatmethode bestätigt.

Beim Vermengen gleicher Moleküle Diazoamido-*p*-chlorbenzol-*p*-toluol und Phenylcyanat in ätherischer Lösung schieden sich schwach gelblich gefärbte Nädelchen aus, welche mit Aether gewaschen, weiss wurden und bei 122° unter Aufschäumen schmolzen. Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines Additionsproductes.

0.1204 g gaben 16.4 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}ClN_4O$
N	15.28	15.36 pCt.

Der Diazoharnstoff wurde in üblicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destillirt. Das im Kolben zurückbleibende Spaltungsproduct wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in grossen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 237—238° erhalten. Es war *p*-Chlordiphenylharnstoff,

$$CO\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ NH . C_6H_4Cl\ p. \end{cases}$$

I. 0.1002 g gaben 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 715 mm Druck.

II. 0.0943 g gaben 0.0542 g Chlorsilber.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{13}H_{11}ClN_2O$
N	11.25	—	11·36 pCt.
Cl	—	14.22	14.40 »

Zum Vergleich wurde das *p*-Chlorcarbanilid direckt durch Erwärmen einer Benzollösung gleicher Moleküle *p*-Chloranilin und Phenylcyanat bereitet. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Productes lag bei 237—238°, das Aussehen war dasselbe, wie das des aus Diazoharnstoff gewonnenen Körpers.

0.123 g gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 714 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}ClN_2O$
N	11.13	11.36 pCt.

Demnach kommt dem Diazoharnstoff folgende Formel

$$\begin{array}{l} \diagup NH \cdot C_6H_5 \\ CO \\ N \lessdot \begin{array}{l} C_6H_4Cl\,p\text{-} \\ N=N \cdot C_6H_4CH_3\,p \end{array} \end{array}$$

zu; und der Diazoamidokörper ist *p*-Diazotoluol-*p*-chloranilin *p*-$CH_3 \cdot C_6H_4N=N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl\,p$-.

Moleculardepression des Diazoamido-*p*-chlorbenzol-*p*-toluols.

Gewicht des *p*-Toluidins = g.

Substanz	Concentration	Depression	Molecular-Depression.
0.0765	0.765	0.190	61.0
0.1951	1.951	0.480	60.4
0.3398	3.398	0.805	58.2

Ein Vorversuch mit der letzten, bei Bestimmung der Moleculardepression erhaltenen Lösung ergab wieder, dass salzsaures *p*-Toluidin die Abspaltung eines Moleküls *p*-Chloranilin bewirkt. Um das Reactionsproduct isoliren zu können, wurden 3 g Diazoamidokörper in 42.6 g *p*-Toluidin gelöst. Erstarrungspunkt 4.32°. Dann wurden 1.72 g salzsaures *p*-Toluidin zugesetzt, worauf auf 50° erwärmt wurde.

Concentration der Lösung des salzsauern *p*-Toluidins = 4.038
Moleculardepression für diese Concentration . . . = 33.5
Depression . . . . . = 0.928°
Concentration der Lösung des *p*-Chloranilins . . . = 3.657
Moleculardepression für diese Concentration . . . = 52.5
Depression . . . . . = 1.506°.

Bei vollständiger Abspaltung musste der Erstarrungspunkt um 2.434° sinken, der Stand des Thermometers auf 1.886° heruntergehen.

Die Einwirkung wurde, da schliesslich der Gefrierpunkt sich nur wenig mehr änderte und die Lösung sich dunkel färbte, beim Gefrierpunkt 2.063° unterbrochen. Nach Entfernung des *p*-Toluidins blieben 3.95 g einer hellbraunen Masse zurück, aus der beim Umkrystallisiren aus Ligroïn in guter Ausbeute hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 115—116° erhalten wurden, Diazoamidotoluol, während aus den Mutterlaugen kleine Mengen eines in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 118° krystallisirenden Körpers, *o*-Amidoazotoluol, gewonnen wurden. Das Diazoamidotoluol wurde analysirt.

0.1126 g gaben 19.4 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
N	18.94	18.67 pCt.

Das Vorliegen von Diazoamidotoluol wurde noch durch Ueberführung des bei 115—116° schmelzenden Körpers in den farblosen Diazoharnstoff mittelst Phenylcyanat bestätigt.

Das *p*-Diazotoluol-*p*-chloranilin, wird also durch salzsaures *p*-Toluidin in *p*-Diazoamidotoluol verwandelt.

h. Diazoamido-*m*-chlorbenzol-*p*-toluol.

Wir liessen zur Gewinnung dieses Körpers *p*-Diazotoluolchlorid (1 Mol.) auf *m*-Chloranilin (1 Mol.), welches in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt war, einwirken. Der hellgelbe Niederschlag wurde in wenig heissem Benzol gelöst, worauf Ligroïn zugesetzt wurde. So wurden strahlenförmig angeordnete, citronengelbe Nadeln erhalten, welche bei 103° schmolzen.

I. 0.1125 g gaben 17.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 726 mm Druck.
II. 0.1108 g gaben 0.064 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{12}ClN_3$
	I.	II.	
N	17.18	—	17.11 pCt.
Cl	—	14.28	14.46 »

Es war zu erwarten, dass der Körper *p*-Diazotoluol-*m*-chloranilin, $pCH_3 . C_6H_4 . N=N . NH . C_6H_4Cl m$ war. Dies wurde auch durch eine Constitutionsbestimmung mittelst der Cyanatmethode erwiesen.

Der aus gleichen Molekülen Diazoamidoverbindung und Phenylcyanat in üblicher Weise bereitete Diazoharnstoff bildete weisse Nädelchen, welche bei 104° unter Aufschäumen schmolzen.

0.182 g gaben 25.1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}ClN_4O$
N	15.17	15.36 pCt.

Bei der Spaltung mit Schwefelsäure wurde daraus ein Product erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 184° vorstellte. Der Körper war *m*-Chlordiphenylharnstoff,

$$\begin{matrix} & NH \cdot C_6H_5 \\ CO & \\ & NH \cdot C_6H_4Cl\,m. \end{matrix}$$

0.135 g gaben 13.6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 712 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}ClN_2O$
N	11.03	11.36 pCt.

Ein aus Phenylcyanat und *m*-Chloranilin durch Erwärmen der beiden Körper in Benzollösung bereitetes Präparat zeigte genau dieselben Eigenschaften.

Der bei 104° schmelzende Diazoharnstoff besitzt demnach die durch die Formel

$$\begin{matrix} & NH \cdot C_6H_5 \\ CO & \\ & N < \begin{matrix} C_6H_4Cl\,m \\ N = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\,p \end{matrix} \end{matrix}$$

ausgedrückte Constitution, das Diazoamido-*m*-chlorbenzol-*p*-toluol ist demnach wirklich *p*-Diazotoluol-*m*-chloranilin $p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl\,m$.

Moleculardepression des Diazoamido-*m*-chlorbenzol-*p*-toluols.

Gewicht des *p*-Toluidins = 10.1 g.

Substanz	Concentration	Depression	Moleculardepression.
0.0933	0.924	0.219	58.7
0.1948	1.908	0.470	60.4
0.3027	2.997	0.735	60.2

Nachdem ein Versuch gezeigt hatte, dass bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin ein Molekül Chloranilin abgespalten wird, haben wir zur Festellung des Umwandlungsproductes 1 g Diazoamido-*m*-chlorbenzol-*p*-toluol in 30 g *p*-Toluidin gelöst. Die Lösung zeigte den Erstarrungspunkt 3.78°. Nach dem Eintragen von 0.58 g salzsaurem *p*-Toluidin wurde auf 50° erwärmt.

Concentration der Lösung des salzsauren Salzes . . = 1.933
Moleculardepression für diese Concentration . . . = 36
Depression . . . . . = 0.485°
Concentration der *m*-Chloranilinlösung . . . . . = 1.731
Moleculardepression für diese Concentration . . . = 58
Depression . . . . . = 0.819°.

Der Gefrierpunkt der Mischung muss nach Vollendung der Chloranilinabspaltung bei 2.476° liegen.

Da schon bei einer etwas höheren Temperatur, bei 2.63° der Gefrierpunkt einige Zeit constant blieb und die Lösung sich dunkler zu färben begann, so wurde nicht weiter erwärmt und die Masse verarbeitet. Aus Ligroïn wurden erhebliche Mengen von *p*-Diazoamidotoluol erhalten, das an der Krystallform, den Schmelzpunkt 115—116° und durch die Ueberführung in den Diazoharnstoff erkannt wurde.

Also auch das *p*-Diazotoluol-*m*-chloranilin geht durch salzsaures *p*-Toluidin in *p*-Diazoamidotoluol über, theilt also dieses Verhalten mit den übrigen untersuchten Diazoamidokörpern.

II. Verhalten von Diazoamidokörpern gegen Anilin und salzsaures Anilin.

a) *p*-Diazoamidotoluol.

Dass *p*-Diazoamidotoluol durch salzsaures Anilin in Anilinlösung in *p*-Toluolazoanilin, $CH_3 . C_6H_4 . NH . N = C_6H_4 = NH$ verwandelt wird, haben schon Zincke und Jänke (l. c.) beobachtet. Es handelte sich nur darum, zu constatiren, ob diese Reaction in einer einzigen Phase verlaufe oder ob sich intermediär eine neue Diazoamidoverbindung bilde. Dies hätte sich auf kryoskopischem Wege am Genauesten feststellen lassen; da indessen das Arbeiten mit Anilin als Lösungsmittel Schwierigkeiten bieten soll und die Bestimmung der Moleculardepressionen der verschiedenen, bei der Reaction in Betracht kommenden Körper sehr zeitraubend gewesen wäre, so haben wir uns damit begnügt, die Einwirkung durch die Färbung der Mischung zu controlliren.

3 g *p*-Diazoamidotoluol wurden in 42 g frisch destillirtem Anilin gelöst, dann wurde salzsaures Anilin (1.72 g) zugefügt und die Mischung ca. 20 Minuten lang auf 50°, bis sich die Flüssigkeit röthlich zu färben begann, erwärmt, dann wurde das Anilin durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure entfernt. Der festé Rückstand wurde aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Zunächst schieden sich rothgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 129° aus, aus der Mutterlauge krystallisirten dann dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 90°. Aus der höher schmelzenden Krystallisation, die den Reactionen nach ein Gemenge von einer Diazomido- und einer Amidoazoverbindung war, konnte durch

häufiges Umkrystallisiren schliesslich das bei 147° schmelzende Toluolazoanilin isolirt werden. Aus dem bei 90° schmelzenden Antheil konnte durch Umkrystallisiren eine bei 85° schmelzende Substanz erhalten werden, welche sich durch diesen Schmelzpunkt, das Aussehen und die Analyse als Diazoamidobenzoltoluol, $C_6H_5N=N.NH.C_6H_4.CH_3p_1$, zu erkennen gab.

0.0864 g gaben 16.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$
N	20.23	19.91 pCt.

Zur Identificirung wurde die Verbindung noch mit Phenylcyanat behandelt. Hierbei resultirten weisse Krystalle, die bei 126° unter Aufschäumen schmolzen. Es war demnach der Diazobenzol-*p*-tolylphenylharnstoff, $CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown N<\begin{matrix}C_7H_7\\ N_2.C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}$ entstanden, was eine neue Bestätigung dafür war, dass Diazoamidobenzoltoluol vorlag.

Bei einer Ausführung des eben besprochenen Versuchs der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Diazoamidotoluol wurde beim fractionirten Krystallisiren des Reactionsproductes eine kleine Fraction erhalten, die bei 96° schmolz und den Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Ob wirklich Diazoamidobenzol, womit die betreffende Substanz auch im Aussehen und der Farbe Aehnlichkeit hatte, vorlag, konnte wegen der zu geringen Menge nicht entschieden werden. Bei Wiederholungen des Umlagerungsversuches konnte die betreffende Fraction nicht mehr beobachtet werden.

Jedenfalls ist festgestellt, dass der Bildung von Toluolazoanilin aus Diazoamidotoluol zunächst die Bildung von Diazoamidobenzoltoluol vorangeht.

b) Diazoamidobenzoltoluol.

Wir liessen unter verschiedenen Bedingungen salzsaures Anilin auf in Anilin gelöstes Diazoamidobenzol einwirken. Es gelang aber nicht, aus demselben Diazoamidobenzol zu erhalten. Stets war das einzige Reactionsproduct, das gefasst werden konnte, Toluolazoanilin.

c) *p*-Dichlordiazoamidobenzol.

Bei dieser Verbindung wurde nur geprüft, was das Product längerer Einwirkung von salzsaurem Anilin auf den in Anilin gelösten Diazoamidokörper sei. Dichlordiazoamidobenzol wurde in dem siebenfachen Gewicht Anilin gelöst und mit der äquivalenten Menge Anilinchlorhydrat so lange auf 50—60° erwärmt, bis kein Diazoamidokörper in der Lösung nachweisbar war. Nach Zusatz von Natronlauge wurde das Anilin durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Der feste

Rückstand wurde mit Ligroïn ausgekocht, wobei ein Theil ungelöst blieb. Aus der Ligroïnlösung krystallisirte eine Verbindung, die chlorfrei war und sich durch Aussehen, Schmelzpunkt und Analyse als Amidonzobenzol zu erkennen gab.

0.1451 g gaben 28.1 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3$
N	21.05	21.31 pCt.

Der in Ligroïn unlösliche Körper krystallisirte aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 118°. Er war nach seinen Reactionen weder ein Diazoamido-, noch ein Amidoazokörper. Eine Untersuchung unterblieb der geringen Ausbeute wegen.

Die Bildung von Amidoazobenzol zeigt an, dass sich das *p*-Dichlordiazoamidobenzol anders gegen salzsaures Anilin verhält, als das *p*-Diazoamidotoluol. Dieses tauscht nur einen seiner beiden Tolylreste gegen Phenyl aus, jenes hingegen muss zwei Moleküle *p*-Chloranilin gegen Anilin austauschen. Es ist jedenfalls zuerst in Diazoamidobenzol übergegangen, das dann bei längerer Einwirkung Amidoazobenzol lieferte. *p*-Dichlordiazoamidobenzol verhält sich also gegen salzsaures Anilin ebenso, wie gegen salzsaures *p*-Toluidin.

III. Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf aromatische Amine bei Ausschluss von Wasser

Wie schon Eingangs erwähnt wurde, wird nach einer ziemlich verbreiteten Ansicht die Ueberführung der Diazoamidokörper in Amidoazokörper durch salzsaure Salze in der Weise erklärt, dass zunächst die Diazoamidoverbindungen in Diazochloride und freie Amine abgespalten werden und diese sich dann unter Salzsäureabspaltung zu Amidoazokörpern vereinigen. Um die Richtigkeit dieser Erklärungsweise zu prüfen, untersuchten wir die Reaction des festen Diazobenzolchlorids auf aromatische primäre Amine. Wenn z. B. Diazoamidobenzol in Anilinlösung durch salzsaures Anilin in Amidoazobenzol verwandelt wird, so war nach der oben erwähnten Ansicht zu erwarten, dass zunächst Diazobenzolchlorid entstehe, das dann mit Anilin zu Amidoazobenzol zusammentritt. Wird Diazobenzolchlorid in Anilin eingetragen, so findet die Einwirkung dieser beiden Körper unter genau denselben Bedingungen statt, und man müsste die directe Bildung von Amidoazobenzol erwarten. Dies hat sich aber, wie aus dem Folgenden hervorgeht, durchaus nicht bestätigt.

a) Diazobenzolchlorid und Anilin.

1.5 g Diazobenzolchlorid, das nach der Vorschrift von Knoevenagel[1]) aus salzsaurem Anilin und Amylnitrit bereitet war, wurde in

[1]) Diese Berichte XXIII, 2996.

der Kälte in 20 g reines, vollständig trockenes Anilin eingetragen. Die Lösung färbte sich sofort dunkelgelb. Sie wurde zunächst in schwache Natronlauge gegossen, um salzsaures Anilin zu zersetzen, worauf soviel verdünnte Essigsäure zugesetzt wurde, bis alles Anilin gelöst war. Die zurückbleibende feste, hellgelbe Masse wurde aus Ligroïn umkrystallysirt. So wurden gelbe Nadeln vom Aussehen des Diazoamidobenzols erhalten, die auch den Schmelzpunkt dieser Verbindung, 96°, zeigten. Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf die ätherische Lösung des Reactionsproductes wurden farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 125° gewonnen. Dies sind die Eigenschaften des Diazobenzoldiphenylharnstoffs, $C_6H_5.NH.CON<^{N=N.C_6H_5}_{C_6H_5}$. Demnach lag wirklich Diazoamidobenzol vor. Amidoazobenzol war nicht entstanden.

b) Diazobenzolchlorid und *p*-Toluidin.

Gegen die Beweiskraft des eben erwähnten Versuchs hätte der Einwand erhoben werden können, dass die Bildung des Diazoamidobenzols nicht in der Anilinlösung vor sich gegangen sei, sondern erst auf Zusatz von Wasser, als das Diazobenzolchlorid gelöst war und somit die Bedingungen der gewöhnlichen Bildungsweise des Diazoamidobenzols vorhanden waren. Die Gelbfärbung der Anilinlösung konnte durch kleine Mengen Diazoamidobenzol bewirkt worden sein, welche in Folge einer Spur Feuchtigkeit des Anilins entstanden waren. Um diesem Einwand zu begegnen, wurde die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf *p*-Toluidin studirt und zwar zunächst auf kryoskopischem Wege zur Moleculargewichtsbestimmung.

In 10.34 g *p*-Toluidin vom Erstarrungspunkt 4.084° der willkürlichen Scala, welche sich in einem Beckmann'schen Apparat zur Moleculargewichtsbestimmung befanden, wurden 0.1768 g Diazobenzolchlorid eingetragen. Die Eintragung erfolgte in der Weise, dass das fein gepulverte Diazochlorid langsam auf die Oberfläche des unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlten *p*-Toluidins gestreut wurde, worauf die Masse durcheinander gerührt und geschmolzen wurde. War das Toluidin zu heiss, oder kam zuviel Diazochlorid auf einmal in den Apparat, so trat Gasentwicklung ein. Nach dem Lösen des Diazochlorids war das Toluidin gelb gefärbt und zeigte den Erstarrungspunkt 2.965°. Wurde dann die Masse wieder geschmolzen und der Erstarrungspunkt von Zeit zu Zeit wieder bestimmt, so sank derselbe stetig. Nachdem der Erstarrungspunkt 2.38° erreicht war, traten nach längerm Erwärmen nur geringe Erniedrigungen ein, während sich die Masse immer dunkler färbte.

Wenn die Reaction nach der Gleichung

$$C_6H_5 . N = NCl + 2\,C_7H_7NH_2 = C_6H_5 . N = N . NH . C_7H_7 + C_7H_7 . NH_3Cl$$

verlaufen war, wenn also zunächst Diazoamidobenzoltoluol und salzsaures *p*-Toluidin entstanden waren, so musste eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.654° entsprechend 0.2655 g Diazoamidobenzoltoluol (Moleculardepression 52) und 0.4500 entsprechend 0.1806 g salzsaures *p*-Toluidin (Moleculardepression 37) eintreten, der Gefrierpunkt also auf 2.98° sinken, während thatsächlich 2.965° beobachtet wurde. Die weitere Depression entspricht der Verwandlung des Diazoamidobenzoltoluols in *p*-Diazoamidotoluol unter Abspaltung eines Moleküls Anilin. Damit ist der Nachweis erbracht, dass sich das trockene Diazobenzolchlorid mit dem *p*-Toluidin direct zu einem Diazoamidokörper vereinigt.

Um das Reactionsproduct identificiren zu können, wurden 1.5 g Diazobenzolchlorid mit 10 g *p*-Toluidin zusammengebracht. Die beiden Körper wurden in der Kälte mit einander verrieben, wobei die Reaction sofort eintrat, was sich durch intensive Gelbfärbung und Erweichen der Mischung kundgab. Der Brei wurde in weitere 10 g geschmolzenes Toluidin, das auf ca. 45° erwärmt war, eingetragen. Nachdem Alles geschmolzen war, wurde in üblicher Weise das *p*-Toluidin durch Essigsäure entfernt. Der Rückstand wurde aus Ligroïn umkrystallisirt und erwies sich als ein Gemenge von Diazoamidobenzoltoluol und Diazoamidotoluol, welche Körper durch ihre Schmelzpunkte und die mittels Phenylcyanat dargestellten Diazoharnstoffe erkannt wurden.

IV. Verhalten von Diazoamidokörpern gegen salzsaures Dimethylanilin in Dimethylanilinlösung.

Da, wie in den beiden ersten Abschnitten nachgewiesen wurde, bei der Einwirkung von primären Aminen auf Diazoamidokörper zunächst neue Diazoamidokörper entstehen, die erst in einer weitern Phase der Reaction Amidoazokörper liefern, so konnte auf diesem Wege die Frage nicht gelöst werden, an welcher Stelle der Stickstoffkette, $NH . N = N$, bei der Bildung von Amidoazoverbindungen eine Spaltung derselben eintrete. Dies liess sich aber ermöglichen, wenn man an Stelle primärer Amine ein tertiäres anwandte, da hierbei die Entstehung eines neuen Diazoamidokörpers nicht möglich ist. Zu diesem Zweck wurde die Einwirkung von salzsaurem Dimethylanilin auf in Dimethylanilin gelöste gemischte Diazoamidoverbindungen geprüft.

Noelting und Binder haben vor mehreren Jahren das Diazoamidobenzoltoluol, $C_6H_5 . N = N . NH . C_7H_7p$, dieser Behandlung unterworfen. Sie fanden, dass sich hierbei Anilin abspaltet, während *p*-Toluolazodimethylanilin, $C_7H_7 . N = N . C_6H_4N(CH_3)_2$, oder

$C_7H_7 . N-N=C_6H_4=N(CH_3)_2$, entsteht. Darnach schien es, wie wenn die Zerreissung der Stickstoffkette $-NH.N=N-$ an der Stelle der doppelten Bindung erfolgte. Indessen hat unsere Untersuchung ergeben, dass dies keine allgemeine Gesetzmässigkeit vorstellt. In manchen Fällen geht die Reaction in dieser Weise vor sich, in anderen findet die Spaltung an der Stelle der einfachen Bindung statt, in einem Fall konnte nachgewiesen werden, dass die Reaction doppelsinnig verläuft, indem ein Theil der Moleküle an der Stelle der doppelten, ein anderer Theil an der Stelle der einfachen Bindung gespalten wird.

a) Diazobenzol-β-naphtylamin.

Diazobenzol-β-naphtylamin, für welches die Formel, $C_6H_5 . N=N . NH . C_{10}H_7\beta$, durch die Untersuchung von Goldschmidt und Molinari nachgewiesen ist, wurde in dem sechsfachen Gewicht Dimethylanilin gelöst. Dann wurde die der Diazoamidoverbindung äquivalente Menge salzsaures Dimethylanilin zugesetzt und die Mischung solange auf 60° erwärmt, bis eine Probe beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr Stickstoffentwicklung zeigte. Dann wurde die dunkelrothe Masse mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat, welches das Dimethylanilin und die bei der Reaction entstandene primäre Base enthielt, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt, wobei gleichzeitig eine Acetylirung erfolgte und der Aether weggedampft wurde. Der Rückstand, ein Gemenge von Dimethylanilin und dem Acetylderivat des primären Amins wurde mit Salzsäure behandelt. Die zurückbleibenden Krystalle erwiesen sich als reines Acetanilid. Folglich war aus dem Diazoamidokörper Anilin abgespalten worden.

Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation musste β-Naphtalinazodimethylanilin, $C_{10}H_7N_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, enthalten sein. Die dunkelgefärbte Masse liess sich indessen nicht reinigen. Zwar konnten durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroïn kleine Krystalle erhalten werden, doch verschmierten dieselben schnell beim Liegen an der Luft. Es scheint, dass das Naphtalinazodimethylamin durch das salzsaure Dimethylanilin weiter verändert wird. Jedenfalls ergiebt sich aus dem Auftreten von Anilin als Spaltungsproduct, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7NH-N=N . C_6H_5 + C_6H_5 . N(CH_3)_2 = C_6H_5NH_2 + C_{10}H_7N_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$$

verläuft, also der Eingriff in das Molekül des Diazoamidokörpers an der doppelten Bindung erfolgt.

Wir haben den als zweites Reactionsproduct erwarteten Amidoazokörper direct dargestellt, indem wir β-Diazonaphtalinchlorid auf eine Natriumacetat im Ueberschuss enthaltende wässerig-alkoholische Lösung von Dimethylanilin einwirken liessen. Der ausfallende gelbbraune Niederschlag wurde aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. So wurde das β-Naphtalinazodimethylanilin in gelbbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 174° erhalten.

0.1502 g gaben 20.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$
N	14.95	15.27 pCt.

b) *p*-Bromdiazoamidobenzol.

Der Diazoamidokörper, dem die Formel, $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4Br p$, zukommt, wurde in gleicher Weise, wie die Naphtalinverbindung mit salzsaurem Dimethylanilin behandelt. Aus dem mittels Wasserdampf übergetriebenen Oel wurde mittelst Essigsäureanhydrid ein Acetylkörper erhalten, der roh bei 145° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt der Substanz geändert, bis er bei 165° constant blieb. Dies deutet auf das Vorliegen von Acet-*p*-bromanilid, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.120 g gaben 0.1053 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für C_8H_8BrNO
Br	37.32	37.38 pCt.

Aus der Mutterlauge schieden sich zunächst noch Krystalle des Bromacetanilids aus, zum Schluss aber eine Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol Aussehen und Schmelzpunkt des Acetanilids zeigte. Sie wurde durch Erhitzen mit Salzsäure verseift und lieferte hierbei Anilin, das durch seine Farbenreactionen nachgewiesen wurde. Demnach werden aus dem *p*-Bromdiazoamidobenzol sowohl *p*-Bromanilin, als auch Anilin abgespalten. Die Reaction war demnach in doppeltem Sinne verlaufen:

1) $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4Br + C_6H_5 . N(CH_3)_2$
$= C_6H_5NH_2 + C_6H_4Br . N = N - C_6H_4 - N(CH_3)_2$.

2) $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4Br + C_6H_5 . N(CH_3)_2$
$= C_6H_4Br . NH_2 + C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$.

Nach den Mengen der beiden Acetylkörper zu schliessen reagirt der grössere Theil der Moleküle des Diazoamidokörpers im Sinne von Gleichung (2).

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation war wieder stark verschmiert, so dass die Isolirung der Amidoazokörper nicht gelang.

Das noch nicht beschriebene *p*-Bromdimethylamidoazobenzol haben wir direct durch Einwirkung von *p*-Bromdiazobenzolchlorid auf eine wässerig-alkoholische Lösung von Dimethylanilin bei Anwesenheit von Natriumacetat bereitet. Der entstehende ziegelrothe Niederschlag krystallisirt aus Weingeist in prächtigen, hellrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 156°.

I. 0.1431 g gaben 0.0875 g Bromsilber.
II. 0.1379 g gaben 17 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 723 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{14}H_{14}BrN_3$
Br	26.02	—	26.31 pCt.
N	—	13.78	13.81 »

c) *m*-Nitrodiazoamidobenzol.

Das *m*-Nitrodiazoamidobenzol, $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4NO_2\,m$, gab bei der Einwirkung von salzsaurem Dimethylanilin *m*-Nitranilin, das durch den Schmelzpunkt 141° der Acetylverbindung erkannt wurde. Die Abspaltung von Anilin konnte nicht constatirt werden. Der Process verläuft also im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4NO_2\,m + C_6H_5 . N(CH_3)_2$$
$$= C_6H_4\begin{cases}NO_2\ (3)\\NH_2\ (1)\end{cases} + C_6H_5N = N . C_6H_4N(CH_3)_2$$

d) *p*-Nitrodiazoamidobenzol.

Diese Verbindung, für welche die Formel $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4 . NO_2p$ nachgewiesen ist, lieferte *p*-Nitranilin als Spaltungsproduct, das zum geringeren Theil mit dem Dimethylanilin überdestillirte, zum grösseren Theil aber bei dem gebildeten Amidoazokörper zurückblieb. Die Einwirkung ist demnach auch hier im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_4 . NO_2p + C_6H_5 . N(CH_3)_2$$
$$= C_6H_4\begin{cases}NO_2\ (4)\\NH_2\ (1)\end{cases} + C_6H_5N = N . C_6H_4N(CH_3)_2$$

verlaufen.

V. Discussion der erhaltenen Resultate.

Durch die in den ersten zwei Abschnitten dieser Arbeit mitgetheilten Beobachtungen über die intermediäre Bildung neuer Diazoamidoverbindungen, welche der Entstehung der Amidoazokörper vorangeht, ist zunächst eine Erklärung erbracht, wie die Verdrängung der Radicale bei solchen Processen vor sich geht. Wenn z. B.

o-Amidoazotoluol aus Diazoamidobenzol und salzsaurem *p*-Toluidin entsteht, eine Reaction, die durch Gleichung

$$C_6H_5N{:::}N.NH.C_6H_5 + 2C_7H_7NH_2 = C_7H_7.NH.N{:::}C_7H_6{:::}NH + 2C_6H_5NH_2$$

ausgedrückt wird, erfolgt nach unseren Versuchen die Verdrängung der Phenylreste durch Tolyl nicht in einer Reaction mit der Bildung des Amidoazokörpers, sondern zunächst entsteht *p*-Diazoamidotoluol, das dann in normaler Weise in die isomere Amidoazoverbindung übergeht:

1) $C_6H_5.N{:::}N.NH.C_6H_5 + 2C_7H_7NH_2 = C_7H_7.N{:::}N.NH.C_7H_7 + 2C_6H_5NH_2$

2) $C_7H_7.N{:::}N.NH.C_7H_7 = C_7H_7.NH.N{:::}C_7H_6 = NH.$

So lassen sich alle derartigen, mitunter ganz abnorm erscheinenden Bildungen von Amidoazokörpern sehr einfach erklären.

Weiter ist durch die im dritten Abschnitt mitgetheilten Resultate nachgewiesen, dass die bisherige Erklärung des Uebergangs von Diazoamidokörpern in isomere Amidoazoköper nicht richtig sein kann. Man darf nicht mehr annehmen, dass bei dieser Reaction intermediär ein Diazochlorid gebildet wird, das dann auf Kernwasserstoffe des Amins einwirkt, denn wenn Diazochloride unter den bei der Umlagerung vorherrschenden Bedingungen auf Amine einwirken, entstehen durchaus nicht sofort Amidoazokörper, sondern Diazoamidokörper, die erst bei längerer Einwirkung des gleichzeitig gebildeten salzsauren Salzes die Umlagerung erleiden. Auch die Thatsache, dass die Spaltung der Stickstoffkette, $N=N.NH$, nicht immer so erfolgt, dass die Gruppe $N=N$ hierbei erhalten bleibt, spricht gegen diese Interpretation.

Um eine befriedigendere Erklärung zu finden, muss man sich zunächst über die Wirkungsweise des salzsauren Salzes eine Vorstellung bilden. Man konnte annehmen, dass dasselbe in der Aminlösung elektrolytisch dissociirt wäre, also gespalten in die Jonen $X.NH_3$ und Cl. Dagegen spricht aber das Ergebniss der kryoskopischen Untersuchung, sowie auch ein Versuch, welchen Herr Dr. Barth so freundlich war, bezüglich der Leitfähigkeit einer Lösung von salzsaurem Anilin in Anilin auszuführen. Wie uns Hr. Dr. Barth mittheilt, ist die Leitfähigkeit einer solchen Lösung so gering, dass man eine Dissociation des Salzes in derselben nicht annehmen kann.

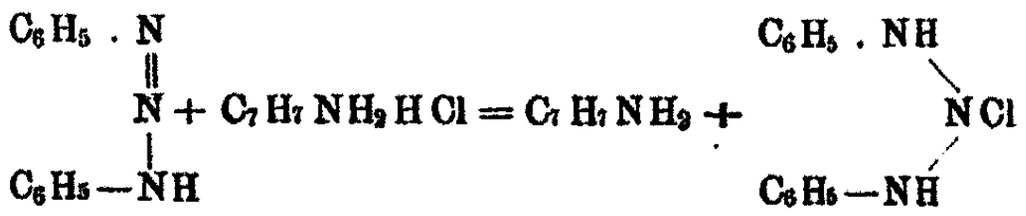
Man könnte weiter die Annahme machen, dass das Salz $X.NH_3Cl$ sich an die doppelte Bindung von zwei Stickstoffatomen anlagere, dass man also zu dem Complex

$$\begin{array}{c} Y.-N-\!\!-\!\!-N-NH.Y \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ NH_3X \qquad Cl \end{array}$$

gelangt, der dann wieder verändert wird. Auch dies ist nicht wahrscheinlich, denn in

dem Fall wäre zu erwarten, dass Salze von Ammoniumbasen gleichfalls eine Einwirkung auf Diazoamidokörper hervorbrächten. Nun haben wir uns aber überzeugt, dass das Trimethylphenyliumchlorid, $C_6H_5N(CH_3)_3Cl$ vollständig wirkungslos ist. Es bleibt demnach wohl nichts anderes übrig, als die Wirkung des salzsauren Salzes auf die in demselben enthaltene Salzsäure zurückzuführen. Will man unter dieser Annahme den Process erklären, so muss man dreierlei berücksichtigen. Erstens ist die Einwirkung keine momentan in der ganzen Menge des Diazoamidokörpers verlaufende, sondern sie erfordert eine gewisse Zeit zu ihrer Vollendung. Zweitens kann das salzsaure Salz successive zwei verschiedene Reactionen bewirken, zunächst die Umwandlung des Diazoamidokörpers in einen anderen, dann die Umlagerung des letzteren in den isomeren Amidoazokörper. Die erste Reaction braucht geringere Zeit, die zweite längere. Drittens ist zu berücksichtigen, dass die Diazoamidokörper, die ja unzweifelhaft eine asymmetrische Constitution besitzen, bei den hier beschriebenen Reactionen sich so verhalten, wie wenn sie symmetrisch constituirt wären. Diazoamidobenzol z. B. wird in *p*-Toluidinlösung durch salzsaures *p*-Toluidin so verändert, dass beide Phenylreste sofort gegen zwei Tolylreste ausgetauscht werden. Selbst ganz zu Anfang der Reaction gelingt es nicht, Diazoamidobenzoltoluol nachzuweisen. Ebenso verhalten sich alle übrigen, zwei gleiche Radikale enthaltenden Diazoamidokörper gegen *p*-Toluidin und zum Theil auch gegen Anilin. Nur das *p*-Diazoamidotoluol bildet Anilin gegenüber eine Ausnahme, indem nur ein Tolylrest gegen Phenyl ausgewechselt wird. Das symmetrische Reagiren geht auch aus unseren Versuchen über das Verhalten gemischter Diazoamidokörper gegen *p*-Toluidin hervor. Gleichgültig, wie sie constituirt sind, liefern dieselben stets Diazoamidotoluol. Auch beim Uebergang in Amidoazokörper müssen die Diazoamidoverbindungen als symmetrisch constituirte Körper reagiren, da nach unseren Versuchen mit Dimethylanilin die Stellung des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms bei dieser Reaction nicht berücksichtigt wird.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen wird sich der Process vielleicht folgendermaassen erklären lassen: Wenn ein Molekül Diazoamidobenzol in der Lösung zu einem Molekül salzsaurem *p*-Toluidin in solche Nähe kommt, dass die Valenzen der doppelten Stickstoffbindung ihre Anziehung geltend machen können, wird die Salzsäure sich an die doppelte Bindung anlagern:



Ein solches Anlagerungsproduct wird aber in der Toluidinlösung nicht fortbestehen können. Es ist bekannt, dass Basenreste, die an negative Radicale gebunden sind, durch grosse Mengen einer andern Base verdrängt werden können. So giebt ja Harnstoff bei Einwirkung von viel Anilin Ammoniak ab und liefert Diphenylharnstoff, Di-*o*-tolylthioharnstoff giebt beim Erwärmen mit Anilin Diphenylthioharnstoff unter Abspaltung von *o*-Toluidin. Aehnlich wird das symmetrisch gebaute Anlagerungsproduct reagiren.

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\!\!>\!NCl + 2C_7H_7NH_2 = \begin{matrix} C_7H_7NH \\ \\ C_7H_7NH \end{matrix}\!\!>\!NCl + 2C_6H_5NH_2.$$

Der Körper $\begin{matrix} C_7H_7NH \\ C_7H_7NH \end{matrix}\!\!>\!NCl$ giebt an das ihn umgebende *p*-Toluidin Salzsäure ab und geht in Diazoamidotoluol über. So lange nun Moleküle von Diazoamidobenzol noch vorhanden sind, wird bei einem die Salzsäureanlagerung begünstigenden Zusammentreffen derselben mit dem Toluidinsalz die Bildung des chlorhaltigen symmetrischen Zwischenkörpers, der Austausch von Anilin gegen Toluidin und die Bildung von Diazoamidotoluol sich wiederholen.

Wenn das Diazoamidotoluol gegenüber dem Diazoamidobenzol vorherrscht oder letzteres ganz verschwunden ist, wird die Salzsäure sich direkt an Diazoamidotoluol anlagern können. Das Anlagerungsproduct $\begin{matrix} C_7H_7{-}NH \\ C_7H_7{-}NH \end{matrix}\!\!>\!NCl$ wird die Salzsäure zum Theil wieder an Toluidin abgeben, zum Theil wird es bei einer die Umsetzung begünstigenden Stellung der in seiner Umgebung befindlichen Toluidinmoleküle mit denselben im Sinne folgender Gleichung reagiren können.

$$\begin{matrix} C_7H_7NH \\ \\ C_7H_7NH \end{matrix}\!\!>\!NCl + HC_7H_6.NH_2 = HCl + \begin{matrix} C_7H_7.NH \\ \\ C_7H_7.NH \end{matrix}\!\!>\!N{-}C_7H_6NH_2.$$

Indem dieses Product Toluidin abspaltet, entsteht der Amidoazokörper:

$$\begin{matrix} C_7H_7NH \\ \\ C_7H_7NH \end{matrix}\!\!>\!N.C_7H_6.NHH = C_7H_7NH_2 + C_7H_7.NH.N:C_7H_6:NH.$$

In ähnlicher Weise lassen sich alle Umwandlungen von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper interpretiren.

Durch diese Erklärungsweise wird unter Anderm verständlich, warum die erste Phase der Reaction, die Entstehung des neuen Diazoamidokörpers schneller verläuft, als die Ueberführung in den

Amidoazokörper. Zu ersterer Reaction muss nur die eine Bedingung eintreffen, dass sich Diazoamidoverbindung und salzsaures Salz so zu einander stellen, dass die Anlagerung von Chlorwasserstoff stattfinden kann, bei der Bildung des Amidoazokörpers hingegen muss nicht nur diese Bedingung erfüllt sein, sondern auch die zweite, dass gleichzeitig ein Molekül der Base in eine solche Stellung zum Additionsproduct tritt, dass das Chlor desselben einen Kernwasserstoff herausnehmen kann.

Auch die Beobachtung, dass salzsaure Salze in wässriger Lösung die Umwandlung von Diazoamidokörpern nur äusserst langsam bewirken, während die Reaction in alkoholischer und besonders in Aminlösung rascher vor sich geht, wird durch die obige Annahme erklärt. Die dissociirende Wirkung des Wassers verhindert eben die Bildung des salzsäurehaltigen Zwischenproductes in gleicher Weise, wie etwa die Bildung von salzsauren Salzen schwacher Basen.

Weitere Versuche über die Umlagerung von Diazoamidokörpern, welche die hier ausgesprochenen Ansichten bestätigen sollen, sind im Gange, und wird wohl bald darüber berichtet werden können.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

194. W. Luzi: Ueber Allotropie des amorphen Kohlenstoffes.

(Eingegangen am 11. April).

Im körnigen Kalke von Wunsiedel im Fichtelgebirge kommt Graphitit vor, welcher wegen seiner auffallenden Eigenschaften schon früher Gegenstand mineralogischer Untersuchungen gewesen ist. So beschäftigte sich Joh. Nep. Fuchs mit diesem Minerale [1]) und kam zu dem Schlusse, dass es amorph sei, ja er leitete irrthümlicher Weise von diesem Vorkommniss Amorphität für alle Graphitvorkommnisse ab. Später untersuchte v. Sandberger [2]) das Mineral und gelangte zu der Ansicht, es sei amorph und mit dem von Sauer resp. Inostranzeff entdeckten Graphitoid oder Schungit, einer sehr kohlenstoffreichen Kohle, identisch.

Diese letztere Auffassung kann ich nicht theilen, vielmehr halte ich die Substanz für unbedingt zugehörig zu dem, was ich Graphitit genannt habe. Das folgende soll meine Ansicht begründen.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 7 [1836], 353.
[2]) N. Jahrb. für Min., Geol., Pal. [1868], I., 202.

Zunächst will ich erwähnen, dass mir (durch Hrn. Dr. Krantz in Bonn) von Storgård in Finnland ein Vorkommniss zuging, welches dem Wunsiedler ganz gleich ist. Dieser Storgårder Graphitit sitzt in Gestalt von Knöllchen und theilweise abgerundeten Körnern in einem Kalke. Auch durchzieht er, in Form eines feineren Pulvers eingesprengt, das Gestein in Streifen und Bändern. Die Knollen des Graphitites sind oberflächlich dunkelbleigrau bis schwarz. Durch den Strich, vor allem den Feilenstrich, werden sie vollkommen graphitgrau und graphitglänzend. Auf Papier schreibt das Mineral wie der Graphit. Spaltbarkeit fehlt, der Bruch ist muschelig. Behufs Ermittelung des specifischen Gewichtes dieses Storgårder Graphitites führte ich drei Bestimmungen aus, sie ergaben dasselbe (bei 17.5°) zu 2.255—2.26. Die Verbrennung des zu den specifischen Gewichtsbestimmungen verwandten Graphitites (im Sauerstoffstrome) zeigte, dass die Substanz nur 0.67 pCt. schwach gelblich gefärbter Asche enthielt; es ist dies ein Aschengehalt, welcher bei der regelmässig aus Kieselsäure, Thonerde, Kalk und etwas Eisenoxyd bestehenden Zusammensetzung der Asche das specifische Gewicht nur ganz unwesentlich beeinflussen kann. — Krystalle oder Krystallflächen oder sonst irgend etwas, was auf Krystallinität des Minerals deutete, ist nicht wahrzunehmen. Auch das feine Pulver des Graphitites, welches den Kalk durchzieht, lässt im Dünnschliff selbst bei starken Vergrösserungen nichts von Krystallen oder Krystallflächen erkennen, sondern macht ebenso wie die makroskopischen Knöllchen den Eindruck einer durchaus amorphen Substanz. Viele Partikelchen des Graphitites sinken in ihrer Grösse bis weit unter ein tausendstel Millimeter herab, aber auch diese winzigen Körperchen sind, wie ich mich durch Beobachtung der Dünnschliffe bei 1100facher Vergrösserung (vermittelst der, wie ich besonders hervorheben möchte, auch für verschiedene petrographische Zwecke vorzüglich brauchbaren homogenen Immersion und des Abbé'schen Beleuchtungsapparates) überzeugte, vollkommen unregelmässig begrenzt.

Das Mineral von Wunsiedel ist, wie schon gesagt, dem beschriebenen ganz ähnlich. Sein specifisches Gewicht beträgt nach v. Sandberger 2.207. Es findet sich ebenfalls in Gestalt von Knöllchen und in Form eines feineren Pulvers im Gestein eingesprengt. Spaltbarkeit zeigt dieses Vorkommniss ebenfalls nicht; der Bruch ist muschelig. Die Farbe ist wie die des Storgårder Graphitites dunkelbleigrau bis schwarz, aber im ganzen doch etwas dunkler. Auch dieses Wunsiedler Mineral ist, wie schon Joh. Nep. Fuchs und v. Sandberger hervorhoben, amorph[1]); ich habe mich durch das

[1]) Siehe die citirten Abhandlungen von Fuchs und von v. Sandberger.

Mikroskop davon überzeugt, dass auch das im Gestein sitzende, feinere Pulver dieser Substanz keine Andeutung von Krystallinität erkennen lässt. (Auch hier habe ich bei der Untersuchung der Dünnschliffe die Vergrösserung bis 1100 getrieben).

Da mir von dem Storgårder Mineral nur ganz geringe Mengen zu Gebote standen, so habe ich zur weiteren Untersuchung des amorphen Graphitites immer dieses Vorkommniss von Wunsiedel benutzt. Die chemische Zusammensetzung des Wunsiedler Minerals ist die aller Graphite, resp. Graphitite; 0.1956 g Substanz ergaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome nur 0.0016 g Wasser, woraus sich der Wasserstoffgehalt zu 0.09 pCt. berechnet. Da dieser Gehalt beträchtlich unter die bei Wasserstoffbestimmungen vorhandene Fehlergrenze fällt, so hat man also diesen Graphitit als vollkommen frei von Wasserstoff zu betrachten, und da er sich auch frei von Stickstoff erwies, so ist er reiner Kohlenstoff.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Frage, als was man das Wunsiedler Mineral aufzufassen hat, ist nun sein Verhalten gegenüber dem bei der Oxydation des Graphites zu Graphitoxyd oder Graphitsäure benutzten, aus Kaliumchlorat und concentrirtester Salpetersäure bestehenden Oxydationsgemische. Der Graphit verwandelt sich dabei in das unlösliche, gelbe, aus mikroskopischen, scheinbar rhombischen Kryställchen bestehende Graphitoxyd von der Zusammensetzung $C_{24}H_9O_{13}$[1]) (57.03 pCt. Kohlenstoff, 1.78 pCt. Wasserstoff und 41.2 pCt. Sauerstoff), der electrische Graphitit in das ebenfalls unlösliche Graphititoxyd, welches aus 51.95 pCt. Kohlenstoff, 1.55 pCt. Wasserstoff und 46.50 pCt. Sauerstoff besteht. Der wirkliche, gewöhnliche amorphe Kohlenstoff, wie man ihn durch Behandeln von Holzkohle mit Chlor bei höheren Temperaturen gewinnt, wird hingegen, wie Berthelot dies durch viele Versuche nachgewiesen, durch dieses Oxydationsgemisch gänzlich aufgelöst, wegoxydirt, ohne die geringste Spur von Graphitoxyd zu liefern[2]). Auch der schon erwähnte, von Inostranzeff in Russland entdeckte, aus 98.11 pCt. Kohlenstoff, je 0.43 pCt. Wasserstoff und Stickstoff und 1.09 pCt. Asche zusammengesetzte Schungit giebt, wie Inostranzeff und Lissenko nachwiesen, kein Graphitoxyd, sondern verhält sich wie amorphe Kohle. — Berthelot hat auf dieses für die Kohlenstoffmodificationen charakteristische Verhalten bei der Oxydation sogar eine Methode der Trennung von Graphit, Diamant und amorphem Kohlenstoff gegründet. Der amorphe Kohlenstoff wird dadurch voll-

---

[1]) Wegen dieser Formulirung des Graphitoxydes siehe W. Luzi, Zeitschrift f. Naturwissenschaften, Bd. 64, 224.

[2]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. 4, Serie 19 [1870], 392.

ständig gelöst und oxydirt, Graphit in unlösliches Graphitoxyd verwandelt und Diamant gar nicht verändert[1]).

Wie ich fand, verhält sich nun der Graphitit von Wunsiedel bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali und concentrirtester rother rauchender Salpetersäure durchaus nicht wie der wirkliche gewöhnliche amorphe Kohlenstoff, sondern wie der Graphit und Graphitit, d. h. er giebt bei wiederholter Oxydation ein Graphitoxyd, oder wie man diesen Körper nennen muss, ein Graphititoxyd. Ich verfuhr zur Herstellung dieser Substanz wie bei der Herstellung des Graphitoxydes, d. h. ich mengte den pulverisirten und gereinigten Graphitit mit der dreifachen Gewichtsmenge chlorsauren Kalis und setzte langsam, vorsichtig und allmählich concentrirteste rothe rauchende Salpetersäure im geringen Ueberschuss zu. Sodann wurde längere Zeit bei höherer Temperatur auf dem Wasserbade und bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Schon nach der zweiten Oxydation war die Substanz schwarzgrün geworden und unter dem Mikroskope, bei 1000facher Vergrösserung betrachtet, sah man, dass die Masse aus winzigen, lichtdurchlässigen, gelblichen Fetzchen bestand. — Die Substanz wurde nun durch Absaugen ausgewaschen, getrocknet und die Oxydation mit Kaliumchlorat und concentrirter rother rauchender Salpetersäure wiederholt. Nach dieser dritten Behandlung sah die Masse in Wasser suspendirt lebergelb bis leberbraun, eingetrocknet erdbraun aus. Beim Erhitzen einer Probe der Substanz zersetzte sich dieselbe wie das Graphitoxyd unter Aufzischen mit explosionsähnlicher Heftigkeit und unter Rücklassung eines tief schwarzen, amorphen, ausserordentlich leicht verbrennlichen Rückstandes. Aber dieser Rückstand war ganz anders beschaffen, wie der bei der pyrogenen Zersetzung des Graphitoxydes restirende, er war nämlich nicht wie der letztere flockig, aufgebläht und so ausserordentlich leicht, sondern stellte ein vollkommen unaufgeblähtes, feines, schweres Pulver dar, genau wie der Rückstand, welcher bei der pyrogenen Zersetzung des Graphititoxydes aus elektrischem Graphitit entsteht.

Das Graphititoxydationsproduct wurde nun nach dem Auswaschen und Trocknen zum vierten Male oxydirt. Hierauf sah die Masse schwefelgelb bis lebergelb, eingetrocknet dunkellehmbraun bis tabakbraun aus. Sodann wurde wiederum anhaltend mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und von neuem (zum fünften Male) oxydirt. Das Produkt zeigte nun keine weiteren Veränderungen mehr, sah vielmehr so aus, wie es schon nach der vierten und auch nach der

[1]) Die Oxydationsversuche des Diamants mit chlorsaurem Kali und concentrirtester Salpetersäure habe ich wiederholt und auch nur gefunden, dass der Diamant kein Graphitoxyd giebt, überhaupt von dem Oxydationsgemische nicht merklich angegriffen wird.

dritten Oxydation ausgesehen hatte, nämlich gelb mit einem Stich in orange. Ich setzte, da weitere Veränderungen des Oxydationsproductes infolge der Einwirkung des Oxydationsgemisches wie gesagt nicht mehr wahrzunehmen waren, die Oxydationen nun nicht weiter fort.

Bezüglich der Eigenschaften des so aus dem Wunsiedler Graphitit erhaltenen gelben Productes kann ich folgende Angaben machen. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufzischen und Erglühen und unter Rücklassung eines schwarzen, pulverigen, schweren, nicht flockenartigen Rückstandes, welcher sich auf einem kleinen Raume sammelt. (Das Oxyd des Graphites hingegen zersetzt sich unter dem Einflusse der Wärme unter Rücklassung eines schwarzen, ungemein leichten, moos- oder flockenähnlichen Rückstandes, welcher infolge seiner Leichtigkeit bei der Zersetzung zum grössten Theile davonfliegt).

Beim Trocknen wird die Substanz schwarzbraun bis kastanienbraun. Sie löst sich nicht in Wasser und in Salpetersäure. Beim Kochen mit starker Kalilauge wird sie schwarz; filtrirt man von dem schwarzen Körper ab und setzt zu dem Filtrate Salzsäure, so bleibt dasselbe klar.

Eigenthümlich sind die krystallographischen Eigenschaften dieses Graphititoxydes. Unter dem Mikroskope bei starker Vergrösserung betrachtet, sieht man, dass die ganze Masse aus unregelmässig bis rundlich begrenzten, winzigen Blättchen besteht. Obgleich sich also Krystallformen nicht erkennen lassen, so konnte ich doch constatiren, dass die Masse krystallin ist, sie ist nämlich doppelbrechend; grössere solcher Blättchen werden zwischen gekreuzten Nicols bei einer vollen Horizontaldrehung vier Mal hell und vier Mal dunkel, die kleineren, zusammenliegenden zeigen Aggregatpolarisation.

Die Analyse dieses Graphititoxydes (welches übrigens sehr hygroskopisch ist) ergab folgendes Resultat. Die Substanz ist frei von Stickstoff. 0.1029 g der bei 105—107° getrockneten Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.1960 g Kohlensäure und 0.0179 g Wasser. Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Körpers zu:

51.99 pCt. Kohlenstoff
1.93 » Wasserstoff
46.08 » Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung des Graphititoxydes aus dem Wunsiedler Graphitit stimmt sehr gut überein mit der Zusammensetzung des Graphititoxydes, welches man aus dem elektrischen Graphitit erhält. Nach Berthelot hat dasselbe die folgende Zusammensetzung:

51.95 pCt. Kohlenstoff
1.55 » Wasserstoff
46.50 » Sauerstoff.

Auch alle übrigen Eigenschaften, die Farbe, die Unlöslichkeit, die Art der pyrogenen Zersetzung und vor allem die Beschaffenheit des dabei restirenden Rückstandes, des Pyrographititoxydes, stimmen vollkommen mit dem von Berthelot untersuchten Oxydationsproducte des elektrischen Graphitites überein.

Unter Berücksichtigung aller Eigenschaften des Wunsiedler Graphitites glaube ich annehmen zu dürfen, dass in diesem Minerale, ebenso wie in dem beschriebenen von Storgård in Finnland, eine amorphe Modification des Kohlenstoffes vorliegt, welche aber nicht identisch ist mit der gewöhnlichen amorphen Modification dieses Elementes, wie man sie z. B. durch Reinigen der Holzkohle mit Chlor bei Rothgluht oder durch Reinigen von Kohlenstoff erhält, der durch irgend welche Zersetzungen aus organischen Verbindungen ausgeschieden wurde. Die Gründe für diese Ansicht sind die folgenden. Der gewöhnliche amorphe Kohlenstoff hat das specifische Gewicht 1.57—1.88; der amorphe Graphitit hat das specifische Gewicht 2.21—2.26 (also übereinstimmend mit dem specifischen Gewichte des Graphites, welches sich auf Grund der besten Bestimmungen, nämlich der, welche Brodie an vollkommen gereinigtem Graphit von Ceylon ausführte, zu 2.25—2.26 ergab. Kenngott fand das specifische Gewicht des sehr reinen Graphites von Ticonderoga zu 2.23). Der gewöhnliche amorphe Kohlenstoff, mit chlorsaurem Kali und concentrirtester rother rauchender Salpetersäure oxydirt, löst sich dabei gänzlich auf, ohne die geringste Spur von Graphit- oder Graphititoxyd zu liefern. Der amorphe Graphitit hingegen, mit demselben Oxydationsgemische behandelt, löst sich nicht auf, sondern geht in unlösliches, krystallines Graphititoxyd über, welches ganz analog ist oder identisch ist mit dem aus dem krystallisirten, elektrischen Graphitit herstellbaren Graphititoxyd.

Der in Russland vorkommende Schungit, der ja eigentlich allerdings deshalb nicht wohl mit dem amorphen Graphitit verglichen werden kann, weil er 0.5 pCt. Wasserstoff und 0.5 pCt. Stickstoff enthält, kommt in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen amorphen Kohlenstoff gleich, denn sein specifisches Gewicht beträgt bei über ein Procent Aschengehalt nur 1.84—1.98[1]) und bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali und concentrirter Salpetersäure giebt er kein Graphit- oder Graphititoxyd, sondern verhält sich wie amorphe Kohle.

Man hat also zur Zeit folgende Modificationen des Kohlenstoffes zu unterscheiden:

---

[1]) Inostranzeff, N. Jahrb. f. Min., Geol. und Pal. [1888], I. 202.

1. Diamant.

2. Graphit. Giebt die sogen. Salpetersäurereaction des Graphites und ist stets krystallin [1]).

3. Graphitit. Giebt die Salpetersäurereaction des Graphites nicht. Der Graphitit tritt nun wiederum auf als:

a) krystallisirter Graphitit,
wie z. B. der elektrische Graphitit, ferner sibirischer Graphitit etc. [2])

b) amorpher Graphitit;
bisher ist als solcher erkannt der Graphitit von Wunsiedel im Fichtelgebirge und von Storgård in Finnland.

4. Gewöhnlicher amorpher Kohlenstoff.

Die Thatsache, dass der Kohlenstoff in einer so grossen Anzahl von Modificationen aufzutreten vermag, findet nach meiner Ansicht ihre befriedigende Erklärung in einer Anschauung, die sich wie folgt aussprechen lässt:

»Alle diejenigen Elemente, welche in Verbindungen mit andern Elementen sogen. Ketten, Ringe oder Kerne von verschiedener Grösse und Structur, mit einer ganz verschiedenen Anzahl von einzelnen Atomen zu bilden vermögen, kurz, deren Atome in einem besonders hohen Grade die Fähigkeit besitzen, ihre Valenzen unter einander zu sättigen, können auf Grund eben dieses Vermögens im freien Zustande eine grössere Anzahl von Modificationen bilden, indem sie eben auch als freie Elemente Kerne, Ringe oder Ketten, welche aus einer verschiedenen Anzahl und in verschiedener Weise mit einander verbundenen oder gelagerten Atomen bestehen, zu bilden im Stande sind«.

Eine Umkehrung dieses Satzes in der Weise, dass man sagte: »diejenigen Elemente, welche im freien Zustande in verschiedenen Modificationen auftreten, können in Verbindungen mit andern Elementen Ketten, Ringe oder dergl. von verschiedener Grösse bilden«, ist natürlicher Weise nicht statthaft, denn die Ursache der Allotropie beruht ja sicherlich nicht immer auf verschiedener Atomzahl im Molekül resp. verschiedener Constitution der Moleküle, sondern kann ihren Grund auch in verschiedenartiger Lagerung der Moleküle selbst haben. — Beim Kohlenstoff kann man auf Grund der entwickelten Anschauung wohl die Entdeckung oder vielmehr Charakterisirung von noch zahlreichen, bisher unbekannten Modificationen erwarten. — Dass die Ursache der Allotropie bei dem elementaren Kohlenstoff

[1]) und [2]) W. Luzi, diese Berichte XXIV, 4085 und Zeitschrift für Naturwissenschaften, Bd. 64, S. 224.

nicht einfach auf einer verschiedenen Anordnung der Moleküle beruht, sondern tiefer liegt, also in der verschiedenen Grösse und Structur der Moleküle selbst, dafür spricht vor allem auch noch die ausserordentlich schwierige oder vielmehr in den meisten Fällen ja überhaupt nicht ausführbare Umwandlung der Kohlenstoffmodificationen in einander.

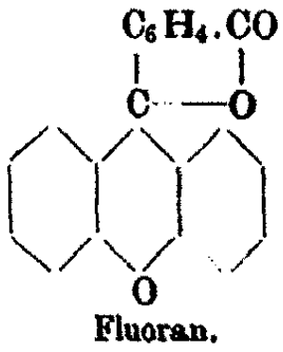
---

195. Richard Meyer und Hermann Hoffmeyer: Zur Kenntniss des Fluoresceïns.

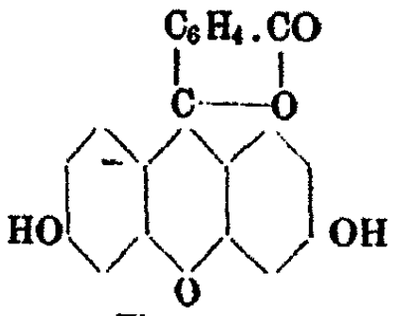
[Mitgetheilt von Richard Meyer.]

(Vorgetragen in der Sitzung von demselben.)

Im vergangenen Jahre habe ich über einige Versuche berichtet, welche darauf abzielten, die Constitution der Körper der Fluoresceïngruppe näher zu bestimmen.[1]) Ich habe damals die Ansicht ausgesprochen, dass das von Baeyer als Nebenproduct der Phenolphtaleïn-Bereitung aufgefundene sogenannte Phenolphtaleïnanhydrid die Muttersubstanz des Fluoresceïns und seiner Derivate sei. Dieser Körper entsteht offenbar in der Phtaleïnschmelze in Folge eines Orthocondensationsprocesses, während das Hauptproduct der Reaction, das Phenolphtaleïn durch Paracondensation gebildet wird. Das Nebenproduct erscheint nach dieser Auffassung nicht als das wahre Anhydrid des Phenolphtaleïns, sondern vielmehr als dasjenige eines hypothetischen, wahrscheinlich nicht existenzfähigen *o*-Phenolphtaleïns, welches bei seiner Bildung in der Phtaleïnschmelze sogleich Wasser abspaltet und in das Baeyer'sche Anhydrid übergeht. Für letzteres, welches besonders durch die starke, gelbgrüne Fluorescenz seiner Schwefelsäurelösung ausgezeichnet ist, habe ich auf der letzten Naturforscherversammlung in Halle den Namen Fluoran in Vorschlag gebracht. Das Fluoresceïn wird dann ein Dioxyfluoran:



Fluoran.



Fluoresceïn.

[1]) Diese Berichte XXIV, 1412.

Zur Begründung dieser Ansicht war es von Wichtigkeit, eine genetische Beziehung zwischen beiden Körpern aufzufinden. Es erschien daher wünschenswerth, das Fluoran selbst einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, und in der oben citirten Abhandlung wurde bereits über die ersten Versuche berichtet, welche mit einem Präparate angestellt wurden, das aus einem Nebenproduct der fabrikmässigen Phenolphtaleïnbereitung isolirt werden konnte. Letzteres war von der Firma E. Merck in Darmstadt freundlichst zur Verfügung gestellt worden. — Inzwischen ist mir nun auch von der Clayton Aniline Co. in Manchester ein analoger technischer Abfallstoff übersandt worden. Diese Firma erzeugt Phenolphtaleïn, um es in ein Tetranitroderivat überzuführen, welches einen werthvollen gelben Farbstoff bildet, und unter dem Namen Aurotin in den Handel gebracht wird. Der alkaliunlösliche Theil der Phtaleïnschmelze, wie er mir zugestellt wurde, bildet ein graues Pulver, welches kein Phenolphtaleïn mehr enthält, und aus welchem durch Auskochen mit Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle das Fluoran leicht in reinem Zustand erhalten werden kann.

Zur Lösung der aufgeworfenen Frage habe ich nun in Gemeinschaft mit Herrn stud. Hoffmeyer die folgenden Versuche angestellt. Bei Gelegenheit derselben wurden einige beiläufige Beobachtungen gemacht, welche vorangeschickt werden mögen.

Die Krystalle des Fluoran's verwittern beim Trocknen und erleiden dabei einen Gewichtsverlust, welcher früher auf das Entweichen von Krystallwasser zurückgeführt wurde. Die nähere Prüfung ergab aber, dass die aus Alkohol erhaltenen Krystalle nicht Wasser, sondern Krystallalkohol enthalten; dieser kann aber erst bei auffallend hoher Temperatur vollkommen ausgetrieben werden. Seine genaue Bestimmung bot desshalb zuerst einige Schwierigkeiten, da die Verbindung im Luftbade ziemlich leicht sublimirt. Constante Zahlen konnten mit Sicherheit erst erhalten werden, als die Bestimmung in einem V. Meyer'schen Xylolbade ausgeführt wurde. So ergab sich schliesslich, dass die, aus kochendem Alkohol abgeschiedenen, breiten Nadeln des Fluorans der Formel $C_{20}H_{12}O_3 + \frac{1}{2}C_2H_6O$ entsprechen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_2H_6O	7.1	6.9	7.0

Die Bestimmung I wurde im Lufttrockenkasten, bei scheinbar 115—120°; II im Xylolbade bei genau 137° ausgeführt. — Wie ungenau die Temperaturbestimmungen in den gewöhnlichen Lufttrockenkästen sind, trat deutlich in einem Falle hervor, in welchem das Thermometer 120° zeigte, während die Substanz am Boden des Wägegläschens z. Th. angeschmolzen war; der Schmelzpunkt des Fluorans aber liegt bei 180°!

Um unser Präparat noch schärfer zu charakterisiren, und vor allem seine Identität mit Baeyer's Phenolphtaleïnanhydrid vollkommen sicher zu stellen, wurde es in kochendem Eisessig bromirt. Dabei wurde eine Verbindung erhalten, welche sich aus Eisessig als weisses Krystallpulver abscheidet; unter dem Mikroskope zeigt dasselbe charakteristische Formen kurzer, dicker Prismen. — In Alkohol ist es ausserordentlich schwer löslich. Es schmilzt bei 254—258°. — Die Analysen führten zu den Zahlen eines Dibromfluorans, $C_{20}H_{10}Br_2O_3$:

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Br	34.93	34.93	34.92

Diese Beobachtungen stimmen genau mit den von Baeyer gemachten Angaben[1]) überein.

Es wurden nun Versuche angestellt, um das Fluoran durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren womöglich in Fluoresceïn überzuführen, wobei aber entscheidende Resultate zunächst nicht erhalten wurden. — Gleichzeitig betraten wir den umgekehrten Weg, welcher vom Fluoresceïn zum Fluoran führen sollte. Als Ausgangspunkt hierfür glaubten wir das Fluoresceïnchlorid wählen zu können, welches jetzt ja ein Gegenstand technischer Production ist und von welchem die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. in dankenswerther Weise ein grösseres Quantum zur Verfügung gestellt hatten. Wir hofften, das Chlor desselben durch Wasserstoff ersetzen und so zum Fluoran gelangen zu können. Allein ganz im Gegensatze zu der leichten Austauschbarkeit des Chlors gegen den alkylirten Ammoniakrest, welcher die Benutzung des Chlorids zur Darstellung der Rhodamine ermöglicht, erwies sich die Verbindung gegen Wasserstoff im Entstehungszustande sehr beständig. Bei einer Anzahl von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen war die Einwirkung entweder gleich Null oder doch äusserst geringfügig: es wurde meist unverändertes Chlorid zurückerhalten. — Auch Baeyer hat bei einem Reductionsversuche[2]) keine chlorfreie Verbindung, sondern den Körper $COOH.C_6H_4.CH<^{C_6H_3Cl}_{C_6H_3Cl}>O$ erhalten.

In der Meinung, dass eine, dem Fluoresceïnchlorid entsprechende Bromverbindung sich vielleicht weniger hartnäckig erweisen werde, haben wir diese, bisher noch unbekannte Verbindung darzustellen versucht. Phosphorpentabromid wirkt auf trockenes Fluoresceïn in ganz ähnlicher Weise ein, wie Phosphorpentachlorid: beim Erhitzen auf dem

[1]) Lieb. Ann. 212, 350.
[2]) Lieb. Ann. 212, 352.

Wasserbade entweichen Ströme von Bromwasserstoff, und die Reaction ist in verhältnissmässig kurzer Zeit beendet. Das Product wurde durch Auskochen mit verdünntem Alkali von etwas unverändertem Fluorescein getrennt, und darauf aus Eisessig, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Aus kochendem Xylol lässt es sich leichter umkrystallisiren.

So wurde es als ein gelbliches Krystallpulver erhalten, welches unter dem Mikroskop die Gestalt breiter, zum Theil büschelförmig gruppirter Nadeln zeigte. Der Schmelzpunkt liegt bei 298—300°. Die Analysen gaben keine genau stimmenden Zahlen und sollen noch wiederholt werden; immerhin zeigten sie, dass nicht das dem Chlorid entsprechende Dibromid entstanden war, sondern sie führten sehr nahe zu der Formel eines Tribromfluorans, $C_{20}H_9Br_3O_3$. Offenbar befindet sich während der Reaction ein Theil des Phosphorpentabromids im dissociirten Zustande, und es wirkt freies Brom substituirend ein.

Diese Bromverbindung hat nun unsere Erwartungen nicht getäuscht. Gleich der erste Versuch zeigte, dass es verhältnissmässig leicht gelingt, das in ihr enthaltene Brom durch Wasserstoff zu ersetzen. Beispielsweise wurden 15 g des Bromids mit 60 g Aetznatron, 600 ccm absolutem Alkohol und überschüssigem Zinkstaub 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die alkoholisch alkalische Flüssigkeit wurde darauf vom Zinkstaub abgegossen, mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. In der Regel hatte sich dann eine ölige Substanz abgeschieden, welche aber beim Erkalten zu naphtalinähnlichen, die ganze Lösung erfüllenden Blättchen erstarrte. Auf Zusatz von viel heissem Wasser lösten diese sich auf; Salzsäure schied dann aus der alkalischen Lösung eine Säure ab. Diese erwies sich als bromfrei, und konnte durch Umkrystallisiren aus Xylol oder Alkohol rein erhalten werden. Es war also kein Fluoran entstanden. Dagegen zeigte die nähere Untersuchung, dass die Säure aus dem Bromid in allen Eigenschaften genau mit der von Baeyer als Phenolphtalinanhydrid bezeichneten Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ übereinstimmt, welche er durch Reduction seines Phenolphtaleïnanhydrides mittelst Zinkstaub in alkoholisch alkalischer Lösung erhalten hat.

Zur Vergleichung haben wir die Säure auch aus unserm Fluoran dargestellt. 10 g Fluoran wurden mit 40 g Aetznatron, 400 ccm Alkohol und überschüssigem Zinkstaub ca. 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht, und im Uebrigen weiter wie oben verfahren. Die Erscheinungen waren dieselben, wie bei der Reduction des Bromids. Auch hier schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols dieselbe ölige Substanz ab, welche sich beim Erkalten in naphtalinähnliche Blättchen verwandelte. Die schliesslich erhaltene Säure wurde ebenso durch Umkrystallisiren gereinigt, wie diejenige aus dem Bromid.

Beide Säuren zeigten dieselben Löslichkeits- und Krystallisationserscheinungen: sie sind in heissem Xylol ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich; Alkohol, auch kalter, löst sie reichlicher. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung wurden beide Säuren in ganz identischen, rhombischen Prismen und Tafeln erhalten. Beide gaben bei der Analyse dieselben Zahlen:

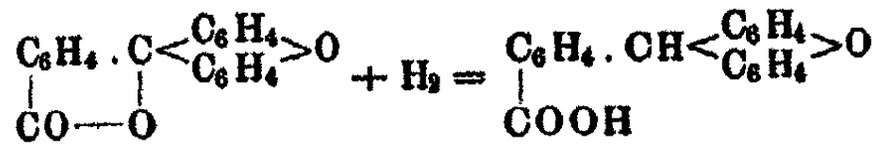
	Ber. für $C_{20}H_{14}O_3$	Gefunden		
		Säure aus Fluoran	Säure aus dem Bromid I.	II.
C	79.47	79.40	79.58	79.49
H	4.63	5.13	4.60	4.92

Der Schmelzpunkt beider Säuren wurde an demselben Thermometer gleichzeitig genau gleich bei 226—228° (uncorr.) gefunden. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Präparaten bestand darin, dass die Säure aus Fluoran sogleich vollkommen farblos war, diejenige aus dem Bromid sich aber aus ihren gelb gefärbten und stark fluorescirenden Lösungen zuerst gleichfalls mit gelber Farbe abschied. Durch häufiges Umkrystallisiren konnte sie indessen schliesslich nahezu farblos erhalten werden. — Weiter wurde die Identität beider durch die äusserst charakteristische Phtalidinreaction bestätigt, welche Baeyer für sein Phenolphtalinanhydrid angegeben hat. Concentrirte Schwefelsäure löst sie nämlich bei gelindem Erwärmen zunächst mit gelber Farbe, die unter dem Einfluss der Wärme rasch in Kirschroth übergeht. Verdünnt man die rothe Lösung mit Wasser, so fällt ein brauner Niederschlag, welcher beim Ausschütteln mit Aether zum Theil mit gelbgrüner Fluorescenz in Lösung geht. Beide Präparate zeigten die Reaction übereinstimmend und genau in der von Baeyer angegebenen Weise. — Den Schmelzpunkt seiner Säure hat Baeyer etwas niedriger angegeben als wir ihn fanden (214—217°). Wir haben ihn aber an beiden Präparaten, auch bei oftmaligen Umkrystallisationen stets gleich gefunden. Zur Controle haben wir mit demselben (mit Stickstoff gefüllten) Thermometer einige andere, höher schmelzende Körper untersucht und fanden für Phenanthrenchinon 200—202°; Fluoresceïnchlorid 250—252°; Anthrachinon 277—279° (alle drei uncorr.), was mit den über diese Körper vorliegenden Angaben übereinstimmt.

Die oben erwähnte, zuerst ölig, dann in naphtalinartigen Blättchen ausgeschiedene Substanz erwies sich als das schwerlösliche Natronsalz der Säure $C_{20}H_{14}O_3$.

Die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Bromid des Fluoresceïns hat also zunächst in der erwarteten Weise das Brom eliminirt; dann aber wirkte das Reductionsmittel auf das offenbar zu-

nächst gebildete Fluoran noch weiter ein, unter Sprengung des Lactonringes im Sinne der Gleichung:



Es ist somit aus dem Fluorescein auf dem Wege über das Bromid das nämliche Reductionsproduct erhalten worden, wie aus dem Fluoran und dadurch die Hypothese, dass ersteres ein Dioxyfluoran sei, experimentell bewiesen. Weiter handelt es sich nun darum, auch die Constitution des Fluorans selbst sicher festzustellen. Darauf abzielende Versuche sind im Gange und hoffen wir bald über dieselben berichten zu können.

Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. anal. u. techn. Chemie.

---

196. Alfred Einhorn und Louis Fischer: Ueber Nitroatropin.

[Aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Trägt man 10 g Atropin allmählich in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 20 ccm concentrirter Salpetersäure und 20 ccm concentrirter Schwefelsäure ein, so löst sich das Alkaloïd auf, man lässt die Flüssigkeit nun noch 1—2 Stunden stehen und giesst sie alsdann auf Eis, wobei sich ein Oel abscheidet, welches eine milchige Trübung verursacht. Durch Zusatz von Wasser geht das Oel zum grössten Theil wieder in Lösung und versetzt man die Flüssigkeit jetzt mit kohlensaurem Kali, so scheidet sich das nitrirte Alkaloïd als Oel ab, man schüttelt dasselbe mit Aether aus, nach dessen Verdunsten es in schwach gelb gefärbten syrupösem Zustand zurückbleibt. Wir haben dasselbe in alkoholischer Salzsäure aufgelöst, aus der sich schon nach kurzer Zeit das Chlorhydrat in krystallinischem Zustand abscheidet und zwar erhielten wir aus 10 g Atropin 6 g salzsaures Salz. Es ist in absolutem und verdünntem Alkohol, in Holzgeist, Chloroform und Eisessig schwer löslich. Zur Reinigung wurde das zuvor auf Thon abgepresste Salz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, es zersetzt sich bei 235° und giebt bei der Analyse die für salzsaures Nitroatropin verlangten Werthe.

0.1362 g Substanz gaben 0.277 g Kohlensäure und 0.0766 g Wasser.
0.2111 g Substanz gaben 15.2 ccm Stickstoff bei 10° und 720 mm Druck.
0.4101 g Substanz gaben 0.163 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{17}H_{23}N_2O_5Cl$		Gefunden
C	55.06	55.46 pCt.
H	6·21	6.25 »
N	7.56	8.15 »
Cl	9.58	9·83 »

Um über die Stellung der Nitrogruppe im Nitroatropin Aufklärung zu erhalten, haben wir dasselbe durch 2 stündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure zerlegt, es schied sich dabei theilweise in kugeligen Aggregaten eine weisse Säure ab, deren Reste man der sauren Flüssigkeit durch Aether vollends entziehen konnte. Ohne diese Säure weiter zu untersuchen, haben wir sie direct in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali auf dem Wasserbade oxydirt und dabei als Oxydationsproduct Paranitrobenzoësäure in gelblichen Blättchen, vom Schmelzpunkt 290° erhalten. Dadurch ist der Beweis erbracht, dass die Nitrogruppe in den Benzolkern des sauren Bestandtheils des Atropins, der Tropasäure, und zwar in Para-Stellung eingetreten ist.

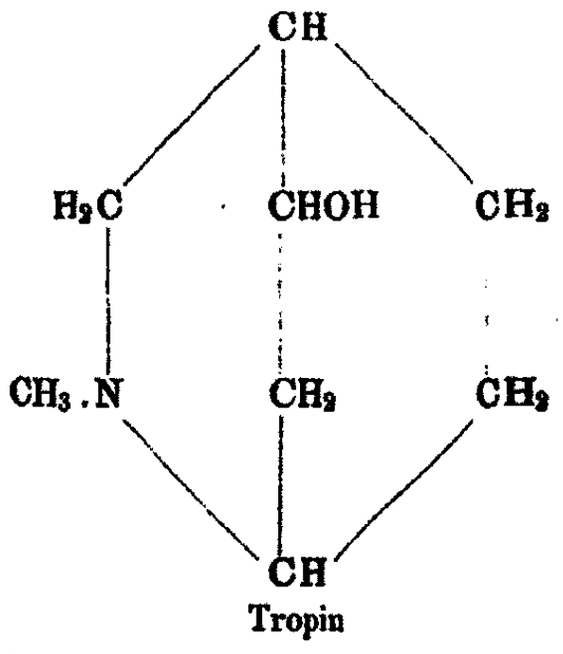
---

197. Alfred Einhorn und Louis Fischer: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropin.

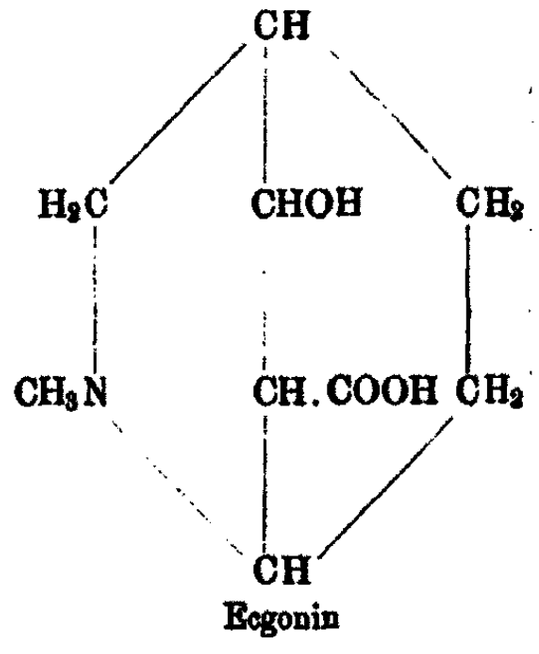
[Aus dem Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaft in München.]

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Umfassende interessante Untersuchungen über das Tropin haben Merling[1]) vor einer Zeit veranlasst für diese Base und das mit ihr in genetischer Beziehung stehende Ecgonin die folgenden neuen Formeln aufzustellen, nach welchen diese Substanzen



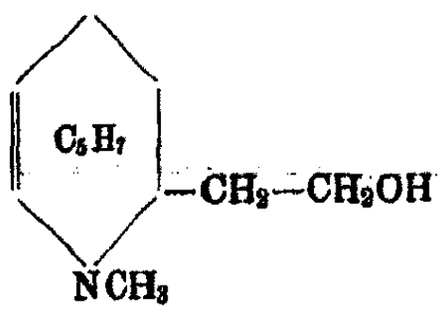
Tropin

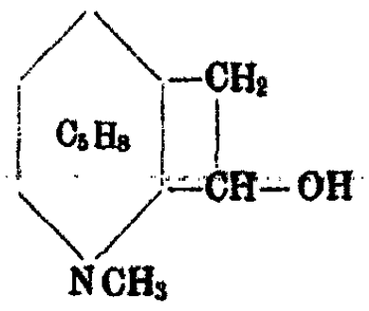


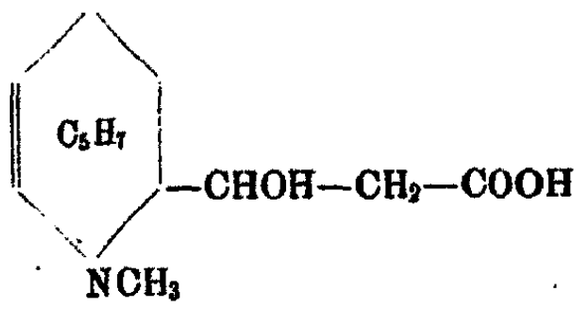
Ecgonin

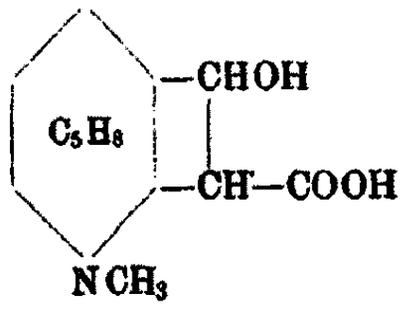
[1]) Diese Berichte XXIV, 3108.

zugleich als Abkömmlinge des Methylpiperidins und Oxyhexamethylens erscheinen, und welche das chemische Verhalten dieser Verbindungen zur Zeit unzweifelhaft weit besser erklären, als es für das Tropin sowohl die von Ladenburg[1]) aufgestellte und die ältere erst unlängst von Liebermann[2]) wieder vertheidigte Merling'sche[3]) Formel und für das Ecgonin die einerseits von dem Einen[4]) von uns, andererseits von Liebermann[5]) gegebenen Constitutionsformeln vermögen:









Nichtsdestoweniger sind doch einige Thatsachen bekannt, welche a priori mit den Merling'schen neuen Formeln nicht in Einklang zu bringen sind und von denen eine uns Veranlassung zu den folgenden Untersuchungen gegeben hat. Schon vor einiger Zeit hat der Eine[6]) von uns beobachtet, dass das Tropidin bei der Einwirkung von Unterchloriger Säure in eine Verbindung übergeht, deren Chlorgehalt darauf hinweist, dass sich 2 Molecule Unterchloriger Säure an das Tropidin angelagert haben, wir haben nun das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen und auch die Einwirkung von Unterchloriger Säure auf das Tropin studirt, wobei es sich herausgestellt hat, dass die letztere Reaction zu einer Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_6NCl_5O$ führt, womit der Einwand, dass das erwähnte Reactionsproduct von Unterchlorige Säure und Tropidin ein Argument gegen die Merling'sche Formeln abgiebt, hinfällig wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 194; diese Berichte XV, 1031.
[2]) Diese Berichte XXIV, 616.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 216, 354.
[4]) Diese Berichte XXII, 1495.
[5]) Diese Berichte XXIV, 616.
[6]) Diese Berichte XXIII, 2889.

Bringt man eine wässerige Lösung von 7.5 g Tropin zu einer Lösung von Unterchloriger Säure, die man durch Zusatz von Borsäure zu Unterchlorigsaurem Natron bereitet hat, so entsteht nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, dessen Abscheiden beim Verweilen der Flüssigkeit im Dunkeln nach 1 bis 2 Tagen beendet ist. Derselbe wurde mit der Pumpe abgesaugt, mit Wasser gewaschen und seine ätherische Lösung hernach mit Soda durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben grosse prismatische Krystalle, an denen noch geringe Mengen eines Oeles haften, die man jedoch durch 3 bis 4maliges Umkrystallisiren aus Aether vollständig entfernen kann, es resultiren alsdann 10.5 g der vollkommen reinen neuen Verbindung, die bei 111° schmilzt und unzersetzt sublimirt.

0.3143 g Substanz gaben 0.3277 g Kohlensäure und 0.0606 g Wasser.
0.2801 g Substanz gaben 0.2941 g Kohlensäure und 0.0567 g Wasser.
0.2376 g Substanz gaben 10.1 ccm Stickstoff bei 7.5° und 714 mm Druck.
0.0915 g Substanz gaben 0.2173 g Chlorsilber.
0.2162 g Substanz gaben 0.5146 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_6NCl_5O$		Gefunden				
C	28.23	28.43	28.63	—	—	pCt.
H	2.01	2.14	2.25	—	—	»
N	4.7	—	—	—	—	»
Cl	59.66	—	—	4.92	—	»
	—	—	—	58.57	56.88	»

Demnach ist die neue Verbindung aus dem Tropin $C_8H_{15}NO$ durch Austritt eines Kohlenstoffs und 9 Wasserstoffatomen hervorgegangen und es sind 5 Chloratome in das Molekül eingetreten. Besonders auffallend erscheint es, dass die Unterchlorige Säure im Stande ist schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem sonst so beständigen Tropin ein Kohlenstoffatom abzuspalten, in welcher Form das geschieht haben wir freilich bis jetzt noch nicht eruiren können, jedoch haben wir Anhaltspunkte aufgefunden, welche es uns wahrscheinlich erscheinen lassen, dass die neue Verbindung, welche mit Salzsäure Chlor entwickelt, einen Ester der Unterchlorigen Säure $C_6H_5NCl_4$—CHOCl darstellt. Eines ihrer Chloratome ist sehr beweglicher Natur und kann aus der Verbindung, indem es durch Wasserstoff ersetzt wird, leicht herausgenommen werden, das geschieht schon z. B. wenn man die Substanz 1 bis 2 Stunden mit absolutem Alkohol kocht, es scheidet sich dann in kleinen Kryställchen ein weisser Körper vom Schmelzpunkt 108° ab, der bei der Analyse Werthe ergab, die auf die Formel $C_6H_5NCl_4$—CHOH hinweisen.

0.205 g Substanz gaben 0.2462 g Kohlensäure und 0.0549 g Wasser.
0.2784 g Substanz gaben 13 ccm Stickstoff bei 7° und 730 mm Druck.
0.151 g Substanz gaben 0.3281 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_7NOCl_4$		Gefunden		
C	31.94	32.75	—	— pCt.
H	2.66	2.97	—	— «
N	5.32	—	5.48	— «
Cl	53.99	—	—	53.74 «

Wenn man das directe Einwirkungsproduct von Unterchloriger Säure auf Tropin mit Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, so löst es sich, wie erwähnt, unter Entbindung von freiem Chlor auf. Beim Erkalten krystallisirt alsdann das salzsaure Salz der chlorärmeren Verbindung in weissen glänzenden Blättchen aus, die bei 162° schmelzen und bei der Behandlung mit Wasser in Salzsäure und die bei 108° schmelzende freie Verbindung zerlegt werden, dementsprechend lässt sich beim Auflösen dieser, noch schwach basische Eigenschaften zeigenden Verbindung, in concentrirter Salzsäure das bei 162° schmelzende Chlorhydrat auch leicht gewinnen.

In der Hoffnung nähere Aufschlüsse über die Natur der bei 108° schmelzenden Verbindung zu bekommen, haben wir dieselbe mit Zinn und Salzsäure und auch mit Natrium und Natriumamalgam in Alkoholischer Lösung behandelt, ohne dass es uns jedoch gelungen wäre, hierbei eine für weitere Untersuchungen ausreichende Menge einer neuen Verbindung zu erhalten. Bei dem zuerst erwähnten Versuch resultirte eine winzige Menge einer Base, die ein in kleinen, gelben glänzenden Nadeln krystallisirendes Goldsalz bildete und nach der Behandlung mit Natrium konnte mit Wasserdämpfen auch nur eine Spur einer basischen Verbindung übergetrieben worden, die den Geruch der Piperidinbasen zeigte.

198. Alfred Einhorn und Berthold Rassow. Ueber das Dihydroxyanhydroecgonin.

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

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Schon vor etwa 4 Jahren hat der Eine[1]) von uns sich mit der Oxydation des Anhydroecgonins beschäftigt und neben Oxalsäure dabei nur geringe Mengen Ecgonin und Cocayloxyessigsäure erhalten, trotz aller Bemühungen wollte es damals nicht gelingen, die dem Anhydroecgonin zugehörige Dioxysäure zu fassen, wir haben neuerdings, unter etwas veränderten Bedingungen diese Oxydationsversuche

[1]) Diese Berichte XXI, 3035.

wieder aufgenommen, wobei wir in der That zum Dihydroxyanhydroecgonin gelangt sind.

Läsat man zu einer Lösung von 10 g salzsaurem Anhydroecgonin in 1500 ccm Wasser, die vorher mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht ist, bei einer + 1° nicht übersteigenden Temperatur unter fortwährendem Umrühren, was zweckmässig mittels einer Turbine geschieht, 778 ccm einer 1 procentigen Lösung von übermangansaurem Kali tropfen, was in etwa 3 Stunden geschehen ist, so findet sich nunmehr in der Flüssigkeit hauptsächlich Dihydroxyanhydroecgonin vor, daneben sind jedoch auch andere basische und saure Oxydationsproducte entstanden, welche die Isolirung der Dioxysäure beträchtlich erschweren. Man filtrirt zunächst vom Mangansuperoxydhydrat Niederschlag ab, säuert mit Salzsäure an und engt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Zugabe von etwas Alkohol ein. Vor dem vollständigen Eindunsten empfiehlt es sich, die sauren Oxydationsproducte, welche schwer lösliche Barytsalze geben, zu entfernen. Man gibt desshalb Barytwasser zu der Flüssigkeit, welches sofort einen Niederschlag erzeugt, leitet hiernach Kohlensäure ein, filtrirt die aufgekochte Flüssigkeit ab und dampft sie nun ein, wobei ein dunkler zäher Syrup hinterbleibt, aus dem man die anorganischen Salze durch Extraction mit Methylalkohol trennt. Da es häufig grosse Schwierigkeiten bereitet, das Dihydroxyanhydroecgonin zum Krystallisiren zu bringen, so wollen wir noch speciell anführen, dass wir das Rohproduct stets nach einander in alkoholischer und schwach salzsaurer wässeriger Lösung mit Thierkohle gekocht haben und eine vollständige Entfärbung nur bei starker Verdünnung der Flüssigkeit bewirken konnten. Sät man in das zu einem zähen Syrup eingeengte salzsaure Dihydroxyanhydroecgonin Spuren der krystallisirten Verbindung ein, so wird die Masse allmählich, freilich häufig erst nach Wochen und Monaten, fest. Zur vollständigen Reinigung streicht man den Krystallbrei auf Thon, behandelt ihn mit absolutem Alkohol und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um, man erhält das salzsaure Dihydroxyanhydroecgonin alsdann in kleinen weissen Kryställchen, die bei 251° schmelzen.

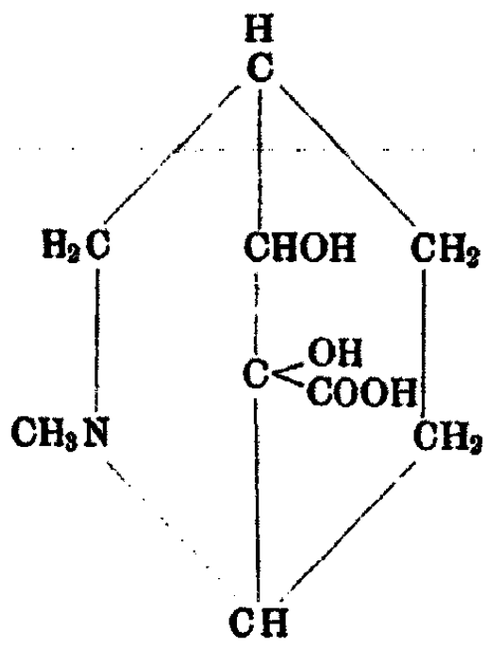
Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass wir eine Reihe von Versuchen angestellt haben, um die umständliche und zumal zeitraubende Reinigung der vorliegenden Verbindung zu verbessern, es wurde zu dem Zweck mit dem Perbromid, dem Perjodid und der Phosphorwolframsäure-Verbindung gearbeitet, wobei wir jedoch keine besseren Resultate zu erzielen vermochten.

Die Elementaranalyse, welche Herr Dr. A. Marquardt auszuführen die Güte hatte, ergab Folgendes:

0.2368 g Substanz liefern 0.3963 g Kohlensäure und 0.144 g Wasser.
0.1818 g Substanz liefern 8.5 ccm Stickstoff bei 735 mm Druck und 14°.

Ber. für $C_9H_{16}NClO_4$		Gefunden
C	45.47	45.64 pCt.
H	6.74	6.75 »
N	5.89	5.31 »

Demnach ist die neue Verbindung durch Anlagerung zweier Hydroxylgruppen an das Anhydroecgonin entstanden und kommt dem Dihydroxyanhydroecgonin, wenn man die Merling'sche[1]) Anhydroecgoninformel zu Grunde legt, folgende Constitution zu:



Dihydroxanhydroecgoninmethylester.

Man erhält diese Verbindung auf dem gewöhnlichen Wege durch Sättigung der methylalkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Dioxysäure mit trockenem Salzsäuregas. Da ein weiteres Erwärmen unnöthig ist, wird der Alkohol sofort auf dem Wasserbade vollständig verjagt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und der Ester mit viel kohlensaurem Kali abgeschieden, er schwimmt dann als ölige Schicht auf der Flüssigkeit und wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Zur Reinigung kann man ihn entweder aus Chloroform, in dem er ganz ausserodentlich leicht löslich ist mit Petroleumäther fractionirt ausfällen oder man krystallisirt ihn, und das dürfte die zweckmässigere Methode sein, aus Aether, worin er allerdings ziemlich schwer löslich ist, um, man erhält ihn dann in wohlausgebildeten, derben prismatischen Täfelchen, die 138—139° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen liefern.

0.1938 g Substanz gaben 0.3951 g Kohlensäure und 0.1891 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{17}O_4N$		Gefunden
C	55.81	55.61 pCt.
H	7.91	8.00 »

[1]) Diese Berichte XXIV, 3116.

Das salzsaure Salz, das Nitrat und Sulfat des Esters sind in Wasser sehr leicht löslich, desgleichen das Golddoppelsalz, welches beim Einengen der wässerigen Lösung ölig ausfällt und erst allmählig erstarrt.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in röthlich gelben Nädelchen, die aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol ausfallen und bei 210° schmelzen.

0.1852 g Substanz liefern 0.0431 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{18}O_4N)_2.PtCl_6$		Gefunden
Pt	23.17	23.27 pCt.

Dihydroxyanhydroecgonin.

Durch 24stündiges Kochen des Esters der Dioxysäure mit Wasser wird derselbe verseift, beim Eindunsten hinterbleibt alsdann eine krystallinische Masse, die durch Aufstreichen auf Thon und Ausfällen aus der wässerigen Lösung mit absolutem Alkohol leicht zu reinigen ist. Die freie Säure zersetzt sich gegen 280° unter Hinterlassung eines ungeschmolzenen Rückstandes. Sie löst sich in Wasser und Methylalkohol leicht auf, in Sprit ist sie schwer und in absolutem Alkohol und Aether garnicht löslich.

0.1809 g Substanz gaben 0.03562 g Kohlensäure und 0.1247 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{15}NO_4$		Gefunden
C	53.73	53.68 pCt.
H	7.46	7.68 »

Mit Pikrinsäure giebt die Dioxysäure eine aus feinen gelben Nadeln bestehende Fällung, mit starker Kalilauge erscheinen grosse Nadeln, die augenscheinlich einem Kalisalz angehören und sich beim Verdünnen leicht wieder auflösen, mit ammoniakalischer Kupferlösung konnte kein Niederschlag erhalten werden.

Benzoylirung des Methylesters.

Wird der fein zerriebene Dihydroxyanhydroecgoninester allmählich in die 3 bis 4fache Menge Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur eingetragen und hernach noch einige Stunden weiter erwärmt, so löst sich derselbe zunächst unter Braunfärbung auf, aber bald findet die Ausscheidung einer festen Masse statt. Nach beendeter Einwirkung giesst man das Reactionsproduct in Wasser, filtrirt die abgeschiedene Benzoësäure ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus und giebt zu den vereinigten Filtraten Soda, wodurch das Product der Benzoylirung abgeschieden wird. Man nimmt es in Aether, von dem es sehr leicht gelöst wird auf, beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt alsdann eine syrupöse Masse, welche durchaus nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Wie sich alsbald herausstellte, besteht die-

selbe aus 2 Alkaloïden. Mit verdünnter Salzsäure entstehen nämlich 2 Chlorhydrate, von denen das eine in Wasser sehr leicht, das andere indessen beträchtlich schwerer löslich ist, jedoch wollte es nicht gelingen mit Hülfe der salzsauren Salze die Alkaloïde vollständig zu trennen, wozu sich jedoch die Nitrate als sehr geeignet erwiesen. Es entspricht dem schwer löslichen salzsauren Salz ein in heissem Wasser ebenfalls sehr schwer lösliches Nitrat, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist, hingegen ist das Nitrat des anderen Alkaloïdes beträchtlich schwerer löslich als sein salzsaures Salz, indessen löst es sich in heissem Wasser leicht auf.

Monobenzoyldihydroxyanhydroecgoninmethylester.

Nach 2 bis 3maligem Umkrystallisiren wurde das leicht lösliche Nitrat, welches der Monobenzoylverbindung angehört, in schönen grossen glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 215—216° erhalten. Eine Stickstoffbestimmung des Nitrats lieferte folgendes Resultat.

0.1979 g Substanz gaben 13.5 ccm Stickstoff bei 10° und 722 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{22}O_8N_2$	Gefunden
N 7.36	7.75 pCt.

Zur Darstellung des freien Alkaloïds wurde die wässrige Lösung des Nitrats mit Soda versetzt und die abgeschiedene Verbindung in Aether aufgenommen, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand erstarrte bei der Berührung mit etwas Rechtscocaïn vollständig und wurde aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Ausfällen mit Wasser in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 107—108° erhalten. Die Verbrennung des Benzoyldihydroxyanhydroecgoninester lieferte folgendes Ergebniss.

0.1916 g Substanz gaben 0.4468 g Kohlensäure und 0.1169 g Wasser.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_5$	Gefunden
C 63.95	63.62 pCt.
H 6.58	6.78 «

Das in Wasser leicht lösliche salzsaure Salz schmilzt bei 202—203° unter Zersetzung.

0.195 g Substanz gaben 0.0785 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{17}H_{22}NO_5Cl$	Gefunden
Cl 9.96	9.95 pCt.

Das Golddoppelsalz bildet beim Umkrystallisiren aus Wasser feine glänzende Nadeln, die bei 172—173° schmelzen.

0.1887 g Substanz gaben 0.0563 g Gold.

Ber. für $C_{17}H_{22}NO_5.AuCl_4$	Gefunden
Au 29.81	29.84 pCt.

Das Platindoppelsalz erscheint beim Umkrystallisiren aus Wasser ebenfalls in Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 207—208° liegt.

0.1446 g Substanz gaben 0.0264 g Platin.

Ber. für $(C_{17}H_{20}NO_5)_2.PtCl_6$	Gefunden
Pt 18.65	18.26 pCt.

Dibenzoyldihydroxyanhydroecgoninmethylester.

Das in Wasser und ebenfalls in absolutem Alkohol schwer lösliche Nitrat dieses Alkaloïds krystallisirt in feinen, centimeterlangen Nadeln, die bei 189 — 190° schmelzen und bei der Stickstoffbestimmung folgendes Resultat geben.

0.1913 g Substanz liefern 10.6 ccm Stickstoff bei 14° und 725 mm Druck.

Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_9$	Gefunden
N 5.75	6.21 pCt.

Das freie Alkaloïd wird in der Weise dargestellt, dass man das in Wasser suspendirte fein gepulverte Nitrat mit Natriumcarbonat und Aether so lange schüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Der Aether hinterlässt dann nach dem Verdunsten das neue Alkaloïd als strahlige Krystallmasse, die in absolutem Alkohol leicht löslich ist und auf Zusatz von Wasser in feinen Nädelchen erscheint, die bei 99—100° schmelzen. Das freie Alkaloïd sowohl als seine Salze spalten, zumal beim Umkrystallisiren, mit grosser Leichtigkeit Benzoësäure ab, die sich schon durch den Geruch kenntlich macht, weshalb es uns leider auch nicht gelungen ist, weder das Alkaloïd selber, noch seine Derivate in vollständig reinem Zustand zu erhalten. Die Elementaranalysen des freien Alkaloïds zeigten stets einen zu geringen Kohlenstoffgehalt an, jedoch scheint es uns trotzdem nicht zweifelhaft, dass doch der Dibenzoyldihydroxyanhydroecgoninester vorliegt, der geringe Mengen der Monobenzoylverbindung enthalten mag.

0.179 g Substanz gaben 0.4328 g Chlorid und 0.0923 g Wasser.
0.1669 g Substanz gaben 0.4068 g Chlorid und 0.0867 g Wasser.
0.1741 g Substanz gaben 0.4265 g Chlorid und 0.0946 g Wasser.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_5$	Berechnet für $C_{24}H_{25}NO_6$	Gefunden		
C	63.95	68.09	65.92	66.44	66.8 pCt.
H	6.58	5.91	5.76	5.75	6.0 »

Das salzsaure Salz scheidet sich aus Wasser in Krystallen ab, die bei 280° schmelzen.

0.1823 g Substanz gaben 0.057 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{24}H_{26}NO_6Cl$	Gefunden
Cl 7.71	7.73 pCt.

Das Platindoppelsalz erscheint beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser als schwer lösliche, undeutliche Krystallmasse vom

Schmp. 205°, auch das Golddoppelsalz wurde dargestellt und als hellgelbe Masse von nicht deutlichem Krystallhabitus und dem Schmp. 208° erhalten.

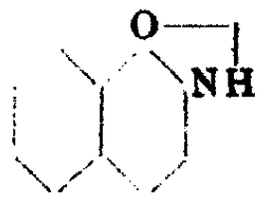
Schliesslich möchten wir noch anführen, dass Hr. Prof. P. Ehrlich in Berlin so liebenswürdig gewesen ist, die physiologische Untersuchung der salzsauren Salze der beiden benzoylirten Dihydroxyanhydroecgoninester zu übernehmen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Hr. Prof. Ehrlich theilte uns mit, dass der salzsaure Monobenzoyldihydroxyanhydroecgoninester kaum anaesthetisch wirkt und in der Leber jedoch die charakteristische Cocaïndegeneration hervorruft, dabei aber ebenso wie der salzsaure Dibenzoylester ausserordentlich wenig toxisch wirkt. Letzterer zeigt noch eine deutliche, wenn auch schwache anaesthesirende Wirkung und ist ohne jeden Einfluss auf die Leber.

---

199. Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe: Zur Kenntniss der Amidonaphtolsulfosäuren.

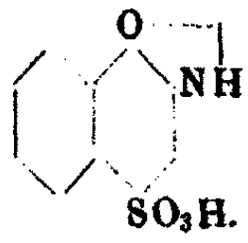
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn).

Wir haben beobachtet, dass sich beim Erwärmen einer Lösung von Amidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5.OH.NH_2.HSO_3$ (1. 2. 4), in Natriumcarbonat auf dem Wasserbad in Gegenwart von Luft ein violetter Farbstoff bildet, der sich in saurem Bade auf Wolle fixirt und hierbei als tiefen Ton ein Schwarz giebt, das grosse Widerstandsfähigkeit gegen Seife und Licht zeigt, und der auch auf metallischen Beizen wie Chrom u. s. w. anfärbt. Wir haben ausserdem einen Farbstoff mit denselben Eigenschaften erhalten durch Sulfonirung des Oxydationsproducts des Amidonaphtols, $C_{10}H_6.OH.NH_2$ (1. 2), das Liebermann[1]) unter dem Namen Imidooxynaphtalin beschrieben hat



[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 55.

und nehmen daher an, dass unser Farbstoff wahrscheinlich eine Imidooxynaphtalinsulfosäure[1]) ist



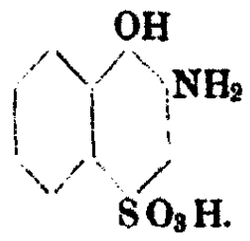
Diese Beobachtung gab uns den Anstoss, dieselbe Reaction an Amidonaphtolsulfosäuren verschiedener Constitution zu studiren mit dem Zweck, andere analoge Farbstoffe zu erhalten und zu untersuchen, welche Beziehungen zwischen der Constitution der verschiedenen Amidonaphtolsulfosäuren und der Nüance oder dem Werth der von ihnen abgeleiteten Farbstoffe bestehen.

Die kurz nach unserer Patentanmeldung von O. N. Witt und H. Kaufmann[2]) veröffentlichten Untersuchungen über Sulfosäuren des β-Naphtochinons und über die α-Naphtol-α-sulfosäure und besonders die erst kürzlich erschienene Mittheilung von P. Seidel über eine aus 1.4-Amidonaphtol entstehende Sulfosäure und einige Derivate derselben[3]) veranlassen uns, auch unsere Resultate bekannt zu geben.

Es würde uns freuen, wenn diese Beobachtungen zur Kenntniss der Oxydationsproducte der Amidonaphtolsulfosäuren beitragen könnten, deren Studium in theoretischer Hinsicht von den genannten Autoren fast gleichzeitig unternommen wurde.

Derivate des α-Naphtols.

1. Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4.



Wir beschreiben an erster Stelle den Farbstoff, der sich von dieser Amidonaphtolsulfosäure ableitet, da alle in dieser Arbeit erwähnten auf dieselbe Weise erhalten wurden.

---

[1]) Vergl. franz. Pat. No. 216353 vom 25. Septbr. 1891, engl. Pat. (vorläufige Anmeldung) 16377 vom 26. Septbr. 1891 und deutsche Patentanmeldung R 6865 vom 22. Septbr. 1891, ausgelegt den 8. Februar 1892.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3154 und 3157.

[3]) Diese Berichte XXV, 423.

Die Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4 selbst wurde nach den gewöhnlichen Methoden dargestellt *entweder durch Reduction des Nitrosoderivats* der Naphtolsulfosäure 1.4, oder durch Reduction der Azofarbstoffe, die sich von derselben Naphtolsulfonsäure ableiten [1]). Die Nitrosonaphtolsulfosäure stellten wir entweder durch directe Nitrosirung der Naphtolsulfosäure, oder durch Nitrosirung der *α*-Oxynaphtoëmonosulfosäure von König [2]) dar, wobei sich die Carboxylgruppe ebenso abspaltet, wie dies Nietzki und Guitermann [3]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *α*-Oxynaphtoësäure selbst beobachtet haben.

Die Oxydation der Amidonaphtolsulfosäure wird folgendermaassen ausgeführt: man erhitzt eine Lösung von 30 g Amidonaptolsulfosäure in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 23 g calcinirter Soda in einer Schale auf dem Wasserbade. In den ersten Stunden rührt man um und ersetzt das verdampfte Wasser, dann erhitzt man weiter auf dem Wasserbad, bis sich die Lösung auf 200 ccm concentrirt hat und lässt hierauf erkalten. Die Lösung, die anfangs grün war, färbt sich allmählich braun und setzt ein violettschwarzes Pulver ab, das man abfiltrirt und mit kaltem Wasser wäscht; das braun gefärbte Filtrat enthält als Nebenproduct einen Farbstoff, welcher Wolle rothbraun färbt. Dieser letztere bildet sich übrigens in vorwiegender Menge immer, wenn man in saurer Lösung oxydirt, und gehört vielleicht zu den Sulfoderivaten des Naphtochinons, von denen Witt in den oben genannten Arbeiten redet.

Der violette Farbstoff ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Wasser mit violetter Farbe, leicht löslich in Alkalien; er fällt aus seinen Lösungen bei Zusatz von Säure in rothbraunen Flocken, die nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit annehmen und grünlich werden. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit graugrüner Farbe und scheidet sich aus dieser Lösung bei Zusatz von Wasser wieder vollständig ab.

Ein Farbstoff, welcher in Hinsicht des Anfärbens auf Wolle dieselben Eigenschaften zeigt, der sich aber offenbar unvollständiger auf Baumwolle mit metallischen Beizen fixiren lässt, bildet sich, wenn man so verfährt, wie es P. Seidel (loc. cit.) für die Sulfosäure des Amidonaphtols 1.4 angiebt, d. h. wenn man eine verdünnte Lösung von Amidonaphtolsulfosäure unter Zusatz von Natriumacetat längere Zeit in der Kälte stehen lässt oder, was schneller zum Ziele führt, einen Luftstrom durch dieselbe leidet.

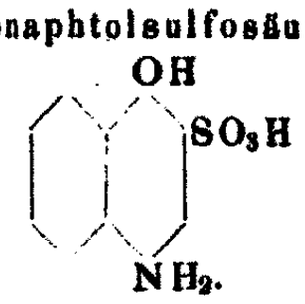
---

[1]) König, diese Berichte XXIII, 806 und O. N. Witt, diese Berichte XXIV, 3157.

[2]) König, diese Berichte XXII, 787.

[3]) Diese Berichte XX, 1274.

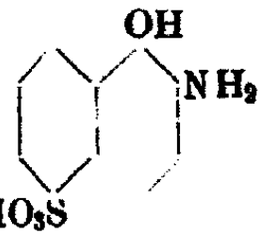
2. Amidonaphtolsulfosäure 1.4.2,



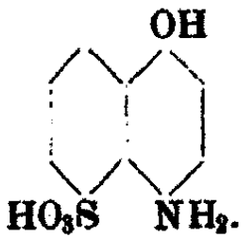
Das Diazoderivat der α-Naphtylaminsulfosäure von Landshoff und Meyer [1]) wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die so erhaltene Naphtolsulfosäure, welche in ihren Reactionen der von P. T. Cleve [2]) beschriebenen Säure entsprach, mit Diazobenzolchlorid combinirt und der wenig lösliche Farbstoff von lebhaft rothem Aussehen mit Zinnchlorür reducirt. Die Amidonaphtolsulfosäure scheidet sich in Form eines krystallinischen, schwach röthlich gefärbten Pulvers ab, ist wenig löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Salzsäure; man erhält sie fast farblos, wenn man sie in einer Mischung von Natriumcarbonat und Natriumsulfid auflöst und durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder fällt. Sie färbt sich in Gegenwart von Natriumacetat rothviolett; wird ihre Lösung in Natriumcarbonat bei Gegenwart von Luft auf dem Wasserbade erhitzt, so färbt sie sich gelbbraun. Der sich hierbei bildende Farbstoff kann weder mit Kochsalz noch mit Säuren gefällt werden, er fixirt sich nur unvollständig in saurem Bade auf Wolle mit gelbbrauner Farbe.

Dasselbe Resultat erhielt man, wenn man vom Reductionsproduct des Nitrosoderivats der α-Naphtolsulfosäure 1.2 ausging; dieses Nitrosoderivat kann durch Kochsalz in gelben Flocken gefällt werden.

3. und 4. Amidonaphtolsulfosäuren 1.2.5 und 1.4.5,



und wahrscheinlich

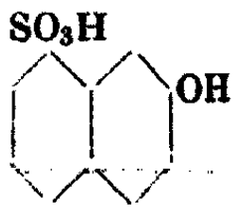
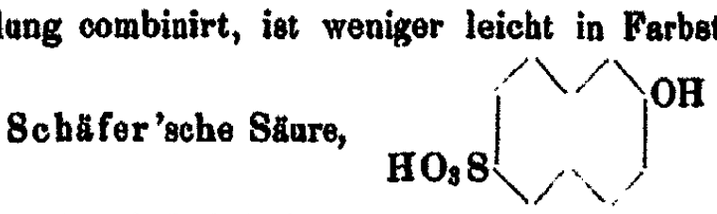


Die Naphtylaminsulfosäure 1.5 von Witt wurde diazotirt und die Diazoverbindung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt; die hierbei resultirende Naphtolsulfosäure (sie unterscheidet sich von der Säure 1.4 dadurch, dass ihr Nitrosoderivat mit Kochsalz nicht fällt) wurde mit Diazobenzolchlorid combinirt und der Farbstoff reducirt. Die so dargestellte Amidonaphtolsulfosäure gab in den zwei ersten Oxydationsversuchen verschiedene Farbstoffe, einen violett-schwarzen und einen braunen. Das kann daher rühren, dass sich bei der Com-

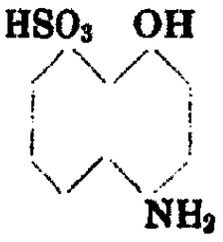
[1]) Diese Berichte XXIV, Ref. 682 und D. R.-P. 56563 vom 21. Januar 1890.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3476.

bination mit Diazobenzol eine Mischung von Ortho- und Paraderivat bildet, deren Mengenverhältnisse je nach der Operationsweise variirt; nach Friedländer[1]) bildet sich vorwiegend das Orthoderivat. Wenn man in Betracht zieht einerseits, dass man mit α-Naphtol häufig Mischungen von Ortho- und Paraderivaten bekommt (z. B. bei den Nitrosonaphtolen), andererseits, dass die Azogruppe offenbar schwieriger in die Peristellung zur Sulfogruppe,  , eintritt, als

in eine andere (Croceïnsäure,  z. B., welche sich in Peristellung combinirt, ist weniger leicht in Farbstoffe überzuführen als die Schäfer'sche Säure,  , in welcher die Stellungen 1 und 8 frei sind), kann man wohl annehmen, dass sich bei der Combination mit Naphtolsulfosäure 1.5 Farbstoffe mit verschiedener Stellung der Azogruppe neben einander bilden. Wir haben daher bei einem dritten Versuch den Farbstoff bei seiner Reinigung nach Löslichkeit und verschiedener Nüance fractionirt. Der am leichtesten lösliche Theil, dessen Nüance am meisten gelb war, gab ein schwerlösliches Reductionsproduct, dessen Lösung in Natriumcarbonat sich anfangs grün färbte und sich genau so verhielt, wie die der Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4, indem sie ebenfalls einen violettschwarzen Farbstoff lieferte. Der am wenigsten lösliche Theil von mehr rother Nuance gab ein schwerlösliches Reductionsproduct, dessen Lösung in Natriumcarbonat sich zu einem werthlosen braunen Farbstoff oxydirt. Die Analogie mit den Amidonaphtolsulfosäuren 1.2.4 und 1.4.2 lässt es daher wahrscheinlich erscheinen, dass der erste Farbstoff ein Derivat einer Amidonaphtolsulfosäure $OH.NH_2.HSO_3$ 1.2.5 und der zweite ein solches einer Amidonaphtolsulfosäure 1.4.5 ist.

5. Amidonaphtolsulfosäure 1.4.8,

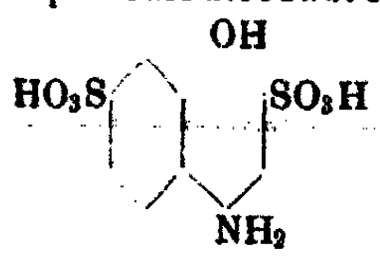


Durch Reduction des Farbstoffes, der sich bei Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Naphtolsulfosäure (peri) bildet, haben wir ein

[1]) Fortschritte der Theerfarbenfabrikation I, 393.

in Wasser und Salzsäure nahezu unlösliches, in Alkalien lösliches Product erhalten. Die Farbe der ammoniakalischen Lösung desselben ist anfangs gelb und wird später braun wie die der Lösung in Natriumcarbonat; die Lösung in Natriumacetat färbt sich an der Luft erst rothbraun, dann violet. Das auf die gewöhnliche Weise dargestellte Oxydationsproduct ist leicht löslich, fällt mit Kochsalz nur in sehr geringer Menge und mit Salzsäure gar nicht; es fixirt sich vollständig auf Wolle und giebt hierbei eine werthlose Braunfärbung.

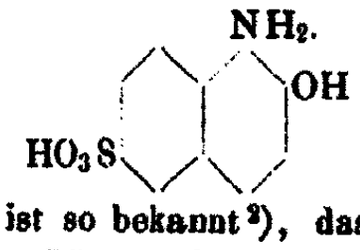
6. Amidonaphtoldisulfosäure 1.4.2.7,



Dieselbe wurde in gewöhnlicher Weise aus der α-Naphtylamindisulfosäure von Kalle[1]) dargestellt. Sie scheidet sich rasch in weissen Krystallen ab, ist wenig löslich in Wasser, dagegen in der Hitze löslich in concentrirter Salzsäure, aus der sie sich beim Erkalten wieder in weissen Nadeln abscheidet. Sie ist ferner löslich in Alkalien, ihre Lösung in Natriumcarbonat nimmt an der Luft eine grüne Färbung an, die bei Zusatz von Säuren in roth übergeht, ihre Lösung in Natriumacetat färbt sich an der Oberfläche braun mit violettem Reflex. Bei Oxydation in Gegenwart von Natriumcarbonat liefert sie einen Farbstoff, der zum grössten Theil mit Kochsalz fällt. Dieser fixirt sich gut in saurem Bade auf Wolle mit ziemlich lebhafter rothvioletter Nuance; er fixirt sich ausserdem unvollständig auf Baumwolle mit Hülfe metallischer Beizen und giebt darauf graugrüne Nuancen, wie man sie bei einigen Derivaten des β-Naphtols wiederfindet. Das Filtrat enthält in geringer Quantität ein leichtlösliches Gelbbraun.

Derivate des β-Naphtols.

7. Amidonaphtolsulfosäure 2.1.6 (Eikonogen),



Diese Verbindung ist so bekannt[2]), dass es unnöthig erscheint, sie zu beschreiben. Ihre Lösung färbt sich in Gegenwart von Na-

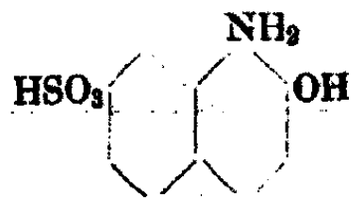
[1]) D. P.-A. 8883 vom 21. Juli 1891.

[2]) Griess, diese Berichte XIV, 2042; Meldola, Journ. chem. Soc. 1881, 1, 47; O. N. Witt, diese Berichte XXI, 3468.

triumacetat rothbraun. Ihre Lösung in Natriumcarbonat färbt sich an der Luft erst gelbbraun, dann olivengrün. Zusatz von Kochsalz bewirkt einen voluminösen Niederschlag, dessen grün gefärbte wässrige Lösung beim Ansäuern roth wird. Dieser Farbstoff fixirt sich mit schmutzig rothvioletter Nuance auf Wolle und auf Baumwolle in Gegenwart von metallischen Beizen mit grauen bis graugrünen Nuancen.

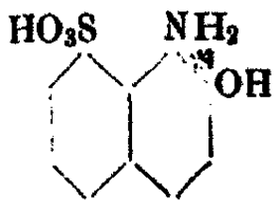
Zu bemerken ist, dass er auf chromirter Wolle mit grünlicher Nuance zieht.

8. Amidonaphtolsulfosäure 2.1.7,



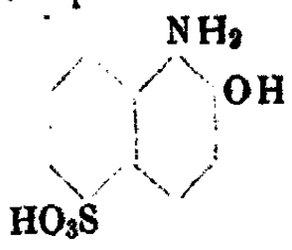
Diese schon von Witt (loc. cit.) beschriebene Verbindung leitet sich von der Casella'schen β-Naphtol-δ-sulfonsäure[1]) ab; ihre Lösung in Natriumacetat färbt sich braun. Sie giebt durch Oxydation einen Farbstoff, der viele Aehnlichkeit mit dem vorhergehenden und folgenden zeigt; er zieht jedoch besser als der folgende auf Baumwolle mit metallischen Beizen.

9. Amidonaphtolsulfosäure 2.1.8,



Diese Amidonaphtolsulfosäure, welche durch Reduction von Croceïnorange gewonnen wird (Witt loc. cit.), giebt bei der Oxydation einen Farbstoff, der auf Wolle und gebeizter Baumwolle dieselbe Nuance wie die beiden vorhergehenden giebt und dieselben Eigenschaften wie diese besitzt.

10. Amidonaphtolsulfosäure 2.1.5,

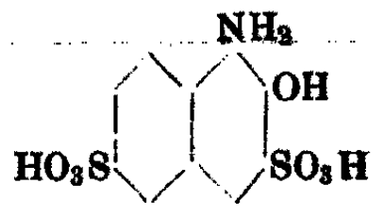


Diese Säure, zu deren Darstellung man von γ-Naphtylaminsulfosäure ausgeht (Witt loc. cit.), scheidet sich sofort während der Reduction in Form eines krystallinischen, noch schwach gefärbten Nieder-

[1]) D. R.-P. 45221 vom 21. Juli 1888.

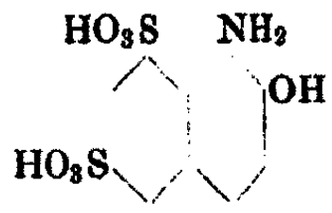
schlage ab; man bekommt das Reactionsproduct nahezu weiss durch Auflösen in einer Mischung von Natriumcarbonat und Natriumsulfit und Ausfällen mit Salzsäure. Die Lösung dieser Amidonaphtolsulfosäure in Natriumcarbonat hat eine gelbe Farbe, welche allmählich durch Einwirkung der Luft in Braun übergeht; der sich bildende Farbstoff ist leicht löslich, man kann ihn weder mit Kochsalz noch mit Säuren fällen. Er fixirt sich auf Wolle mit gelbbrauner Farbe und auf gebeizter Baumwolle gar nicht. Dieses Derivat ist demnach in seinem Verhalten total verschieden von den vorhergehenden Farbstoffen.

11. Amidonaphtoldisulfosäure 2.1.3.6,



Die Lösung dieser durch Reduction von Ponceau (2 G) erhaltenen (Witt, loc. cit.) Säure in Natriumcarbonat bräunt sich nach kurzer Zeit, ohne sich jedoch sehr dunkel zu färben, sie lässt sich weder mit Kochsalz noch mit Säuren fällen und liefert keinen Farbstoff.

12. Amidonaphtoldisulfosäure 2.1.6.8,



Dieselbe wurde durch Reduction von Orange G dargestellt (Witt loc. cit.) Erhitzt man ihre Lösung in Natriumcarbonat auf dem Wasserbad unter Luftzutritt, so färbt sie sich braun; Salzsäure fällt aus ihr röthliche Flocken, welche sich in Wasser mit rother, in Alkalien mit grüner Farbe lösen. Der Farbstoff, der sich übrigens nur in geringer Menge bildet und der vielleicht von einer Verunreinigung (z. B. Monosulfosäure) herrühren könnte, besitzt dieselben Eigenschaften wie derjenige, welcher sich von der Amidonaphtolsulfosäure 2.1.8 ableitet. Das Filtrat ist gelbbraun gefärbt.

Fassen wir die Resultate unserer Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich, dass von den Derivaten des α-Naphtols, welche uns zu Gebote standen, nur diejenigen, welche die Amidogruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthalten, fähig sind, violettschwarze Farbstoffe zu geben ähnlich dem, um welchen es sich in unserer Patentanmeldung handelt. — Die Amido-α-naphtolsulfosäuren, welche die Amidogruppe in Parastellung zur Hydroxylgruppe ent-

halten, liefern im Allgemeinen in grösserer oder geringerer Menge braune Farbstoffe, die meistens auf Wolle schlecht ziehen[1]).

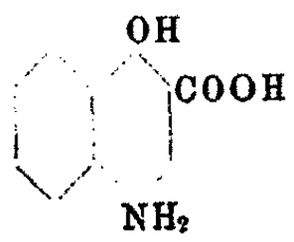
Was die Derivate des β-Naphtols betrifft, so haben die von uns untersuchten, welche sämmtlich die Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Amidogruppe enthalten, alle richtige Farbstoffe gegeben, die auf Wolle in saurem Bade mit rothbrauner Nuance und auf Baumwolle unter Anwendung von metallischen Beizen mit grauer bis graugrüner Nuance gut ziehen. Die Amidonaphtolsulfosäure $2.1.5.OH.NH_2.HSO_3$, deren Oxydationsproduct eine gelbbraune Nuance giebt und sich auf metallischen Beizen nicht fixirt, sowie die den Säuren R. und G. entsprechenden Disulfoderivate bilden Ausnahmen dieser Regel.

Es wäre interessant, die Farbstoffe des β-Naphtols in Hinsicht ihrer Constitution ebenso zu untersuchen wie die, welche sich von den Amidonaphtolsulfosäuren 1.2.4 und 1.2.5 ableiten. Da wir aber nicht die Absicht haben, uns mit diesem Theil der Frage zu beschäftigen, hoffen wir, dass diese Zeilen einen oder den anderen unserer Collegen veranlassen, sich damit zu befassen.

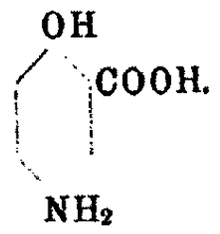
Wir möchten diese Mittheilung nicht abschliessen, ohne den Fabriken unsern Dank auszusprechen, welche mit ihrer bekannten Freigebigkeit uns die nöthigen authentischen Ausgangsmaterialien zur

---

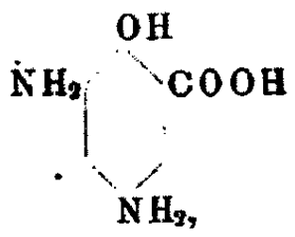
[1]) Wir haben diese Tendenz der Paraderivate, braune Farbstoffe zu geben, auch bei einigen anderen Verbindungen gefunden, wie bei der Amidooxynaphtoësäure,



und Monoamidosalicylsäure



Die Diamidosalicylsäure,



welche eine Amidogruppe in Orthostellung und die andere in Parastellung bezüglich der Hydroxylgruppe enthält, liefert bei der Oxydation ein Braunviolet. Die P. Seidel'sche Amido-α-naphtolsulfosäure (P. Seidel, diese Berichte XXV, 423), welche wahrscheinlich die Constitution $OH.NH_2 \cdot HSO_3$ 1.4.2 oder 3 besitzt, liefert auch bei der Oxydation in Gegenwart von Soda werthlose braungelbe Farbstoffe.

Verfügung gestellt haben: der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, L. Casella & Co., Kalle & Co., Kern & Sandoz, Landshoff & Meyer, Meister, Lucius & Brüning und Tillmanns, E. ter Meer & Co.

Genf, 7. April 1892.

200. E. Ludwig: Einwirkung von Schwefelsäure auf Methyläthylacroleïn.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Gymnasiums Pitesci.]

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Anschlusse an meine Untersuchung »Einwirkung von schwefliger Säure auf Methyläthylacroleïn«[1]) habe ich nun die Einwirkung der Schwefelsäure zum Gegenstande meiner Versuche gemacht.

Wie vorauszusehen war, ist die Einwirkung der Schwefelsäure wegen der symmetrischen Constitution ganz verschieden von der oben erwähnten.

Methyläthylacroleïn in Wasser suspendirt und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird vollständig verharzt, ohne wasserlösliche Producte zu geben.

Wird dagegen unter Eiskühlung Methyläthylacroleïn bei Gegenwart von Alkohol und Schwefelsäure zusammengebracht, so erhält man nebst etwas harzigen Producten auch erhebliche Mengen einer Hexenylschwefelsäure.

Ich glaube berechtigt zu sein, anzunehmen, dass der Hexenylschwefelsäure die Bildung eines Acetals vorausgeht, weil die Reaction nur bei Gegenwart von Alkohol zu Stande kommt.

Nach verschiedenen Versuchen wurde folgendes Verfahren am vortheilhaftesten befunden:

Einem Gemenge von 20 g Alkohol und 30 g Schwefelsäure wurden unter Eiskühlung 5 g Methyläthylacroleïn tropfenweise zugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkel und schied auf Wasserzusatz eine erhebliche Menge eines röthlichbraunen Harzes aus. Die vom Harze befreite Lösung, mit Calciumcarbonat versetzt, vom gebildeten schwefelsauren und vom überschüssigen kohlensauren Kalk abfiltrirt, am Wasserbade eingedampft, schied 16 g eines sehr leicht löslichen Kalksalzes aus, welches über Schwefelsäure im Vacuum gut krystallisirte.

[1]) Monatsh. für Chemie IX, 658.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde durch Umkrystallisiren und wiederholtes Lösen in Alkohol vom beigemengten schwefelsaurem Kalk befreit und im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.243 g Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht gaben 0.1152 g schwefelsauren Kalk.

0.1152 g gaben 0.092 g schwefelsauren Kalk.

0.1947 g gaben nach Pearson 0.381 Baryumsulfat.

Ber. für $(C_6H_{11}O_{12}S_3)_2Ca_3$		Gefunden	
Ca	13.92	13.94	13.90 pCt.
S	22.27	22.33	— »

Das Baryumsalz, durch Einwirkung von Aetzbaryt auf das wässrige Reactionsproduct von Methyläthylacroleïn, Schwefelsäure und Alkohol dargestellt, ist ebenfalls sehr leicht löslich und krystallinisch zu erhalten.

0.6758 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.4084 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_6H_{11}O_{12}S_3)_2Ba_3$		Gefunden
Ba	35.64	35.53 pCt.

Die Constitution dieser Salze dürfte wahrscheinlich einer Säure folgender Structurformel entsprechen:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . \underset{\displaystyle CH[OSO_3H]_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}(CH_3)OSO_3H$$

Um dieselbe näher kennen zu lernen, habe ich Versuche angestellt, das Verhalten gegen ätzende Alkalien zu beobachten. Ich habe nun ermittelt, dass weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° durch Aetzkali Schwefelsäure abgespalten werden kann, wohl aber bei höherer Temperatur und zwar wird durch trockene Destillation mit Aetzkalk unter geringer Verkohlung eine alkoholische Flüssigkeit abgeschieden und zugleich schwefelsaurer Kalk gebildet.

Die weitere Untersuchung dieser Flüssigkeit sowie des erhaltenen Harzes, wegen Mangel an Material unterbrochen, habe ich bereits begonnen und werde nächstens Näheres darüber mittheilen.

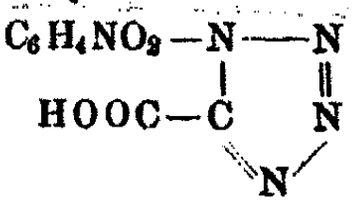
Pitesci, im April 1892.

201. J. A. Bladin: Ueber das Tetrazol.

(Eingegangen am 13. April.)

Weil das Triazol, wie ich[1]) unlängst gezeigt habe, durch Oxydation der Amidophenyltriazolcarbonsäure durch Permanganat in alkalischer Lösung und nachheriges Austreiben der Kohlensäure aus der so gebildeten Triazolcarbonsäure mit guter Ausbeute dargestellt werden kann, so habe ich versucht, auch das Tetrazol auf demselben Wege darzustellen. In der That kann diese Verbindung so leicht erhalten werden.

Nitrophenyltetrazolcarbonsäure,



10 g Phenyltetrazolcarbonsäure[2]) wurden so lange mit 100 g rauchender Salpetersäure gekocht, als nitröse Dämpfe weggingen, und die Lösung dann in Schneewasser gegossen. Dabei schied sich die Nitrosäure als ein weisser, voluminöser, amorpher Niederschlag aus, der beim Trocknen bei 100° C. krystallinisch wurde. Ausbeute 10 g. Zur Reinigung kann die Säure aus Eisessig, worin sie ziemlich löslich ist, umkrystallisirt werden. Daraus krystallisirt dieselbe bald in farblosen, blätterigen Krystallen, bald in farblosen Nadeln. Jene verwittern an der Luft und enthalten 1 Mol. Essigsäure, diese dagegen, die nicht verwittern, 1 Mol. Wasser, das bei 100° C. entweicht. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	40.9	41.5 pCt.
H_5	5	2.1	2.5 »
N_5	70	29.8	30.0 »
O_4	64	27.2	— »
	235	100.0	

Die Essigsäurebestimmung gab:

	Berechnet für $C_6H_4NO_2.CN_4.CO_2H + CH_3.CO_2H$	Gefunden
CH_3CO_2H	20.3	20.2 pCt.

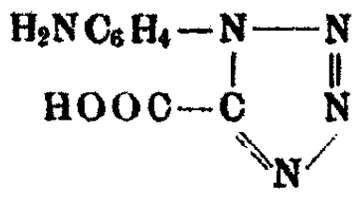
Eine Wasserbestimmung gab:

	Berechnet für $C_6H_4NO_2.CN_4.CO_2H + H_2O$	Gefunden
H_2O	7.1	7.2 pCt.

[1]) Diese Berichte XXV, 741.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2908.

Sowohl die Blätter als auch die Nadeln schmelzen unter starker Gasentwicklung bei 175° C. zu einem gelben Oel. Entzündet verpufft die Verbindung.

Amidophenyltetrazolcarbonsäure,

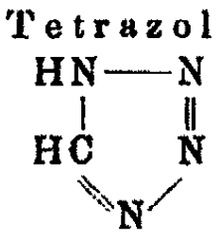


10 g der Nitrophenyltetrazolcarbonsäure wurden portionenweise in eine warme Lösung von 40 g Zinnchlorür in 60 g rauchender Salzsäure eingetragen. Eine heftige Reaction tritt dabei ein. Die Lösung wurde dann mit Wasser versetzt, wobei sich die Amidosäure allmählich als ein rein weisses Krystallpulver ausschied. Ausbeute 7 g. Der Körper kann durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Schwefelsäure gereinigt werden. So erhalten, verliert derselbe nichts bei 110° C.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	46.8	— pCt.
H_7	7	3.4	— »
N_5	70	34.2	34.2 »
O_2	32	15.6	— »
	205	100.0	

Die Verbindung schmilzt unter völliger Zersetzung bei 196° C.

Tetrazol,



7 g Amidophenyltetrazolcarbonsäure wurde in 56 g 50 procentiger Natronlauge unter Erwärmen aufgelöst; bei gewöhnlicher Temperatur löst sich die Amidosäure nicht in starker Natronlauge, weil das in langen Nadeln krystallisirende Natriumsalz darin ziemlich schwer löslich ist. Die warme Lösung wurde dann mit concentrirter warmer Kaliumpermanganatlösung (ca. 35—40 g Permanganat) portionsweise versetzt. Die Permanganatlösung wurde sogleich entfärbt.

Als die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wurde (nach zweistündigem Stehenlassen), wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört und das Mangansuperoxyd abfiltrirt und ausgewaschen. Das gelbe Filtrat wurde dann concentrirt; beim Erkalten schied sich ein gelber Körper in geringer Menge aus, welcher abfiltrirt wurde. (In dem abfiltrirten Mangansuperoxyd befindet sich eine nicht unerhebliche Menge dieses Körpers, der beim Auflösen des Mangansuperoxydes in schwefliger Säure als schwach gelbe Flocken zurückbleibt). Das

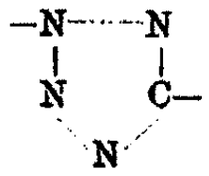
Filtrat wurde darauf durch Salpetersäure angesäuert, fast zum Sieden erwärmt und mit Silbernitratlösung versetzt. Dabei fiel ein fast farbloses Silbersalz aus, das genau ausgewaschen wurde. Nach dem Aufschlämmen in Wasser wurde es mit etwas Salzsäure erwärmt, das gebildete Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockniss abgedunstet. Dabei blieb eine gelbliche krystallinische Masse zurück. Der so erhaltene Körper ist Tetrazol. Die zuerst gebildete Tetrazolcarbonsäure hat beim Erwärmen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung deutlich Kohlensäure verloren und ist in das Tetrazol übergegangen. Zur Reinigung kann der Körper aus Alkohol umkrystallisirt werden.

	Berechnet		Gefunden	
C	12	17.1	17.4	pCt.
H_2	2	2.9	3.5	»
N_4	56	80.0	80.1—79.8	»
	70	100.0		

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Aether, Benzol und Toluol schwer löslich. Sie krystallisirt aus Toluol in glitzernden Blättchen, aus Alkohol in zu Blättchen vereinigten harten Krystallen. Sie sublimirt schon vor dem Schmelzen; beim Trocknen bei 100° C. kann daher kein constantes Gewicht erhalten werden. Schmelzpunkt 155°. Sie röthet blaues Lakmuspapier und giebt mit Metallsalzen Niederschläge. Die Silber- und Kupfersalze verpuffen heftig beim Erhitzen, das Kupfersalz mit schwachem Knalle. Basische Eigenschaften besitzt der Körper nicht [1]).

Upsala, Universitätslaboratorium, April 1892.

[1]) Ich will nicht unerwähnt lassen, dass möglicherweise die von mir dargestellten Tetrazolverbindungen von dem anderen denkbaren Tetrazolkern,



derivirен, und dass somit das oben beschriebene Tetrazol die Formel

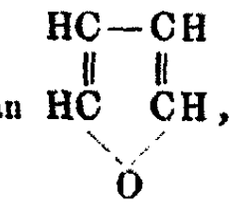
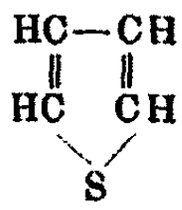
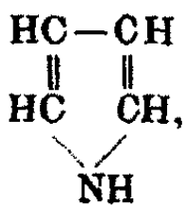


hat. Ich werde auf diesen Gegenstand zurückkommen.

202. A. Pinner: Ueber einige Furfuranverbindungen.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 28. März vom Verfasser.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über die Umwandlung der Nitrile in Imidoäther hatten sich in Bezug mancher Reactionen Verschiedenheiten zwischen den Verbindungen der aromatischen und denen der aliphatischen Reihe gezeigt. So scheiden sich die salzsauren Imidoäther der aromatischen Reihe weit leichter in krystallisirtem Zustande aus; die aus den Imidoäthern durch Ammoniak erhältlichen Amidine sind zwar sehr unbeständig, können aber doch in freiem Zustande isolirt werden; diese Amidine liefern mit Chlorkohlenoxyd sehr leicht Verbindungen einer besonderen Körperklasse, die Oxykyanidine (vergl. diese Berichte XXIII, 2919), mit Essigsäureanhydrid die Imidine etc.

Es war nun von Interesse, auch Vertreter derjenigen Körperklassen, welche in ihren Eigenschaften zwischen den aromatischen und den aliphatischen Verbindungen stehen, in Bezug auf das Verhalten ihrer Imidoäther und Amidine zu studiren. Von diesen Körperklassen, dem Furfuran  , dem Thiophen  und dem Pyrrol  , ist es nur das Furfuran, von welchem mit Leichtigkeit ein Cyanid, das Brenzschleimsäurenitril, $C_4H_3O.CN$, oder, wie es besser bezeichnet wird, das Furylcyanid, in grösserer Menge bereitet werden kann[1]). Das Furylcyanid ist bereits von Wallach[2]) aus Brenzschleimsäureamid mittels Phosphorpentachlorid und unabhängig von ihm von Ciamician und Dennstedt[3]) aus Brenz-

[1]) Bei den Derivaten des Furfurans herrscht in Bezug auf die Nomenclatur noch mehr Verwirrung, als bei den übrigen Körperreihen. Bald wird das Radical C_4H_3O als »Furfur« bezeichnet, z. B. Furfuracrylsäure $C_4H_3O.CH=CH.CO_2H$ etc., bald das Radical $C_4H_3O.C-$, z. B. Furfuralkohol, $C_4H_3O.CH_2OH$. Um bei den verschiedenen, auf den folgenden Seiten zu beschreibenden Verbindungen, welche sich theils von dem Radical C_4H_3O, theils dem Radical $C_4H_3O.C$ ableiten, eine Unterscheidung in der Bezeichnung zu ermöglichen, will ich das Radical C_4H_3O als »Furyl«, das Radical $C_4H_3O.C$ als »Furfur« bezeichnen.

[2]) Wallach, diese Berichte XIV, 751.

[3]) Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XIV, 1058.

schleimsäureamid mittels Phosphorsäureanhydrid bereitet worden. Es schien mir jedoch die Darstellung aus Furfurol durch Ueberführen dieses Aldehyds in das Furfuraldoxim und Umwandlung des Oxims in das Nitril bequemer, obwohl diese Methode der Bereitung des Nitrils noch nicht angewendet worden zu sein scheint. Thatsächlich lässt sich das Nitril auf diesem Wege mit grosser Leichtigkeit in jeder beliebigen Menge darstellen.

Furfurol wird mit freiem Hydroxylamin in nicht zu verdünnter wässriger Lösung unter gutem Umschütteln versetzt, wobei das unter Erwärmung sofort entstehende und ölig sich abscheidende Furfuraldoxim in kurzer Zeit erstarrt[1]). Man lässt es zweckmässig über Nacht stehen, säuert die Krystallmasse an, trocknet sie, erwärmt sie mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid vorsichtig am Rückflusskühler zum Kochen und hält sie etwa 1 Stunde lang im Kochen. Dann verdünnt man mit Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt das entstandene Nitril mit Aether aus. Die getrocknete ätherische Lösung giebt bei der Destillation sofort völlig constant bei 145 bis 146° siedendes Furylcyanid, dessen Eigenschaften von Wallach angegeben worden sind. Wird das Nitril mit der äquivalenten Menge absoluten Alkohols versetzt und Salzsäuregas hineingeleitet, so erstarrt die Masse innerhalb 24 Stunden zu salzsaurem Furfurimidoäther, $C_4H_3O.C(NH).OC_2H_5.HCl$.

In dieser Beziehung gleicht das Furylcyanid vollständig dem Phenylcyanid, dessen Geruch es auch in hohem Maasse besitzt.

Der salzsaure Furfurimidoäther, $C_4H_3O.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}HCl$,

bildet farblose, körnige, stark glänzende Krystalle, welche in Wasser unter Zersetzung in Salmiak und Brenzschleimsäureäther sich lösen. Auch in Alkohol ist das Salz löslich, nicht in Aether. Beim Erwärmen schmilzt es bei 106°, zersetzt sich hierbei in Chloräthyl und Brenzschleimsäureamid, wird wieder fest, um nun erst bei 141°, dem Schmelzpunkt des Brenzschleimsäureamids, wieder zu schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_2.HCl$
N	8.55	8.0 pCt.
Cl	20.22	20.22 »

Durch Eintragen des Salzes in eine 33procentige Kaliumcarbonatlösung wurde der Imidoäther in freiem Zustande dargestellt. Das sich abscheidende Oel wurde mit etwas Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether verjagt.

---

[1]) Vergl. Odernheimer, diese Berichte XVI, 2938.

Der Furfurimidoäther, $C_4H_3O.C(NH)OC_2H_5$, ist ein ohne Zersetzung bei 180—181° siedendes Oel von schwachem, eigenthümlichen Geruch, nicht in Wasser, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_2$
N	10.04	10.07 pCt.

Aus dem salzsauren Imidoäther wurde durch alkoholisches Ammoniak das salzsaure Furfuramidin, $C_4H_3O.C(NH)NH_2.HCl$, bereitet. Dasselbe hinterbleibt nach Verjagung des Alkohols (schliesslich durch Verdunstenlassen) in grossen, durchsichtigen, glänzenden, stark lichtbrechenden Prismen, welche 1 Mol. Wasser enthalten, schon bei 72° schmelzen, dann allmählich Wasser verlieren und nach dem Abkühlen nur sehr langsam und unter allmählicher Wasseranziehung wieder erstarren. Das Salz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.95	10.94 pCt.

Ferner:

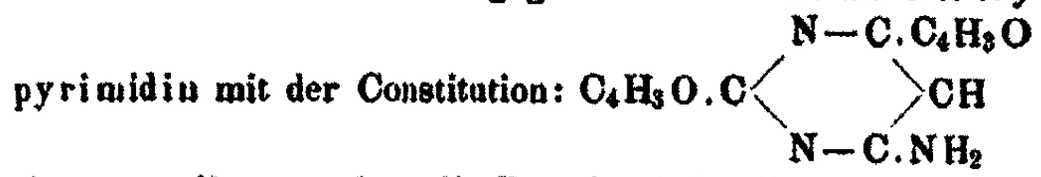
	Gefunden		Ber. für $C_5H_6N_2O \cdot HCl$
Cl	21.18	—	21.57 pCt.
N	16.73	16.76	17.02 »

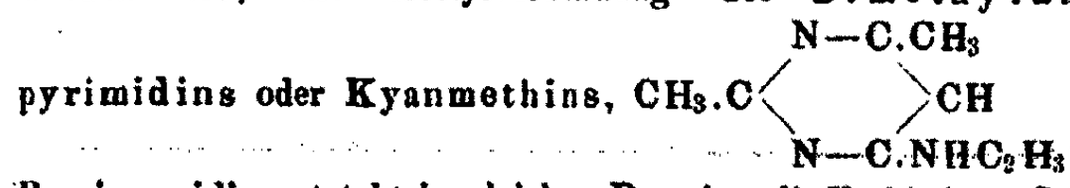
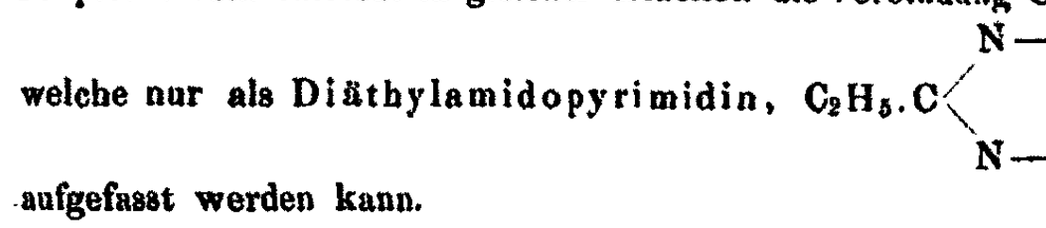
Ein Versuch, aus dem salzsauren Salz das freie Amidin darzustellen, führte nicht zum Ziel. Es wurde lediglich Brenzschleimsäureamid erhalten.

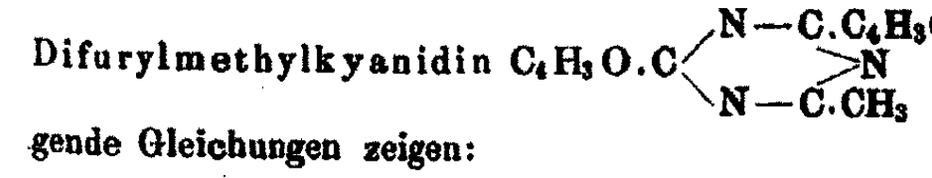
Erhitzt man salzsaures Furfuramidin, dem man, um es in das Acetat überzuführen, die äquivalente Menge trockenen essigsauren Natriums zugesetzt hat, mit Essigsäureanhydrid 10—15 Minuten zum Kochen, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und macht mit Kalilauge alkalisch, so erhält man einen sehr voluminösen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden, bei 138° schmelzenden Nadeln krystallisirt und wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Essigsäure sich löst. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_9N_3O_2$ gefunden worden, er ist demnach nach der Gleichung:

$$2\,C_4H_3O.C\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix} + C_4H_6O_3 = C_{12}H_9N_3O_2 + C_2H_3ONH_2 + 2H_2O$$

	Ber. für $C_{12}H_9N_3O_2$	Gefunden		
C	63.44	63.82	—	pCt.
H	3.86	4.30	—	»
N	18.50	18.39	18.38	»

entstanden. Diese Verbindung glaubte ich zuerst als Difurylamidopyrimidin mit der Constitution:  anspre-

chen zu sollen, so dass die Reaction beim Furfuramidin so verlaufen wäre, wie beim Acetamidin und zum Theil beim Propionamidin. Denn bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamidin entsteht, wie mit Sicherheit früher nachgewiesen worden ist, die Acetylverbindung des Dimethylamidopyrimidins oder Kyanmethins,  , aus Propionamidin entsteht in gleicher Reaction die Verbindung $C_8H_{13}N_3$, welche nur als Diäthylamidopyrimidin,  , aufgefasst werden kann.

Allein die Verbindung $C_{12}H_9N_3O_2$, unterscheidet sich von den erwähnten Amidopyrimidinen dadurch, dass sie nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt. In concentrirten Säuren ist sie löslich, wird aber durch Wasser aus saurer Lösung wieder abgeschieden. Setzt man Platinchlorid zur concentrirten stark sauren Lösung, so scheidet sich langsam ein gelbes Salz in kleinen, zu Warzen vereinigten Prismen aus, das aber beim Auswaschen mit Wasser farblos wird. Das ausgewaschene Salz schmilzt wieder b 138° und ist die unveränderte Substanz. Es ist deshalb, da alle bekannten Amidopyrimidine starke Basen sind, wenig wahrscheinlich, dass die Verbindung $C_{12}H_9N_3O_2$ die gleiche Constitution besitzt. Vielmehr gleicht sie in Bezug auf alle ihre Eigenschaften den gemischten Tricyaniden oder Kyanidinen, von denen Krafft und v. Hansen, Krafft und König eine Anzahl durch Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrile bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt und in diesen Berichten (XXII, 803, XXIII, 2384) beschrieben haben. Es würde das Essigsäureanhydrid auf das Amidin in der Weise einwirken, dass zunächst aus zwei Molekülen Amidin ein Molekül Ammoniak abgespalten wird, während der so resultirende Körper mit dem Essigsäuremolekül unter Wasserabspaltung das Difurylmethylkyanidin  bildet, wie folgende Gleichungen zeigen:

1) $2C_4H_3O.C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases} + (C_2H_3O)_2O = C_4H_3O.C\begin{cases}N-C.C_4H_3O\\NH_2\end{cases}$ (N bridge to $CO.CH_3$)

$+ C_2H_3ONH_2 + H_2O.$

2) $C_4H_3O.C\begin{cases}N-C.C_4H_3O\\NH_2\end{cases}N\ CO.CH_3 = C_4H_3O.C\begin{cases}N-C.C_4H_3O\\N=C.CH_3\end{cases}N + H_2O.$

Einen jeden Zweifel ausschliessende Entscheidung habe ich bis *jetzt noch nicht zu erbringen* vermocht. Mehrere nach dieser Richtung hin angestellte Versuche, wie z. B. die Benzoylirung der Verbindung, Oxydation mittels Chromsäure in essigsaurer, oder mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, haben negatives Resultat geliefert. Weitere Versuche sind im Gange.

Mit Acetessigäther und ähnlichen β-Ketonsäureäthern reagirt das Amidin sehr leicht unter Erzeugung der entsprechenden Oxypyrimidine.

Lässt man salzsaures Furfuramidin mit der äquivalenten Menge Natronlauge und einem kleinen Ueberschuss Acetessigäther zusammenstehen, so scheiden sich aus der klaren Lösung schon in wenigen Stunden Krystalle aus, und über Nacht ist die Masse in einen dicken Brei verwandelt. Man lässt zweckmässig noch einige Tage stehen, säuert die Masse mit verdünnter Essigsäure schwach an, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. So erhält man das

Furylmethyloxypyrimidin, $C_4H_3O.C\begin{cases}N-C.CH_3\\N-C.OH\end{cases}CH,$

in langen, seidenglänzenden, in Alkohol schwer löslichen Nadeln, welche bei 225° schmelzen und in Alkalien und starken Mineralsäuren leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_8N_2O_2$
N	15.95	15.91 pCt.

Wird statt des Acetessigäthers Methylacetessigäther genommen, so erfolgt die Krystallausscheidung etwas langsamer, ist aber im Uebrigen dem Vorhergehenden gleich. Man erhält so

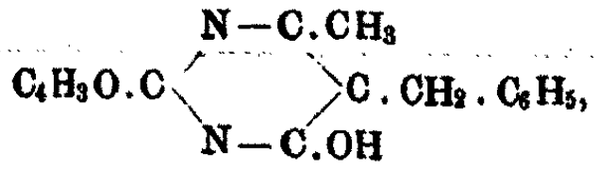
Furyldimethyloxypyrimidin, $C_4H_3O.C\begin{cases}N-C.CH_3\\N-C.OH\end{cases}C.CH_3,$

welches in Alkohol noch schwerer löslich ist, als die Monomethylverbindung und daraus in kleinen, stark glänzenden, bei 231° schmelzenden Nädelchen krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$
N	14.67	14.73 pCt.

Setzt man zu einer mit der äquivalenten Menge Natronlauge vermischten Lösung von salzsaurem Furfuramidin Benzylacetessigäther, so entsteht keine klare Lösung und man muss, um diese zu erhalten, noch etwas Alkohol zufügen. Nach einigen Tagen beginnt auch hier Krystallausscheidung. Man lässt etwa 8 Tage stehen, fügt Wasser und Essigäther bis zur sauren Reaction hinzu, filtrirt und krystallisirt aus heissem Eisessig um. So erhält man das

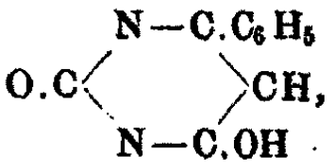
Furylmethylbenzyloxypyrimidin,



in feinen weissen Nadeln, welche bei 238° schmelzen, kaum in Wasser, wenig in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig, leicht in Alkalien und starken Mineralsäuren sich lösen.

	Gefunden	Ber. für. $C_{16}H_{14}N_2O_2$
N	10.49	10.52 pCt.

Lässt man ein mit Alkohol bis zur klaren Flüssigkeit versetztes Gemisch von salzsaurem Furfuramidin, Natronlauge und Benzoylessigäther stehen, so erhält man das

Furylphenyloxypyrimidin, 

welches nach achttägigem Stehen der Masse abfiltrirt und, aus Eisessig umkrystallisirt, feine weisse Nadeln bildet, welche bei 256° schmelzen, sehr wenig in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig sich lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
N	11.57	11.76 pCt.

Interessanter verläuft die Reaction mit Oxalessigäther. Wird salzsaures Furfuramidin in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst, dazu die äquivalente Menge 15procentiger Natronlauge und Oxalessigsäure gefügt, so tritt Erwärmung ein, während die Flüssigkeit klar bleibt. Innerhalb dreier Tage scheidet sich eine Krystallmasse ab, welche man aus Aceton umkrystallisiren kann, während ein erheblicher Theil des Reactionsproducts in der Lösung bleibt und mit Leichtigkeit in der Weise gewonnen werden kann, dass man die Lösung mit der Hälfte ihres Volums 15procentiger Natronlauge versetzt, über Nacht stehen lässt und dann mit Essigsäure ansäuert.

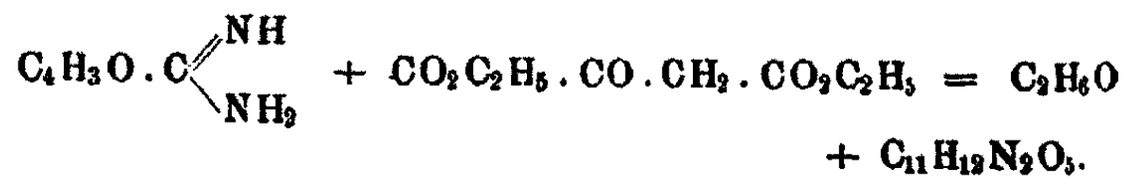
Die vorher erwähnte aus Aceton umzukrystallisirende Substanz bildet schöne, durchsichtige, farblose Prismen, die kaum in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Aceton, schwer in Alkohol sich lösen, bei ca. 180° sich zu schwärzen beginnen, bei 190° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_{11}H_{19}N_2O_5$ besitzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{19}N_2O_5$
C	51.43	52.38 pCt.
H	5.08	4.37 »
N	10.85	11.11 »

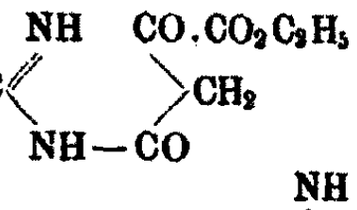
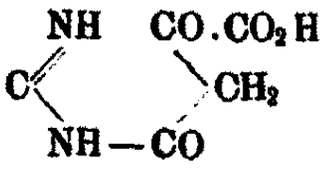
Die zweite, nach Zusatz überschüssiger Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure gewonnene Substanz lässt sich leichter und als einziges Product erhalten, wenn man einige Tage das Gemisch äquivalenter Mengen von Amidinsalz, Natronlauge und Oxalessigäther stehen lässt, dann noch etwa 3 — 4 Mol. Natronlauge zufügt, einige Minuten zum Kochen erhitzt und schliesslich mit Salzsäure oder Essigsäure ansäuert. Man erhält so einen sehr reichlichen und sehr voluminösen Niederschlag, den man am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren kann. Man erhält ihn alsdann in mikroskopischen Prismen, die wenig in Alkohol, in kalter Essigsäure und kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser, am besten in heisser 30 procentiger Essigsäure sich lösen, oberhalb 300° unter völliger Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_9H_8N_2O_5$ besitzen. Bei 135° verliert die Substanz nicht an Gewicht.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2O_5$
C	48.08	48.21 pCt.
H	3.32	3.57 »
N	12.48	12.50 »

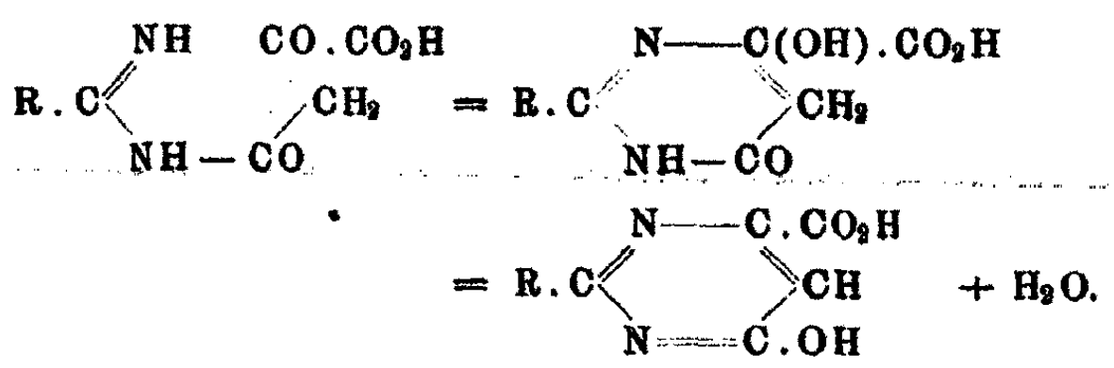
In dieselbe Verbindung geht auch die bei 190° schmelzende, vorher erwähnte Substanz $C_{11}H_{19}N_2O_5$ bei der Behandlung mit Natronlauge über. Man erkennt leicht, dass diese Verbindung $C_{11}H_{19}N_2O_5$ nichts anderes ist als der Aethyläther der Verbindung $C_9H_8N_2O_5$ und in diese durch Verseifung übergeht. Die Bildung des Aethers erfolgt nach der Gleichung:



$$C_4H_3O.C(=NH)(-NH_2) + CO_2C_2H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 = C_2H_6O + C_{11}H_{19}N_2O_5.$$

Der Aether ist nichts anderes als das Aethoxalylacetylfurfuramidin,  , welcher durch Verseifung zunächst in die Säure  übergeht.

Eine dem Aether $C_{11}H_{12}N_2O_5$ genau entsprechende Verbindung ist bei der Einwirkung von Benzamidin auf Oxalessigäther erhalten und in diesen Berichten (XXII, 1629) beschrieben worden. Auch aus dem Tolenylamidin und Oxalessigäther ist eine derartige, weiter unten erwähnte Verbindung gewonnen worden. Die durch Verseifung der Aether entstehenden Säuren liefern aber in den beiden erwähnten Fällen sofort unter Ringschliessung und Wasserabspaltung die Oxypyrimidincarbonsäure:



Ob in unserem Falle nun eine derartige Ringschliessung und Wasserabspaltung nicht eintritt, oder ob thatsächlich die Furyloxypyrimidincarbonsäure entsteht, welche jedoch mit einem Mol. Wasser krystallisirt, dieses Krystallwasser aber ohne Zersetzung nicht abzugeben vermag, lässt sich natürlich nicht entscheiden. Für die erstere Annahme spricht, dass die verschiedenen Oxypyrimidincarbonsäuren, welche neuerdings dargestellt worden sind, zuweilen zwar mit Krystallwasser krystallisiren, dasselbe aber schon weit unter 100° verlieren. Für die zweite Annahme jedoch, dass trotzdem die Verbindung $C_9H_8N_2O_5$ nichts anderes ist als Furyloxypyrimidincarbonsäure, $C_9H_6N_2O_4 + H_2O$, spricht die Fähigkeit derselben, als (zweibasische) Oxypyrimidincarbonsäure Salze zu liefern. Es wurde nämlich von der Säure das Silbersalz dargestellt, indem die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Silbernitrat versetzt und kochend heiss mit verdünnter Essigsäure angesäuert wurde. Es entstand ein weisser, schleimiger, etwas lichtempfindlicher Niederschlag, der heiss ausgewaschen wurde. Derselbe zeigte die Zusammensetzung: $C_9H_4N_2O_4Ag_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4N_2O_4Ag_2$
C	24.71	25.71 pCt.
H	1.34	0.95 »
Ag	51.19	51.43 »
N	7.15	6.67 »

Danach spricht also die grössere Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Verbindung $C_9H_8N_2O_5$ die wasserhaltige Furyloxypyrimidincarbonsäure ist.

Da ich früher Oxalessigäther nur auf Benzamidin und Phenylacetamidin habe einwirken lassen, habe ich, um diese Reaction besser beurtheilen zu können, einige weitere Amidine auf ihr Verhalten zu Oxalessigäther studirt und Tolenylamidin, β-Naphtamidin, Acetamidin und Propionamidin dazu erwählt und überall die Pyrimidincarbonsäuren erhalten.

1. Eine Mischung von gleichen Molekülen salzsaurem Tolenylamidin (in der etwa 5fachen Menge Wasser gelöst), 15procentiger Natronlauge und Oxalessigäther wurde 8 Tage stehen gelassen. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit hatte sich eine reichliche Krystallisation abgeschieden. Dieselbe wurde abfiltrirt und mit Aceton ausgekocht. Darin löste sie sich zum Theil; der ungelöste Theil wurde nochmals mit Alkohol ausgekocht und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Der in Aceton lösliche Theil, welcher in farblosen kurzen Prismen krystallisirt und bei 170° sich schwärzt, bei 190° unter völliger Zersetzung und Aufschäumen schmilzt, besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O_4$, ist also aus dem Amidin und Oxalessigäther durch Abspaltung von Alkohol in analoger Reaction wie die Furylverbindung entstanden. Durch Natronlauge wird sie leicht in Tolyloxypyrimidincarbonsäure übergeführt, sie besitzt demnach die Constitution $CH_3 . C_6H_4 . C\begin{matrix}NH \\ \diagdown\!\diagup \\ NH—CO\end{matrix}\begin{matrix}CO . CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2\end{matrix}$ und ist Aethoxalylacetyltolenylamidin. Sie entspricht ihrer Zusammensetzung und ihrer Constitution nach vollständig dem Aethoxalylacetylbenzamidin.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_4$
C	61.02	60.87 pCt.
H	6.10	5.80 »
N	10.14	10.15 »

Die Reaction verläuft demnach, wie vorauszusehen war, vollkommen wie beim Benzamidin.

Der oben erwähnte, in Wasser, Aceton und Alkohol so gut wie unlösliche Theil des Reactionsproducts lässt sich aus Eisessig bequem umkrystallisiren und bildet eine kleinkörnige, bei 252° unter Zersetzung, d. h. unter Kohlensäureentwickelung schmelzende, schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig lösliche Krystallmasse. Es ist

p-Tolyloxypyrimidincarbonsäure,

$$CH_3 . C_6H_4 . C\begin{matrix}N—C.CO_2H \\ \diagdown\!\diagup \\ N—COH\end{matrix}CH .$$

	Gefunden	Berechnet
N	12.12	12.17 pCt.

2. Salzsaures Naphtamidin wurde in der 5fachen Menge warmen Wassers gelöst und dazu die äquivalente Menge 15procentiger Natronlauge und Oxalessigäther gesetzt. Ueber Nacht hatte sich in der ziemlich dunkel gefärbten Flüssigkeit in kleiner Menge ein zähes Harz abgesetzt. Es wurde darauf noch 1 Mol. Natronlauge hinzugefügt und dadurch das Harz in Lösung gebracht. Nach einigen Tagen schied sich eine Krystallmasse aus, welche nach achttägigem Stehen, nachdem die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert worden war, abfiltrirt und da sie sich sowohl in Alkohol, als auch in Eisessig, in Benzol, in Aceton und in Ligroïn sehr wenig löslich zeigte, aus Pyridin umkrystallisirt wurde. Sie löst sich nämlich in Pyridin bei anhaltendem Kochen langsam aber sehr reichlich auf, beim Erkalten der Lösung scheidet sich jedoch nur ein kleiner Theil ab, während das Filtrat selbst nach Zusatz von Wasser klar bleibt und erst beim Ansäuern mit Salzsäure die Hauptmenge ausfallen lässt. Die direct aus der Pyridinlösung abgeschiedene Substanz riecht stark nach Pyridin, ist aber, wenn sie bei 100° so lange getrocknet wird, bis sie vollkommen geruchlos ist, genau ebenso wie die durch Salzsäure gefällte Substanz nichts anderes als die β-Naphtyloxypyrimidincarbonsäure, $C_{10}H_7.C<\begin{matrix}N-C.CO_2H\\ \\ N-C.OH\end{matrix}>CH$. Gleichwohl muss man annehmen, dass sich ein Pyridinsalz der Säure bildet, welches aber äusserst leicht zersetzlich ist.

Die Säure bildet kleine, bei 167—168° unter Zersetzung schmelzende Prismen.

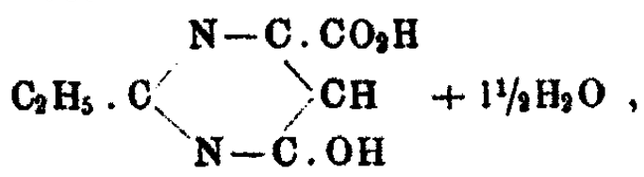
	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$
N	10.55	10.57	10.52 pCt.

3. Lässt man gleiche Moleküle Acetamidin, 15procentige Natronlauge und Oxalessigäther 8 Tage zusammenstehen, so scheidet sich nur eine sehr geringe, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse ab. Säuert man aber die Flüssigkeit mit Essigsäure und Salzsäure an, so scheiden sich langsam weisse kleine Nadeln ab, die schwer in Wasser und Säuren (auch Salzsäure) löslich sind und aus Wasser umkrystallisirt kleine kurze Prismen bilden. Die Substanz zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur. Bis 300° bleibt sie unverändert. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_6H_6N_2O_3 + H_2O$, verliert das Wasser schon unter 100° und ist demnach Methyloxypyrimidincarbonsäure, $CH_3.C<\begin{matrix}N-C.CO_2H\\ \\ N-C.OH\end{matrix}>CH$.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6N_2O_3 + H_2O$
H_2O	8.9	10.5 pCt.
N	17.8	18.2 »

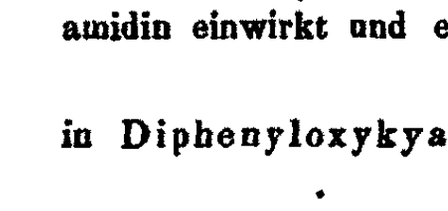
4. Lässt man salzsaures Propionamidin mit Natronlauge und Oxalessigäther zusammenstehen, so scheidet sich allmählich eine verhältnissmässig kleine Menge einer leicht löslichen Verbindung, wahrscheinlich eines Natronsalzes, aus. Beim Ansäuern der längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestandenen Flüssigkeit scheidet sich nichts ab, weil die gebildete Carbonsäure in Wasser leicht löslich ist. Es wurden deshalb nach etwa 8tägigem Stehen noch 2 Moleküle Natronlauge zugefügt, wiederum mehrere Tage stehen gelassen, dann mit Salzsäure angesäuert und verdampft. Der trockene Rückstand wurde wiederholt mit Aceton und absolutem Alkohol ausgekocht. Dabei löste sich eine beim Erkalten des Auszugs in kleinen Wärzchen auskrystallisirende Substanz, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie erwies sich als die gesuchte Aethyloxypyrimidincarbonsäure.

Die Aethyloxypyrimidincarbonsäure,



krystallisirt in feinen, seidenglänzenden, radial gruppirten Nadeln, die leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol und Aceton löslich sind, bei 216° unter Zersetzung schmelzen und $1\frac{1}{2}H_2O$ Krystallwasser enthalten, welches sie schon unter 100° verlieren.

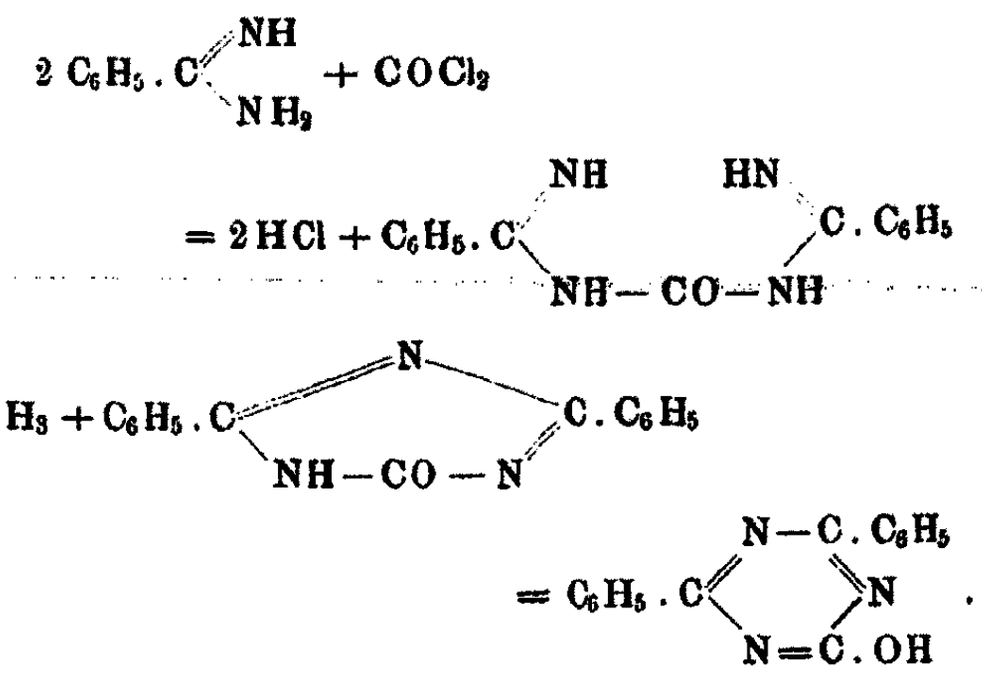
	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	14.12	13.85 pCt.
C	49.84	50.00 »
H	4.99	4.76 »
N	16.67	16.67 »

In Bezug auf eine andere Reaction verhält sich dagegen das Furylradical genau wie Phenyl. Es ist früher [1]) mitgetheilt worden, dass der Acetylmalonsäureäther in eigenthümlicher Weise auf Benzamidin einwirkt und eine Verbindung erzeugt, welche beim Erhitzen in Diphenyloxykyanidin,  übergeht.

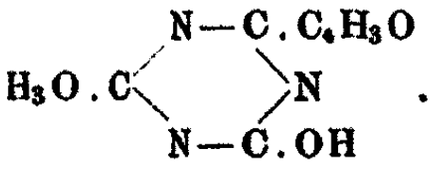
Die Richtigkeit der Interpretation dieser $C_{15}H_{11}N_3O$ zusammengesetzten Verbindung wurde dadurch erwiesen, dass dieselbe auch aus

[1]) Diese Berichte XXIII, 161.

Kohlenoxychlorid und Benzamidin dargestellt [1]) wurde. Das Kohlenoxychlorid wirkt in der Weise auf Benzamidin ein, dass zunächst unter Vereinigung zweier Amidinmoleküle mit einem Molekül $COCl_2$ unter Abspaltung von 2 HCl sich ein Benzamidinharnstoff bildet, welcher aber sehr leicht Ammoniak abspaltet und in Diphenyloxykyanidin übergeht:



Aus aliphatischen Amidinen konnten derlei Oxykyanidine nicht gewonnen werden. Um aber zu erfahren, ob diese Reaction überhaupt noch anderweitig sich vollzieht, wurde *p*-Tolenylamidin, *β*-Naphtamidin und Furfuramidin der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd unterworfen. Hierbei stellte sich heraus, dass das *p*-Tolenylamidin, wie erwartet werden durfte, ebenfalls das Ditolyloxykyanidin lieferte, das Naphtamidin als Hauptproduct Dinaphtamidinharnstoff, welcher auch beim Erhitzen kein Ammoniak abspaltete, das Furfuramidin endlich ausschliesslich Difuryloxykyanidin lieferte, so dass die Furfurangruppe in dieser Beziehung vollständig wie Benzol reagirt.

Difuryloxykyanidin,  . Zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Furfuramidin setzt man 4 Moleküle einer 15procentigen Natronlauge und dann in kleinen Antheilen und unter gutem Umschütteln so lange eine 20procentige Lösung von Kohlenoxychlorid in Toluol, bis die Flüssigkeit Kohlensäure zu entwickeln beginnt. Es scheidet sich eine körnige Masse aus, welche abfiltrirt und abgesogen aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

[1]) Diese Berichte XXIII, 2919.

So erhält man kleine weisse flache Prismen, welche oberhalb 250° sich zu schwärzen beginnen und beim weiteren Erhitzen sich langsam vollständig zersetzen. Es ist schwer in Alkohol löslich. In Alkalien löst es sich leicht unter Bildung der entsprechenden Salze auf.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_7N_3O_3$
N	18.31	18.34 pCt.

Ditolyloxykyanidin, $CH_3.C_6H_4.C\begin{cases}N-C.C_6H_4.CH_3\\ N-C.OH\end{cases}$,

wird in derselben Weise dargestellt und bildet feine, atlasglänzende, lange Nadeln, die schwer in Alkohol, leicht in Alkalien sich lösen und erst oberhalb 300° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O$
N	14.97	15.16 pCt.

Neben dem Oxykyanidin scheint hierbei in geringer Menge auch der Ditolylamidinharnstoff, $[C_7H_7.C(NH).NH]_2CO$, zu entstehen, denn der aus der ersten alkoholischen Mutterlauge beim Einengen auskrystallisirende Theil gab 15.73 pCt. Stickstoff, also für das Oxykyanidin ca. ½ Procent zu viel. Der Ditolylamidinharnstoff enthält freilich 19.05 pCt. Stickstoff. Allein wenn man erwägt, dass das Benzamidin ebenfalls in kleiner Menge den Harnstoff liefert, so entbehrt die eben ausgesprochene Vermuthung nicht der Wahrscheinlichkeit.

Umgekehrt, wie das *p*-Tolenylamidin, verhält sich dem Kohlenoxychlorid gegenüber das *β*-Naphtamidin. Man erhält nämlich hierbei der Hauptsache nach den

Dinaphtylamidinharnstoff,

$$\left(C_{10}H_7.C\begin{cases}NH\\ N\end{cases}H\right)_2CO,$$

während das Dinaphtyloxykyanidin in zu geringer Menge entsteht, um es reinigen zu können.

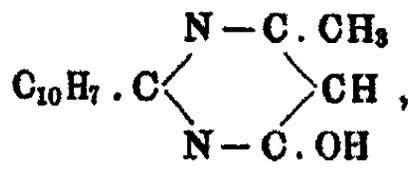
Bei der Darstellung verfährt man gerade so, wie bei der Furylverbindung angegeben ist, und erhält auf Zusatz der Lösung von Kohlenoxychlorid zu der mit 4 Mol. Natronlauge versetzten Naphtamidinlösung einen zusammengeballten voluminösen Niederschlag, der nach dem Absaugen nur sehr wenig in Alkohol sich löste. Die Hauptmenge, die fast unlöslich in Alkohol sich erwies, wurde aus Wasser, worin sie in der Hitze sich leicht löste, umkrystallisirt und daraus in Form kleiner, bei 300° noch nicht schmelzender Körnchen erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}N_4O$
N	15.01	15.30 pCt.

Auch die kleine aus Alkohol krystallisirt erhaltene Menge wurde analysirt und darin nur 14.5 pCt. Stickstoff gefunden. Das Oxykyanidin würde 12.0 pCt. Stickstoff erfordern.

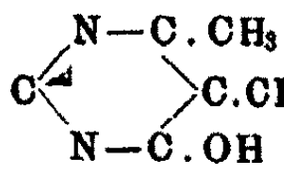
Im Anschluss an diese Mittheilung sei noch erwähnt, dass ich auch vom β-Naphtamidin einige Pyrimidine dargestellt habe. Salzsaures Naphtamidin wurde in warmem Wasser gelöst, dazu die nöthige Menge 15procentiger Natronlauge und der betreffende β-Ketonsäureäther und dann so viel Alkohol gesetzt, dass eine klare Lösung resultirte. Innerhalb weniger Stunden hatte sich meist eine Krystallmasse abgeschieden, welche nach 8tägigem Stehen der Reactionsmasse abfiltrirt und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wurde.

β-Naphtylmethyloxypyrimidin,



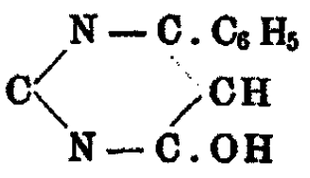
mittelst Acetessigäther dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen feinen Nadeln. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 210°.

Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$
N 11.84	11.86 pCt.

Naphtyldimethyloxypyrimidin, $C_{10}H_7 . C$  ,

mittelst Methylacetessigäther dargestellt, krystallisirt in feinen Nadeln oder kurzen, stark glänzenden Prismen. Es ist sehr schwer auch in kochendem Alkohol löslich und schmilzt bei 248°.

Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O$
N 11.27	11.20 pCt.

Naphtylphenyloxypyrimidin, $C_{10}H_7 . C$  ,

mittels Benzoylessigäther bereitet, krystallisirt aus Eisessig in kurzen dünnen Prismen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Eisessig löslich und schmilzt bei 265°.

Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O$
N 9.41	9.40 pCt.

---

203. A. Pinner und R. Wolffenstein: Ueber Nicotin.

[III. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März von Hrn. A. Pinner.)

Bei den weiteren Versuchen, zur Aufklärung der Constitution des Nicotins Beiträge zu liefern, haben wir einige Erfahrungen gesammelt, welche wir trotz ihrer Lückenhaftigkeit schon jetzt mittheilen wollen, weil bei der Schwierigkeit der Materialbeschaffung und der Schwierigkeit der Herstellung einigermaassen analysenfähiger Substanz die Untersuchung nur langsam fortschreitet. In unserem ersten Bericht haben wir mittheilen können, dass durch Zusammenstehenlassen von Nicotin mit Wasserstoffsuperoxyd ein mit Wasserdämpfen so gut wie nicht flüchtiger, krystallisirender, ausserordentlich hygroskopischer Körper gewonnen wird, aus dessen Platindoppelsalz und dessen Pikrat, den einzigen im analysirbaren Zustande zu erhaltenden Verbindungen desselben, die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2O$ berechnet werden konnte. Jedoch ist es kaum nöthig hervorzuheben, dass auch die Formel $C_{10}H_{14}N_2O$ nicht völlig ausgeschlossen ist, weil bei der Complicirtheit der analysirten Verbindungen ein Mehr oder Weniger von 2 Atomen Wasserstoff nicht mit aller Sicherheit erkannt werden kann. Wir haben für den Körper seiner Zeit den Namen Oxynicotin vorgeschlagen. Dieses Oxynicotin hofften wir als Ausgangsmaterial für die Aufklärung der Constitution des Nicotins benutzen zu können, da es möglich schien, das Molekül an der Stelle, wo das Sauerstoffatom eingetreten ist, aufzuspalten und so zu Verbindungen bekannter oder leicht zu ermittelnder Structur zu gelangen. Eine derartige Sprengung des Oxynicotinmoleküls haben wir durch Erhitzen desselben mit Salzsäure und mit Baryumhydrat versucht. Das Nicotin selbst ist, wie Laiblin angiebt, gegen concentrirte Salzsäure auch bei 200° unveränderlich. Wenn demnach Salzsäure eine Spaltung des Oxynicotins bewirkte, so musste naturgemäss die Spaltung an der Stelle erfolgt sein, wo das Sauerstoffatom eingetreten war. Dieselbe Schlussfolgerung galt für das Baryumhydrat. Es war die Annahme gerechtfertigt, dass in beiden Fällen durch Anlagerung der Elemente des Wassers eine Sprengung des Moleküls erfolgen würde. Aber die Reaction verläuft in ganz anderer Weise, ist verschieden bei der Salzsäure und beim Baryumhydrat, in beiden Fällen in hohem Maasse überraschend. Bei der Einwirkung der Salzsäure entsteht als Hauptproduct ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper von der unzweifelhaften Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2O$, also entweder isomer dem Oxynicotin, oder was viel wahrscheinlicher ist, um 2 Atome Wasserstoff reicher als jenes. Daneben entsteht ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Körper,

den wir in reinem Zustande nicht darzustellen vermochten, der aber wahrscheinlich nichts anderes als das Verharzungsproduct des ersteren ist.

Dagegen entsteht bei dem Erhitzen von Oxynicotin mit Baryumhydrat zwar auch ein mit Wasserdämpfen flüchtiger basischer Körper, neben einem braunen harzigen, nicht flüchtigen. Der flüchtige Körper aber erwies sich als Nicotin selbst. Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass das zur Reaction verwandte Oxynicotin vorher auf einen etwaigen Gehalt an Nicotin untersucht worden war. Auch hier ist es nicht gelungen, den braunen harzigen Körper in reinem Zustande zu gewinnen. Dagegen konnte in sehr geringer Menge Ammoniak mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei der Rückbildung des Oxynicotins zu Nicotin der Sauerstoff zur völligen Oxydation eines Theils des Nicotins unter Bildung von Ammoniak verbraucht wird.

Die vorhin erwähnte mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindung $C_{10}H_{14}N_2O$ zeigt noch das interessante Verhalten, bei der Destillation für sich Wasser abzuspalten und in ein Dehydronicotin $C_{10}H_{12}N_2$ überzugehen.

Einwirkung von Salzsäure auf Oxynicotin.

Oxynicotin wurde mit der achtfachen Menge stark rauchender Salzsäure 8—10 Stunden lang auf 140° erhitzt, die dunkel gefärbte Masse mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf so lange destillirt, als das Destillat noch alkalisch reagirte. Das Destillat wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Hierbei wurde eine in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse erhalten, welche aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirt. Das Salz ist nur wenig hygroskopisch, schmilzt bei 192° und verliert bei 100° kein Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2HCl$
C	47.6	47.5	47.8 pCt.
H	6.9	6.5	6.4 »
N	11.26	—	11.25 »
Cl	28.6	—	28.5 »

Mit Quecksilberchlorid liefert das Salz als weissen Niederschlag ein Doppelsalz, welches bei 212° schmilzt, während salzsaures Nicotin mit Sublimat eine bei 130° schmelzende, und salzsaures Oxynicotin eine bei ca. 80° schmelzende Verbindung liefern.

Das daraus dargestellte Platinsalz krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei 100° keinen Gewichtsverlust erleiden und bei 120° sich zu zersetzen beginnen. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$

	Gefunden	Berechnet
C	20.16	20.4 pCt.
H	3.32	2.7 »
Pt	32.38	33.0 »

Die freie Base, welche als Pseudonicotinoxyd bezeichnet werden mag, scheint sehr luftempfindlich zu sein. Sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, nur durch concentrirte Natronlauge scheidet sie sich ölförmig ab. Dasselbe Verhalten zeigt bekanntlich das Nicotin selbst. Wird die Base aus ihrem salzsauren Salz durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterbleibt sie nach Verjagung des Aethers als ein an der Luft schnell sich roth färbendes, leicht verharzendes Oel, dessen Weiterverarbeitung schnell erfolgen muss.

Die Ausbeute an salzsaurem Pseudonicotinoxyd beträgt ungefähr 50 pCt. des Oxynicotins. Bei der Destillation des Pseudonicotinoxyds mit Wasserdämpfen hinterbleibt aber in erheblicher Menge ein braunschwarzes basisches Harz. Die Untersuchung desselben hat zu keinem entscheidenden Resultat geführt. Zunächst wurde ermittelt, ob dasselbe etwa verharztes, im Uebrigen unverändertes Oxynicotin sei. Es wurde daher nochmals mit Salzsäure erhitzt und das Reactionsproduct nach Uebersättigen mit Natronlauge mit Wasserdampf destillirt. Dabei gingen nur geringe Spuren Base über. Nun wurde das Harz in der Weise zu reinigen gesucht, dass es in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Quecksilberchlorid fractionirt gefällt wurde, die späteren helleren Niederschläge mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die concentrirten Filtrate mit Platinchlorid gefällt wurden. Es entstanden hellgelbe, unschmelzbare Niederschläge, deren Analysen darauf hindeuten, dass Gemenge von $C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ und $(C_{10}H_{14}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ neben etwas Platinchlorürsalz, welches bekanntlich bei Nicotin und nicotinähnlichen Stoffen so leicht entsteht, vorliegen. Beispielsweise gab die Analyse eines Platinsalzes folgende Zahlen: C = 22.2 pCt., H = 2.4 pCt., N = 5.11 pCt., Pt = 32.9 pCt., Cl = 33.7 pCt. Die Summe der gefundenen Bestandtheile beträgt 96.3 pCt., das Salz enthält also noch Sauerstoff und zwar auf 10 Atome Kohlenstoff etwa 1 Atom Sauerstoff; ferner ist das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff wie 2 : 10; es ist daher mehr als wahrscheinlich, dass das Salz aus einer Verbindung $C_{10}H_{14}N_2O$ entstanden ist, wobei freilich die Zahl der Wasserstoffatome am wenigsten sichergestellt ist.

Dehydronicotin.

Wird das salzsaure Pseudonicotinoxyd mit Natronlauge versetzt, die freigemachte Base mit Aether ausgeschüttelt und nach Verjagen des Aethers sofort der Destillation unterworfen, so geht bei 265 bis

275° ein Oel über, welches sich von dem freien, nicht destillirten Pseudonicotinoxyd wesentlich unterscheidet. An der Luft färbt es sich nicht roth wie jenes, und in Wasser ist es nicht mehr in allen Verhältnissen löslich. Vielmehr scheint es in Wasser recht schwer löslich zu sein und gleicht in dieser Beziehung dem von Cahours & Etard aus Nicotin dargestellten Isodipyridin $C_{10}H_{10}N_2$. Wir haben dieses durch Destillation des Pseudonicotinoxyds entstehende Oel, welches wir verschiedentlich bereitet haben, noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten, gleichwohl geht aus den Analysen der verschiedenen Präparate hervor, dass es durch Wasserabspaltung aus dem Pseudonicotinoxyd sich bildet und die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2$ besitzt. Sein Geruch ist verschieden von dem des Nicotins, von welchem es sich auch durch seine geringe Löslichkeit in Wasser unterscheidet (Nicotin ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich). Der Geruch erinnert etwas an den von Pyridinderivaten. Die Base mag vorläufig als Dehydronicotin bezeichnet werden.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O$
C	75.0	71.2	72.9	73.14	73.2	67.4 pCt.
H	7.5	7.7	8.2	7.86	8.5	7.8 »
N	17.5	16.7	17.6	—	—	15.7 »

Zum Schluss sei bemerkt, dass das Dehydronicotin verglichen worden ist sowohl mit Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ als auch mit dem Isodipyridin von Cahours und Etard $C_{10}H_{10}N_2$, welches wir nach der von den beiden Autoren gegebenen Vorschrift mittels Ferricyankalium uns dargestellt haben. Dabei hat sich die Verschiedenheit der drei Basen mit Sicherheit herausgestellt, auch wenn man von dem Resultat der Analysen absieht.

Das Pikrat des Nicotins bildet, wie früher von uns mitgetheilt worden ist, gelbe, bei 218° schmelzende Nädelchen. Das Pikrat des Dehydronicotins ($C_{10}H_{12}N_2$) bildet schlecht ausgebildete sehr kleine prismatische Kryställchen, welche bei 208° schmelzen; das Pikrat des Isodipyridins ($C_{10}H_{10}N_2$) endlich bildet feine bei 159° schmelzende Nadeln. Die beiden letzteren Pikrate sind umkrystallisirt worden, ohne ihre Schmelzpunkte zu verändern.

Das Platinsalz des Dehydronicotins ist orangefarben und schmilzt noch nicht bei 260°, das Platinsalz des Isodipyridins ist gelb und schmilzt bei 157.5°.

Erwähnenswerth ist noch die physiologische Wirkung sowohl des Pseudonicotinoxyds als auch des daraus entstehenden Dehydronicotins, welche von Hrn. Dr. Heinz im pharmakologischen Institut zu Breslau in dankenswerther Weise studirt worden ist. Beide Basen kamen in Form ihrer salzsauren Salze zur Verwendung. Beide wirken im Allgemeinen nicotinähnlich, jedoch zeigt sich ein erheblicher Unterschied

in der Intensität der Wirkung. Während nämlich die sauerstofffreie Base ($C_{10}H_{12}N_2$) ebenso intensiv wirkt wie Nicotin selbst, zeigt die sauerstoffhaltige Base ($C_{10}H_{14}N_2O$) eine etwa 20 mal schwächere Wirkung.

Durch welche Reaction das mit Wasserdämpfen flüchtige Pseudonicotinoxyd $C_{10}H_{14}N_2O$ aus dem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Oxynicotin, dessen Zusammensetzung mit grösserer Wahrscheinlichkeit als $C_{10}H_{12}N_2O$ angenommen werden muss, ist völlig dunkel. Wir wollen deshalb etwaige Muthmaassungen hier unterlassen.

Einwirkung von Baryumhydrat auf Oxynicotin.

Man erhitzt am besten Oxynicotin mit einer heiss gesättigten Lösung von Baryumhydrat 12—15 Stunden lang auf 140°, filtrirt den Röhreninhalt und destillirt ihn mit Wasserdampf, so lange das Filtrat alkalisch reagirt. Da die Dämpfe eigenthümlichen Geruch besassen, wurde bei einem Versuche in etwas grösserem Maassstabe hinter eine dicht schliessende leere Vorlage noch ein mit verdünnter Salzsäure beschickter Apparat vorgelegt, um etwa vorhandene gasförmige Basen (Methylamine) festzuhalten. Thatsächlich ging etwas basische Substanz in die Salzsäure, welche beim Verdunsten der Säure zurückblieb, sich aber als lediglich aus Ammoniak bestehend erwies. Die Destillation wurde unter wiederholtem Zusatz von Wasser so lange fortgesetzt, bis das Destillat kaum noch alkalisch reagirte. Dann wurde das Destillat mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, das erhaltene stark hygroskopische Salz zum Theil in das Platinsalz verwandelt, zum Theil die Base daraus freigemacht und durch Destillation gereinigt. Diese Base zeigte sich als Nicotin. Es war demnach beim Erhitzen mit Baryumhydrat das Oxynicotin in Nicotin zurückverwandelt worden.

Das Platinsalz ist etwas hygroskopisch und bildet orangefarbene Prismen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$.

Bei 100° verlor das Salz 3.4 pCt. Wasser, berechnet für $1\,H_2O$ = 3.2 pCt. Das trockene Salz verschiedener Darstellung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
C	21.4	20.6	21.0 pCt.
H	2.8	3.3	2.8 »
N	5.0	—	4.9 »
Pt	34.1	33.4	34.0 »
Cl	36.8	—	37.3 »

Die freie Base zeigte sich in jeder Weise identisch mit Nicotin, namentlich hatte das daraus dargestellte Pikrat den früher angegebenen Schmelzpunkt von 218°.

Auch hier entsteht neben dem mit Wasserdämpfen leicht übertreibbaren Nicotin in wechselnder Menge ein braunes Harz, von welchem um so mehr erhalten wird, je höher man das Oxynicotin mit Baryumhydrat erhitzt hat. Dasselbe ist aller Wahrscheinlichkeit nach nichts anderes als verharztes Nicotin. Wir haben es fractionirt mit Platinchlorid gefällt, aber auch hier Gemenge von Platinchlorid- mit Platinchlorürdoppelsalzen erhalten. Es geht jedoch aus den Analysen hervor, dass hier eine sauerstofffreie Base vorliegt, welche auf 10 Kohlenstoffe 2 Stickstoffe enthält. Es ist ohne Interesse, die verschiedenen Analysen hier mitzutheilen.

Anknüpfend an diese Beobachtungen sei zum Schluss erwähnt, dass die Bromderivate des Nicotins, über welche in der Literatur theilweise einander widersprechende Angaben vorhanden sind, einer erneuten Untersuchung unterworfen worden sind, namentlich um ihr Verhalten gegenüber Baryumhydrat und Salzsäure zu studiren. Mit Sicherheit sind zwei in ihrem Verhalten von einander völlig abweichende Verbindungen erhalten worden. Auch die Verbindung des Nicotins mit Jodmethyl wurde dargestellt und die Angaben von Stahlschmidt[1]) bestätigt gefunden. Endlich wurde auch die Verbindung von Nicotin mit Benzylchlorid $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7Cl)_2$ dargestellt. Beide vereinigen sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer harten, völlig amorphen, glasähnlichen Masse, welche in Wasser langsam, aber sehr reichlich sich löst, jedoch daraus nicht krystallisirt. Die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Natronlauge eine weisse, harzige, in kurzer Zeit sich dunkelfärbende Masse ab. Mit Platinchlorid giebt sie einen gelben amorphen, mit Pikrinsäure einen canariengelben, unter Wasser leicht schmelzenden Niederschlag, der auch nicht in krystallisirtem Zustande zu erhalten war. Derselbe enthielt 14.35 pCt. Stickstoff, während das Pikrat $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7)_2 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$ 13.96 pCt. Stickstoff besitzt. Es geht daraus hervor, dass das Dibenzylnicotin ebenso wie Nicotin selbst und wie das Oxynicotin mit 2 Pikrinsäuremolekülen sich verbindet.

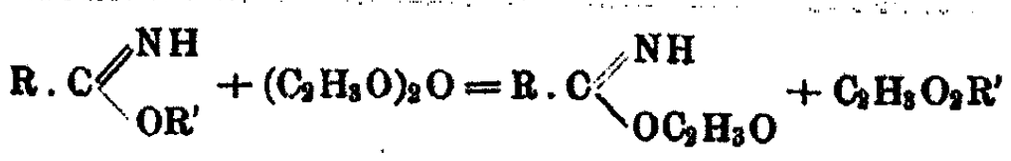
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 90, 222.

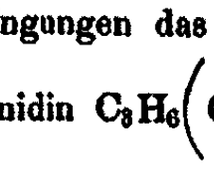
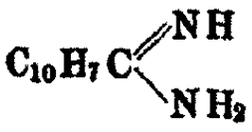
204. A. Pinner: Ueber einige gemischte Säureamide.

(Eingegangen am 11. April.)

Im Laufe der ausgedehnten Untersuchungen, welche ich (zum Theil in Gemeinschaft mit jüngeren Fachgenossen) über die Imidoäther und deren Umwandlungsproducte ausgeführt habe, wurde auch wiederholt die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf verschiedene Imidoäther studirt. Dabei wurde stets die Beobachtung gemacht, dass die Reaction in dem Sinne verläuft, dass die Alkylgruppe durch die Acetylgruppe ausgetauscht wird:



Demgemäss wurden auch die so erhaltenen Substanzen als »Imidoacetate« bezeichnet. So wurde z. B. aus Formimidoäther das »Formimidoacetat«[1]); aus Benzimidoäther das »Benzimidoacetat«[2]); aus *p*-Tolenylimidoäther das »Tolenylimidoacetat«[3]); aus Phenylacetimidoäther das »Phenylacetimidoacetat«[4]); endlich aus β-Naphtimidoäther das »Naphtimidoacetat«[5]) gewonnen.

Dieselben Verbindungen entstehen zuweilen als Hauptproduct, zuweilen nebenher, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine. So liefert das Phenylacetamidin $C_6H_5.CH_2.C(NH)NH_2$ unter bestimmten Bedingungen das oben erwähnte »Phenylacetimidoacetat«[6]), das Glutaramidin  liefert das »Glutarimidoacetat«[7]), endlich, wie ich neuerdings gefunden habe, entsteht auch aus β-Naphtamidin  neben dem β-Naphtimidin  und neben Naphtamid $C_{10}H_7CONH_2$ die mit dem oben erwähnten »Naphtimidoacetat« identische Verbindung.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1652.
[2]) Diese Berichte XI, 10.
[3]) Diese Berichte XXI, 2652.
[4]) Diese Berichte XVII, 1421.
[5]) Diese Berichte XI, 1487.
[6]) Diese Berichte XVII, 1425.
[7]) Diese Berichte XXIII, 2944.

Andererseits habe ich vor einiger Zeit bereits mitgetheilt[1]), dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Propionamidin neben Propionamid als Hauptproduct das Propionacetamid $C_3H_5O.NH.C_2H_3O$ sich bildet, ohne damals auf die Sache näher einzugehen.

Nachdem jedoch durch Tafel und Enoch gezeigt worden ist[2]), dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Silberverbindung des Benzamids nicht das erwartete Aethylbenzamid $C_6H_5.CO\atop C_2H_5>NH$, sondern der Aethylbenzimidoäther $C_6H_5.C(NH)\atop C_2H_5>O$ entsteht, dass also in diesem Falle nicht, wie vorauszusetzen war, das Imid, sondern der Sauerstoff die Bindung zwischen Benzoyl und Aethyl übernimmt, oder was dasselbe ist, dass das Benzamid in seiner tautomeren Form $C_6H_5.C\begin{matrix}=NH\\-OH\end{matrix}$ zu reagiren vermag, entstanden bei mir Zweifel, ob thatsächlich die oben erwähnten Imidoacetate die ihnen zugeschriebene Constitution $R.C\begin{matrix}=NH\\-OC_2H_3O\end{matrix}$ besitzen und nicht vielmehr die Constitution $R.C\begin{matrix}=O\\-NH.C_2H_3O\end{matrix}$, d. h., dass sie gemischte Säureamide vom Typus $R.CO\atop R'.CO>NH$ wären.

Derartige gemischte Säureamide scheinen aber kaum bekannt zu sein, namentlich ist keines der den oben erwähnten »Imidoacetaten« entsprechenden acetylirten Säureamide in der Literatur beschrieben, so dass ich, um Gewissheit darüber zu erhalten, derartige Amide selbst darzustellen genöthigt war. Ich habe zu dem Zweck das Acetylbenzamid $C_6H_5.CO.NH.COCH_3$ auf verschiedenen Wegen darzustellen versucht, es jedoch nur auf einem einzigen erhalten.

Weder nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Schütteln einer mit Natronlauge versetzten Lösung von Acetamid mit Benzoylchlorid, noch durch directe) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetamid gelang es Benzoylacetamid oder Acetylbenzamid darzustellen. Beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Acetamid tritt keine Erwärmung ein, beim Erhitzen der Masse entweicht Salzsäure, aber die Reaction verläuft der Hauptsache nach in der Weise, dass das Benzoylchlorid wasserentziehend auf das Acetamid wirkt und je nach den Mengenverhältnissen entweder Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid neben Acetonitril bildet:

$$CH_3.CONH_2 + C_7H_5OCl = CH_3CN + C_7H_6O_2 + HCl.$$

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1605.

[2]) Diese Berichte XXIII, 103.

Dagegen entsteht Acetylbenzamid, wenn Benzamid mit Essigsäureanhydrid am Rückflussrohr etwa ½ Stunde gekocht wird. Auch hier wirkt das Essigsäureanhydrid zum Theil wasserentziehend, so dass als Nebenproducte Benzonitril und dessen Polymeres, Kyanphenin, entstehen, der Hauptsache nach aber bildet sich Acetylbenzamid. Das Reactionsproduct, welches stark nach Benzonitril roch, wurde nach Entfernung der entstandenen Säuren mit Kaliumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, der ungelöste Krystallbrei scharf abgesogen und aus sehr stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dabei bleibt das bei 231° schmelzende Kyanphenin ungelöst, das aus dem verdünnten Weingeist auskrystallisirende Acetylbenzamid bildet flache weisse Nadeln, welche sehr leicht in Alkohol, leicht in heissem verdünnten Weingeist, schwer in Wasser sich lösen und bei 120° schmelzen. Es zeigte sich in jeder Beziehung vollkommen identisch mit dem Benzimidoacetat, dessen Schmelzpunkt früher zu 114° angegeben ist, aber nach zweimaligem Umkrystallisiren aus etwa 15procentigen Weingeist ebenfalls scharf bei 120° lag.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_2$
C	66.86	66.26 pCt.
H	5.97	5.52 »
N	8.69	8.60 »

Daraus geht zunächst hervor, dass es nicht zwei isomere Verbindungen $C_6H_5.CO.NH.C_2H_3O$ und $C_6H_5.C(NH).O.C_2H_3O$ giebt, sondern dass die eine sofort bei ihrer Entstehung in die andere übergeht. Wenn wir dem Dibenzamid die symmetrische Formel $\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}>NH$ zuschreiben, dann müssen auch alle oben erwähnten Imidoacetate als secundäre Amide mit zwei verschiedenen Säureradicalen aufgefasst werden. Wenn jedoch, was nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse durchaus nicht ausgeschlossen ist, dem Dibenzamid die unsymmetrische Formel $\begin{matrix}C_6H_5.C.NH\\C_6H_5CO\end{matrix}>O$ zukommt, dann würden die oben erwähnten »Imidoacetate« die ihnen früher zugeschriebene Constitution thatsächlich besitzen.

Es sind also

I. Formimidoacetat, $CH(NH).O.C_2H_3O$.	Formylacetamid, $CHO.NH.C_2H_3O$.
II. Benzimidoacetat, $C_6H_5.C(NH).O.C_2H_3O$.	Benzoylacetamid, $C_6H_5.CO.NH.C_2H_3O$.
III. Tolenylimidoacetat, $CH_3.C_6H_4.(NH).O.C_2H_3O$.	*p*-Toluylacetamid, $CH_3.C_6H_4.CO.NH.C_2H_3O$.

IV. Phenylacetimidoacetat, $C_6H_5.CH_2.C(NH).O.C_2H_3O$. Phenylacetylacetamid, $C_6H_5.CH_2CO.NH.C_2H_3O$.

V. β-Naphtimidoacetat, $C_{10}H_7.C(NH).O.C_2H_3O$. β-Naphtoylacetamid, $C_{10}H_7.CO.NH.C_2H_3O$.

mit einander identisch; welche der beigeschriebenen Formeln der Wirklichkeit entspricht, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Im Anschluss hieran sei die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-Naphtamidin besprochen. Werden äquivalente Mengen von salzsaurem β-Naphtamidin $C_{10}H_7.C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}.HCl$ und geschmolzenem Natriumacetat mit etwa der 4—5fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Zeit (ca. 15 Minuten) am Rückflussrohr zum gelinden Sieden erhitzt, so entsteht (ebenso wie bei Benzamidin und Tolenylamidin) als Hauptproduct das β-Naphtimidin $C_{10}H_7.C(NH).NH.(NH)C.C_{10}H_7$. Bei länger dauerndem Kochen scheint die Menge des Imidins geringer zu werden und statt seiner entstehen vorzugsweise Naphtamid $C_{10}H_7CONH_2$ und Naphtoylacetamid $C_{10}H_7CO.NHC_2H_3O$. Das Reactionsproduct wird am Besten in der Weise verarbeitet, dass es nach dem Erkalten zunächst vorsichtig mit Wasser versetzt wird, der ungelöst bleibende Theil zweimal mit nicht zuviel Alkohol ausgekocht wird, wobei das Imidin zurückbleibt, die alkoholische Lösung verdampft und der Rückstand in heissem Benzol gelöst wird. Beim Erkalten, bezw. über Nacht scheidet sich aus dieser Lösung das Naphtoylacetamid ab, während das Naphtamid gelöst bleibt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Das Naphtimidin $C_{22}H_{17}N_3$ bildet farblose, bei 195° schmelzende dicke Prismen, die nicht in Wasser, sehr schwer auch in heissem Alkohol, leicht in heissem Benzol, schwer in heissem Eisessig sich lösen und beim längeren Kochen mit Eisessig zu Naphtamid sich zersetzen:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}N_3$
C	82.18	81.73 pCt.
H	5.28	5.26 »
N	12.07	13.00 »

Das Naphtoylacetamid $C_{13}H_{11}NO_2$ bildet durchsichtige grosse Prismen, welche bei 160° schmelzen und wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in heissem, schwer in kaltem Benzol sich lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$
C	72.62	73.24 pCt.
H	5.72	5.16 »
N	7.18	6.60 »

Das Naphtamid $C_{11}H_9NO$, welches bereits von Vieth [1]) beschrieben ist, bildet bei 191—192° schmelzende Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9NO$
N	8.26	8.18 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 305.

Berichtigung:

Jahrg. XXV, No. 6, S. 1129, Z. 9 v. u. lies: »Hydrocotons« statt »Hydrocotoins«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. April 1892, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 25. April 1892.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Der Vorsitzende macht der Versammlung die traurige Mittheilung von dem Ableben ihres Mitgliedes, Dr. Theodor Schuchardt, Begründer und Chef der Firma Dr. Theodor Schuchardt, chemische Fabrik, in Görlitz.

Die Versammlung ehrt das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Matz, Dr. Franz, Weststr. 58 I, Leipzig;
Leerburger, Sigmund, in Firma: Fritsche Brothers, Barclaystreet 34, New-York;
Ferreviado, A. J., Oporto;
Rosell, C. A. O., U. S. Patent Office, Washington, D. C;
Adam, Dr. Paul, 1 Rue de Narbonne, Paris;
Thugutt, Stanislaus, Marienhof'sche Strasse 5, Dorpat;
Neimann, Howard, S., case of the Albany Coal Tar Dye Chemical Co., Albany, N. Y., P. O. Box No. 35.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Skibniewsky, Stanislaus, Ritter von, Assistent am chem. Labor. der Technischen Hochschule Lemberg (durch Br. Pawlewsky und St. v. Niementowsky);
Tuttle, Herbert C., Institut of Technologie, Boston, Massachusetts (durch A. H. Gill und A. Noges);
Fleischer, Prof. Dr., Berlin NW., Helgoländer Ufer 1 (durch H. Landolt und H. Jahn).

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

205. E. A. Schneider: Zur Kenntniss des colloïdalen Silbers.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Setzt man Chlorwasserstoff zum Silberhydrosol hinzu, so enthält der sich augenblicklich bildende Niederschlag stets neben Silber wechselnde Mengen Chlorsilbers, wie schon in der ersten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand erwähnt wurde.

Es lagen zwei Möglichkeiten vor, die bei der Erklärung dieser Thatsache berücksichtigt werden mussten: Entweder enthält das Hydrosol kleine Mengen einer Silberoxydverbindung oder das Silber verbindet sich mit dem Chlor des Chlorwasserstoffes und Wasserstoff wird frei. —

Da nie eine Gasentwicklung beim Zusatz von Chlorwasserstoff beobachtet wurde, so erschien die erstere Annahme als die wahrscheinlichere.

Um auf möglichst einwurfsfreie Weise die

Prüfung auf Silbersauerstoffverbindungen im Hydrosol

auszuführen, wurden 75 ccm eines nahezu reinen Hydrosols, welches im Liter 12.248 g Silber nebst 0.038 g Eisen enthielt, aus einer Retorte im Kohlensäurestrom bis zur Trockne destillirt; der Rückstand wurde zur Rothgluth erhitzt. Das abdestillirende Wasser wurde in einem gut gekühlten Vorstoss condensirt und das freiwerdende Gas in einem Messrohr über Kalilauge aufgefangen. Es wurden auf diese Weise 4 ccm (766 mm B und 16°) eines Gases erhalten, welches an Pyrogallol blos 0.6 ccm abgab. Wir haben es mithin mit Luft zu thun, deren Zusammensetzung durch Absorption im Hydrosol einigermaassen verändert ist. Zieht man die Länge des Versuches in Betracht, dann die Geräumigkeit des Apparates und endlich den Umstand, dass die Kohlensäure aus Marmor entwickelt wurde, so ist man wohl berechtigt, einen beträchtlichen Theil der aufgefangenen Luft diesen Fehlerquellen zuzuschreiben.

Jedenfalls ist durch diesen Versuch die Abwesenheit von Silbersauerstoffverbindungen im Hydrosol mit Sicherheit bestätigt.

Die Möglichkeit der Reaction

$$Ag + HCl = AgCl + H$$

musste nun ins Auge gefasst werden.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3370.

Zu diesem Zwecke wurde

das elektrochemische Verhalten des Hydrosols

einer Prüfung unterzogen.

Um über die Anhäufung von Wasserstoff auf den Silberpartikeln, die auf Zusatz von Salzsäure ausfallen, Aufschluss zu gewinnen, wurde die Höhe der Wasserstoffpolarisation vermittelst einer Compensationsmethode bestimmt.

Zwei gleich grosse, isolirte, mittelst eines Hebers verbundene Silbertiegel wurden mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt und das System nach Angabe der folgenden Tafel gehandhabt. Die Drähte des Messapparates standen mit der äusseren Fläche der Silbertiegel in Verbindung und man sah sich stets vor, dass kein Strom mit Ausnahme der zur Messung nöthigen, äusserst schwachen momentanen Ströme in der Flüssigkeit auftrat. Aenderungen der Beschickung wurden immer bei offener Kette besorgt. Man vermied Anstossen u. dgl.

In der Tafel ist neben den Bemerkungen die Zeit der Messung, die beobachtete elektromotorische Kraft e (Höhe der Wasserstoffpolarisation) und die thatsächliche Aenderung δe derselben, welche durch Chlorwasserstoff resp. colloïdales Silber hervorgerufen wird, eingetragen.

Werthe der elektromotorischen Kraft e.

	Bemerkungen	Zeit m	$e \times 10^3$ Volt	$\delta e \times 10^3$	Bemerkungen
a	Wasser beiderseits . .	—	— 81	0	
a	Salzsäure, links . . .	—	+ 277	358	
a	» beiderseits .	—	— 18	376	
a	Silberhydrosol « .	—	+ 9	0	
b	Salzsäure, links . . .	0	+ 376	367	
b	» » . . .	15	382	373	
b	» » . . .	60	386	377	
b	» » . . .	100	389	380	
b	» » . . .	1200	381	372	
b	» » . . .	2600	361	352	
	Salzsäure, beiderseits . .	0	+ 95	—	
	» » . .	30	+ 100	0	
	Silberhydrosol, links . .	0	+ 165	65	Diese Kräfte sind zu 370 zu addiren, weil jede Elektrode schon mit Wasserstoff geladen ist, wie oben.
	» » . .	5	161	61	
	» » . .	35	161	61	
	» » . .	145	157	57	
	» » . .	1400	146	46	

Die Tafel zerfällt in zwei Theile und die Versuche ergänzen sich gegenseitig. Bei *a* wurde das System zuerst mit Wasser gefüllt, darauf Chlorwasserstoff zuerst links, dann nach der Messung rechts eingegossen. Die Polarisation beträgt hier $\delta e = 0.367$ Volts im Mittel. Dann wurde das System sorgfältig gereinigt und das Silberhydrosol eingefüllt. Der Versuch *b* zeigt Kräfte, die zuerst zunehmen, dann abnehmen, aber im Ganzen nur wenig die Werthe des Versuches *a* überragen. Auf Grund dieses Versuches darf man also kaum annehmen, dass die herausfallenden Silbertheilchen stärker geladen sind als das ebenso behandelte Silberblech.

Weit empfindlicher und sicherer sind die Versuche *c*, wo das System zuerst mit Chlorwasserstoffsäure beschickt wurde, worauf man das Hydrosol links vorsichtig eingoss. Hier ist deutlich eine Erhöhung der Wasserstoffpolarisation von 0,060 Volt erkennbar.

Aus diesen Versuchen folgt 1. Dass Wasserstoff auf den Silbertheilchen angehäuft sein muss. 2. Und zwar auf den Silbertheilchen, welche durch Coagulation des Hydrosols mit Chlorwasserstoffsäure ausfallen in etwas grösserer Menge als auf Silberblech. 3. Dass die mit Wasserstoff beladenen Silbertheilchen mit der Zeit einen Theil ihrer Ladung verlieren.

Direct, durch Auffangen und Messen des Volums liess sich das Vorhandensein von Wasserstoff im coagulirten Silber nicht nachweisen. Einige Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, z. B. Amalgamiren des Coagulums mit Quecksilber unter Wasser gaben keine entscheidenden Resultate. Die Menge des Wasserstoffs im Silber muss also eine sehr geringe sein; daraus kann geschlossen werden, dass auch die Menge des Chlorsilbers, welches auf dem Wege der Reaction

$$Ag + HCl = AgCl + H$$

entsteht, keine bedeutende sein kann.

Dieses Resultat ist einigermaassen befremdlich, da es den äusseren Anzeichen widerspricht: Das frisch gefällte Silber nämlich hat eine schwammige, voluminöse Consistenz und erinnert lebhaft an Ammoniumamalgam.

Man war nun gezwungen eine Erklärung für

das Entstehen der Hauptmenge des Chlorsilbers ohne gleichzeitiges Auftreten von Wasserstoff

zu finden.

Das Vorhandensein einer schon recht alten Erfahrung, die Becquerel bei seinen Versuchen[1]) über die Photographie der natürlichen Farben gemacht hatte, und einiger im Laufe dieser Untersuchung gesammelten Beobachtungen ermöglichten dieses.

---

[1]) Ann. d. Chim. et Phys. 3. Serie XXV, 448.

Um sehr lichtempfindliche dünne Chlorsilberschichten zu erzeugen, tauchte Becquerel blank polirte Silberplatten in Metallchloridlösungen und u. a. in Eisenchloridlösung. Hierbei geht die Reaction im folgenden Sinne vor sich:

$$Ag + FeCl^3 = AgCl + FeCl_2.$$

Im Laufe meiner Analysen der Silberhydrosole verschiedener Darstellung beobachtete ich, dass je eisenreicher dieselben sind, desto mehr Chlorsilber auf Zusatz von Salzsäure gebildet wird. Die Vermuthung, dass die vorhandenen Eisensalze Ursache der Erscheinung seien, lag mithin auf der Hand.

Ein Versuch bestätigte ihre Richtigkeit.

Zwei Antheile von je 100 ccm eines Silberhydrosols, welches in diesem Volumen auf 1.6834 g Ag 0.0112 g Fe_2O_3 enthielt, wurden mit verschiedenen Mengen neutraler Eisenchloridlösung vermengt.

I. 100 ccm Silberhydrosol wurden mit 5 ccm Eisenchloridlösung (= 0.1268 g Fe_2O_3) vermengt.

Ag als Metall ausgefällt	1.5566 g
Ag als Chlorid »	0.1248 g
	1.6814 g

II. 100 ccm Silberhydrosol wurden mit 150 ccm Eisenchloridlösung (= 3.804 g Fe_2O_3) vermengt. Man liess das Silberhydrosol langsam in die Eisenchloridlösung einfliessen unter Umschütteln.

Ag als Metall ausgefällt	—
Ag als Chlorid »	1.6800 g
	1.6800 g

Man ersieht aus diesen Versuchen den Einfluss der Massenwirkung. Die Farbe des ausgefällten Chlorsilbers war schön rosenroth mit einem Stich in's Violette, wie ich sie noch nie beim Chlorsilber beobachtet habe.

Es scheint ausserordentlich empfindlich gegenüber dem directen Sonnenlicht zu sein.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich diejenigen Fachgenossen, welche sich für Chromophotographie interessiren, aufmerksam machen, dass es mir möglich erscheint, durch Vermengen von Collodiumlösung mit dem unlängst von mir beschriebenen Organosol des Silbers in Aethylalkohol[1]) Platten herzustellen, in denen das Silber in ungemein feiner Vertheilung vorhanden ist. Durch Behandeln derartiger Platten mit Halogenwasserstoffsäuren in geeigneter Weise sollte man das von Lippmann[2]) angestrebte Ziel einer möglichst weitgehenden Ver-

[1]) Diese Berichte XXV, 1166.

[2]) Photographie des couleurs par la méthode interférentielle de M. Lippmann par Alphonse Berget (Paris, Gauthiers, Villars et Fils 1891).

theilung des Halogensilbers im Collodium vielleicht in noch höherem Maasse erreichen, als es diesem Forscher bisher gelungen ist[1]). Bei dem hohen Standpunkt der modernen photographischen Technik überlasse ich gern derartige Versuche den Specialisten. —

Ich lasse nun eine Anzahl von analytischen Beispielen folgen, um zahlenmässig das in dieser Abhandlung Ausgesprochene zu erörtern.

Je drei Antheile eines stark verunreinigten Hydrosols, wie es nach C. Lea's Vorschrift[2]) erhalten wird, und eines nach der von mir vorgeschlagenen Alkoholmethode gereinigten Hydrosols wurden mit verschiedenen Mengen Chlorwasserstoffs coagulirt. Der Niederschlag wurde gründlich mit Ammoniak digerirt, der ammoniakalische Auszug gekocht, um überschüssiges Ammoniak zu verjagen, und sodann mit Salpetersäure angesäuert. Das Filtrat von dem auf diese Weise erhaltenen Chlorsilber gab in einigen Fällen auf Zusatz von Chlorwasserstoff einen wägbaren Niederschlag von Chlorsilber. Aus diesem Verhalten kann auf die Anwesenheit von Silbersubchlorid im Niederschlage, welcher durch Chlorwasserstoff im Hydrosol erzeugt wird, geschlossen werden. Die Entstehung desselben erklärt sich durch die Einwirkung des freiwerdenden Wasserstoffs auf einen Theil des ausgefällten Chlorsilbers.

Analyse des unreinen Hydrosols:

a) 50 ccm des Hydrosols wurden mit 1 ccm Chorwasserstoffsäure (1 Theil rauchende Chlorwasserstoffsäure : 1 Theil Wasser, versetzt.

Es fiel aus

Ag	0.7641 g =	0.7641 g Ag
AgCl . . .	0.1082 g =	0.0814 g »
AgCl[3]) . .	0.0087 g =	0.0065 g »
		0.8520 g Ag

Im Filtrat vom Niederschlag durch Chlorwasserstoff wurde gefunden:

Fe_2O_3[4]) . . .	0.0259 g
SO_3[5])	0.0099 g.

0.0259 g Fe_2O_3 entsprechen mit Zugrundelegung der Gleichung $FeCl_3 + Ag = AgCl + FeCl_2$ — 0.0464 g AgCl. Zieht man diese Quantität vom Totalgewicht des vorhandenen Chlorsilbers 0.1082 g ab, so verbleiben noch 0.0618 g Chlorsilber.

---

[1]) Ich habe beobachtet, dass ein Gemenge des Silberhydrosols mit Alkohol durch Collodiumlösung nicht gefällt wird.

[2]) Diese Vorschrift ist in der Abhandlung »über die Reindarstellung des Silberhydrosols« wiedergegeben.

[3]) Im Filtrat vom Chlorsilber des ammoniakalischen Auszuges.

[4]) und [5]) Diese Bestimmungen wurden bei den Analysen b) und c) nicht wiederholt.

Der Gleichung $Ag + HCl = AgCl + H$ zufolge entspricht 0.0618 g $AgCl$ — 0.0004306 g H = 4.81 ccm.

Setzen wir nun den Absorptionscoëfficienten des Silberhydrosols für Luft gleich dem des Wassers, so müssen 50 ccm Hydrosol 0.29 ccm Sauerstoff absorbirt halten. Diese Menge genügt, um 0.0000517 g Wasserstoff = 0.57 ccm zu Wasser zu oxydiren.

Ferner nehmen nach Bunsen 100 ccm Wasser bei 0°—20° 1.93 ccm Wasserstoff auf; nehmen wir nun wiederum für das Silberhydrosol denselben Absorptionscoëfficienten in Bezug auf Wasserstoff an, so absorbiren 50 ccm bis 0.96 ccm Wasserstoff.

Endlich ist eine Quantität Wasserstoff verbraucht worden, um 0.0152 g Ag_2Cl zu bilden. Auf zwei Moleküle Chlorsilber entfällt ein Atom Wasserstoff, um ein Molekül Silbersubchlorid zu bilden, welch letzteres in der Analyse durch 0.0087 g Chlorsilber angedeutet ist.

Nach der Gleichung $2 \times 143.5 : 1 = 0.0174 : X$ ergiebt sich die Gewichtsmenge der zur Silbersubchloridbildung verbrauchten Wasserstoffmenge = 0.0006 g = 0.70 ccm.

Mithin sind 0.57 ccm + 0.96 ccm + 0.70 ccm = 2.23 ccm Wasserstoff von 4.81 ccm Wasserstoff abzuziehen.

Es verbleiben also 2.58 ccm Wasserstoff, über deren Verbleib noch Rechenschaft abzulegen ist.

Wenn man das elektrochemische Verhalten des Hydrosols beim Zusammentreffen mit Salzsäure in Berücksichtigung zieht, durch welches die Anhäufung von Wasserstoff auf den Silberpartikeln wahrscheinlich gemacht worden ist, wenn man ferner im Auge behält, dass die Flüssigkeit Citronensäure und vielleicht noch andere aus derselben entstandene leicht reducirbare organische Verbindungen enthält, so braucht man sich über das gänzliche Ausbleiben von Gasblasen bei der Coagulation des Hydrosols durch Chlorwasserstoff nicht zu wundern.

Bei der Anführung der weiter unten folgenden Beispiele wird diese einigermaassen weitläufige Auserechnung nicht wiederholt werden, zumal ein neues Element der Unsicherheit hinzukommt. Der Absorptionscoëfficient der Salzsäure für Luft ist, soweit mir bekannt ist, nicht ermittelt worden und es bleibt immerhin fraglich, ob nicht die Chlorwasserstoffsäure mehr Sauerstoff aus der Luft absorbiren kann, als man den bekannten Gesetzen über Absorption von Gasgemischen durch Flüssigkeiten zufolge erwarten kann.

b) 50 ccm desselben Hydrosols wurden mit 50 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Es fiel aus:

Ag	0.7408 g	=	0.7408 g Ag
$AgCl$ . . .	0.1456 g	=	0.1096 g »
			0.8504 g Ag

c) 50 ccm desselben Hydrosols wurden mit 150 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Es fiel aus:

Ag	0.7406 g	=	0.7406 g Ag
AgCl . . .	0.1499 g	=	0.1121 g »
			0.8527 g Ag

Das Hydrosol dieser Zusammensetzung wurde nach der Methode, wie sie in einer vorhergehenden Abhandlung[1]) beschrieben wurde, gereinigt und wiederum nach derselben Methode wie das Rohhydrosol analysirt. Die Concentration des gereinigten Hydrosols hatte begreiflicher Weise in Folge des Reinigungsprocesses beträchtlich abgenommen.

a) 50 ccm des Hydrosols wurden mit 1 ccm Chlorwasserstoffsäure (1 Theil Chlorwasserstoffsäure : 1 Theil Wasser) versetzt.

Es fiel aus:

Ag	0.5715 g	=	0.5715 g Ag
AgCl . . .	0.0479 g	=	0.0360 g »
AgCl[2]) . .	0.0028 g	=	0.0021 g »
			0.6096 g Ag

Im Filtrat vom Niederschlag durch Chlorwasserstoff wurde gefunden:

Fe_2O_3[3]) . . .	0.0027 g
SO_3[4])	Spur.

0.0027 g Fe_2O_3 entsprechen mit Zugrundelegung der Gleichung $FeCl_3 + Ag = AgCl + FeCl_2$ — 0.0048 g Chlorsilber. Zieht man diese Quantität von der Gesammtmenge 0.0479 g Chlorsilber ab, so verbleibt noch Rechenschaft über den Wasserstoff abzugeben, welcher 0.0431 g Chlorsilber entspricht. Dieser Wasserstoff wiegt 0.0003 g und sein Volum beträgt 3.35 ccm. Von diesem Volum können wir 0.57 ccm + 0.96 ccm Wasserstoff = 1.53 ccm Wasserstoff abziehen, wie schon oben besprochen wurde. Es verbleiben mithin 1.82 ccm Wasserstoff. Nun ist bei der Bildung von Subchlorid eine gewisse Menge Wasserstoff verbraucht worden. Auf zwei Moleküle Chlorsilber entfällt ein Atom Wasserstoff, um ein Molekül Silbersubchlorid zu bilden, welche durch die 0.0028 g Chlorsilber, die bei der Analyse gefunden wurden, angedeutet sind.

---

[1]) Ueber die Reindarstellung des Silberhydrosols. Diese Berichte XXV, 1281.

[2]) Im Filtrat vom Chlorsilber des ammoniakalischen Auszuges.

[3]) und [4]) Diese Bestimmungen wurden bei den Analysen b) und c) nicht wiederholt.

Nach der Gleichung

$$2 \times 143.5 : 1 = 0.0056 : X$$

ergiebt sich die Gewichtsmenge der zur Silbersubchloridbildung verbrauchten Wasserstoffmenge = 0.00002 g = 0.22 ccm. Mithin ist die ganze Menge Wasserstoff, deren Verbrauch mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden kann = 1.60 ccm.

b) 50 ccm des Hydrosols wurden mit 50 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Es fielen aus:

Ag	. . . .	0.5639 g	= 0.5639 g Ag
AgCl	. . .	0.0628 g	= 0.0472 g »
			0.6111 g Ag.

c) 50 ccm des Hydrosols wurden mit 200 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Es fiel aus:

Ag	. . . . .	0.5587 g	= 0.5587 g Ag
AgCl	. . .	0.0729 g	= 0.0548 g »
AgCl[1])	. .	0.0040 g	= 0.0030 g »
			0.6165 g Ag

Vergleicht man diesen Fall, welcher das Maximum der Ausfällung von Chlorsilber ergeben hat, mit dem analogen Fall, bei welchem es sich um die Rohlösung handelte, so ersieht man, dass die Menge des Silbers, welches als Chlorsilber ausgefällt wird, im Verhältniss zu dem Silber, welches als Metall ausgefällt wird, in dem eisenarmen Hydrosol kleiner ist als im eisenreichen.

Wenn man dieses Resultat in Procenten auf die Gesammtmenge des Silbers bezogen ausdrückt, erhält man folgende Zahlen:

Das Hydrosol enthielt	3 pCt. Fe_2O_3	0.4 pCt Fe_2O_3
Es wurden ausgefällt als Chlorsilber	13.1 » Ag	9.3 Ag.

Kurz zusammengefasst sind die Resultate dieser und der beiden vorhergehenden auf das Silberhydrosol bezüglichen Untersuchungen[2]) folgende:

1. Das Rohhydrosol kann gereinigt werden durch Fällung mit Alkohol und durch Auflösen des ausgefällten Colloïdes in Wasser.

2. Das nahezu reine Colloïd löst sich in absolutem Alkohol und bildet ein Organosol.

---

[1]) Im Filtrat vom Chlorsilber des ammoniakalischen Auszuges.

[2]) Diese Berichte XXV, 1164, 1281.

3. Das Verhalten des Silberhydrosols unterscheidet sich von dem des auf mechanischem Wege zerkleinerten Silbers nicht dem Wesen, sondern nur dem Grade nach.

4. Dieses wird aus dem elektrochemischen Verhalten des Hydrosols beim Zusammentreffen mit Chlorwasserstoffsäure ersichtlich. Das fein vertheilte Silber wird in höherem Grade mit Wasserstoff beladen als Silberblech. Dasselbe geht hervor aus dem Verhalten des Hydrosols gegenüber Eisenchlorid. Ist letzteres in genügender Menge zugegen, so wird die ganze Menge des colloïdalen Silbers in Chlorsilber nach der Gleichung

$$FeCl_3 + Ag = AgCl + FeCl_2$$

verwandelt. Silberblech bedeckt sich unter denselben Umständen nur mit einem dünnen Häutchen von Chlorsilber.

5. Die eigenthümlichen Farbenunterschiede[1]) des Hydrosols und des Organosols (Aethylalkohol) und des aus denselben abgeschiedenen festen Colloïdes lassen als Ursache Interferenzerscheinungen, die durch Partikelgrösse bedingt sind, vermuthen.

6. Es ist mithin unnöthig, Allotropie des Silbers anzunehmen, so lange nicht die physikalischen Eigenschaften des festen colloïdalen Silbers mit voller Sicherheit[2]) bekannt sind.

Das Verhalten des Silberhydrosols gegenüber andern Mineralsäuren und Ammoniak wird untersucht.

Laboratorium des U. S. Geological Survey, Washington, D. C.

---

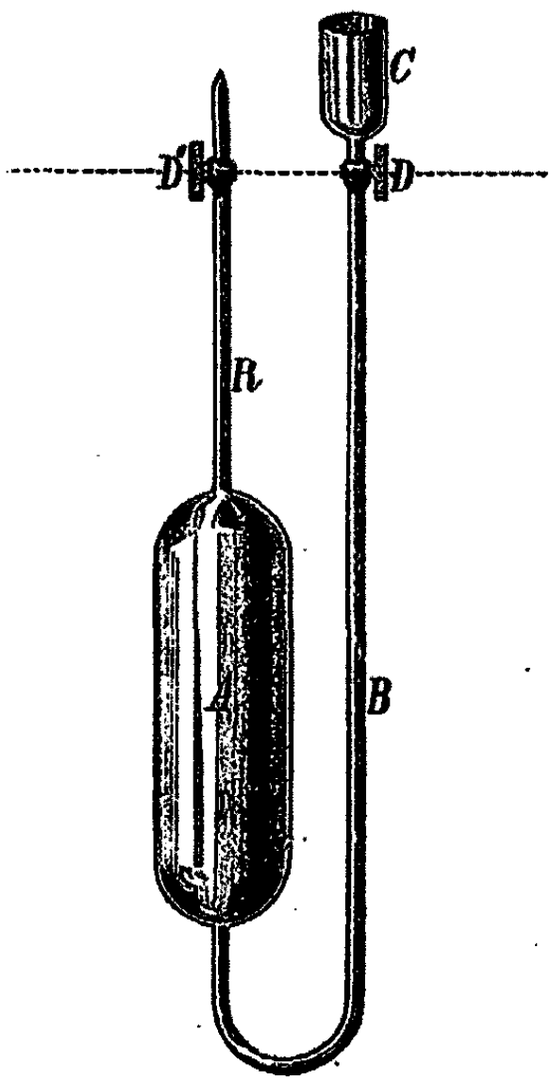
[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf A. W. v. Hofmann's Beobachtung complementärer Farben bei der Beschauung eines Körpers im durchfallenden und im reflectiren Lichte hinweisen. Diese Berichte III, 660.

[2]) Carey Lea, Am. Journ. Science 3 Serie XXXVIII, S. 50, führt einige Bestimmungen des specifischen Gewichts der allotropischen Modificationen des Silbers an; die blaue Modification soll das specifische Gewicht 9.58 und die gelbe das specifische Gewicht 8.51 besitzen. (Gewöhnliches Silber 10.5). Wenn man die Schwierigkeiten in Betracht zieht, die Herr Lea bei der Ausführung dieser Bestimmungen zu überwinden hatte, und die er auch erwähnt, darf man dieselben kaum als beweiskräftig ansehen.

206. Br. Pawlewski: Ueber Aethylchlorocarbonat.

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Ueber die Constanten des Aethylchlorocarbonats finden wir in der chemischen Literatur nur spärliche Angaben. Nach Dumas,[1]) welcher diese Verbindung zuerst erhalten hat, siedet dasselbe unter einem Drucke von 773 mm bei 94° C. und besitzt bei 15° C. das specifische Gewicht 1.133. Dumas bestimmte auch die Dampfdichte dieses Körpers bei 133° zu 3.82. Ausserdem wird auf Grund der Arbeit von Wilm und Wischin[2]) allgemein angenommen, dass Aethylchlorocarbonat beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° in Chloräthyl und Kohlensäure zerfällt. Bei Gelegenheit meiner Arbeit[3]) über den Einfluss des Druckes auf die Dissociation untersuchte ich diesen Körper näher und theile die hierbei erhaltenen, grossentheils von den obigen Angaben abweichenden Resultate im Folgenden mit.



Das käufliche Aethylchlorocarbonat wurde mit Calciumchlorid getrocknet, mit Bleioxyd vom Chlorwasserstoff befreit und zweimal rectificirt. Die Reinheit des Präparates wurde durch Chlorbestimmung und Dampfdichtebestimmung constatirt.

Das so erhaltene Aethylchlorocarbonat zeigt bei Barom. = 760 mm einen constanten Siedepunkt von 93.1° C.

Die specifischen Gewichte bestimmte ich auf dilatometrischem Wege mit Hülfe des neben angegebenen Dilatometers. Das Gefäss *A* ist mit zwei Capillarröhrchen *R*, *B* verbunden; das Röhrchen *B* trägt noch einen kleinen Trichter *C* zum Anfüllen des Dilatometers. Beide Röhrchen *B*, *R* besitzen kleine, luftdichte Hähne *D*, *D'*, welche man nach dem Erreichen der entsprechenden Temperatur schliesst. Beim Arbeiten bei niederen Temperaturen stopft man in den Trichter

[1]) Ann. Chem. Pharm. 10, 282. [2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 150.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3752.

C noch einen kleinen Kork mit capillaren Röhrchen, um der Verdampfung der Flüssigkeit während des Wägens des offenen Dilatometers vorzubeugen.

In der folgenden Tabelle zeigt die I. Columne die Temperatur der Bestimmung, die II. Columne die corrigirten specifischen Gewichte, die aus der Formel $\frac{m}{w} D_t$, wo m = das Gewicht des Körpers, w = Gewicht des Wassers und D_t = Dichte des Wassers bei entsprechender Temperatur bezeichnet, berechnet sind; die III. Columne zeigt die Ausdehnungscoëfficienten, die aus den Daten der Columne II nach Formel $\alpha = \frac{d_t - d'_{t'}}{d'_{t'} t' - d_t t}$ berechnet sind:

I. Col.	II. Col.	III. Col.
0°	1.16001	
10°	1.14815	0.001032
20°	1.13535	0.001140
30°	1.11900	0.001505
40°	1.10437	0.001379
50°	1.08684	0.001724
60°	1.06895	0.001827
70°	1.05051	0.001962
80°	1.03351	0.001859
90°	1.01258	0.002476

Wie man aus Columne III sieht, zeigt das Aethylchlorocarbonat in seinem Ausdehnungscoëfficienten einige Unregelmässigkeiten, nämlich zwei Krümmungen der Curve, welche sich bei 40° und 80° wahrnehmen lassen. Hier ist noch zu bemerken, dass die Bestimmung des specifischen Gewichtes oberhalb 90° unausführbar ist, weil ein Theil der Flüssigkeit immer aus dem Dilatometer hinausgeschleudert wird.

Ausserdem bestimme ich die specifischen Gewichte noch für

$$d_{15} = 1.14396$$
$$d\tfrac{4}{15} = 1.14419$$
$$d\tfrac{4}{20} = 1.13519$$

Bei 15° C besitzt das Aethylchlorocarbonat ein specifisches Gewicht von 1.14396 und nicht 1.133, wie Dumas angegeben hat.

Das specifische Brechungsvermögen wurde mit Hülfe von Pulfrich's Refractometer bestimmt und dabei folgende Zahlen erhalten:

$$n\tfrac{20}{D} = 1.397376$$
$$d\tfrac{4}{20} = 1.13519$$

woraus man $R_M = M\frac{n-1}{d} = 37.98$ berechnet, während sich, mit Zugrundelegung der M. Le-Blanc'schen[1]) Zahl für Cl = 10.63, für das theoretische Molecular-Brechungsvermögen des Aethylchlorocarbonats die Zahl $R_M = 37.66$ ergiebt.

Die Dampfdichte bestimmte ich bei verschiedenen Temperaturen nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode und wurden dabei folgende Resultate erhalten:

No.	T_o	G	B_o	t_o	V_{oo}	D
1.	100°	0.1137	733.3	14.4	25.8	3.77
2.	»	0.1707	737.7	14.5	38.63	3.77
3.	180°	0.1486	732.5	15.4	34.23	3.75
4.	152°	0.0823	738.5	17.0	18.7	3.79
5.	»	0.1494	739.6	16.6	33.8	3.79
6.	»	0.1577	739.6	15.4	35.6	3.78
7.	182°	0.1237	746.3	16.0	27.4	3.82
8.	»	0.0686	746.6	15.7	16.2	3.73
9.	»	0.0807	746.5	14.6	18.4	3.70
10.	»	0.1086	731.5	16.4	25.43	3.71
11.	»	0.0935	742.2	17.6	21.43	3.75
12.	198°	0.1077	733.5	17.2	25.23	3.71
13.	»	0.1248	733.4	17.2	28.83	3.77
14.	»	0.1206	733.0	13.9	27.63	3.74
15.	240°	0.1007	734.6	16.2	23.23	3.74
16.	250°	0.0811	734.0	17.2	19.43	3.62
17.	»	0.1120	727.7	18.7	26.83	3.68
18.	»	0.1001	733.0	17.5	24.23	3.60
19.	»	0.1605	739.4	18.4	38.33	3.63
20.	277°	0.1275	734.7	16.8	31.03	3.56

Wie man aus obigen Zahlen sieht, zeigt das Aethylchlorocarbonat bis 250° normale Dampfdichte; erst bei 250° zerlegt es sich nur theilweise, nicht glatt und vollkommen, wie man in Lehrbüchern findet.

Lemberg. K. K. Technische Hochschule, im April 1882.

[1]) Zeitschrift für physik. Chem. 4, 554.

207. M. Schmoeger: Notiz über acetylirten Milchzucker und über die im polarisirten Licht sich verschieden verhaltenden Modificationen des Milchzuckers.

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

I. Ueber Acetylmilchzucker.

Die Einführung von Acetylgruppen in den Milchzucker wurde zuerst von Schützenberger in eingehender Weise versucht [1]) und zwar durch Erhitzen des Zuckers mit Essigsäureanhydrid. Die Producte, die er erhielt, waren (ebenso wie bei den anderen Zuckerarten) harzige, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Körper. Eine bestimmt krystallisirte Verbindung konnte er nicht erhalten. Herzfeld [2]) und Andere haben dann später nach der Liebermann'schen Methode (Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem essigsauren Natron) die Acetylverbindungen der Zuckerarten dargestellt und durchweg schön krystallisirte Körper erhalten. Schützenberger schreibt seinen Verbindungen meist schon dieselben Formeln zu, wie Herzfeld den seinigen in seinen letzten Untersuchungen; insbesondere will Schützenberger auch beim Milchzucker eine Octacetylverbindung erhalten haben.

Es hat also einiges Interesse, den Schützenberger'schen und Herzfeld'schen Körper, von denen jener — obschon beide Körper Octacetylmilchzucker sein sollen — amorph, dieser aber krystallinisch sein soll, einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.

Ich stellte zunächst nach der Liebermann'schen, resp. Herzfeld'schen Methode Octacetylmilchzucker dar.

Letzterer Autor schreibt vor 5 g Milchzucker mit 20 g Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem essigsaurem Natron ¾ Stunden lang am Rückflusskühler zu erhitzen und hierauf das Product mit Wasser zu behandeln, wobei sich der Acetylzucker ausscheidet. Wenn ich so verfuhr, erhielt ich sehr schlechte oder gar keine Ausbeute an krystallisirtem Zucker. Die Ausbeute wurde aber ganz ausgezeichnet (etwa das gleiche Gewicht des verwendeten Zuckers) wenn ich nur bis zum beginnenden Sieden des Essigsäureanhydrides erhitzte. Es tritt dann eine lebhafte Reaction ein, bei welcher sich der Zucker und das essigsaure Natron lösen, und diese (noch heisse) Lösung wird ohne weiteres Erhitzen in viel Wasser eingegossen. Der Zucker scheidet sich als Pflaster aus (da er beim Erwärmen unter Wasser schmilzt). Nach Entfernung des Wassers und Uebergiessen mit Al-

[1]) Ann. Chem. Pharm. LXXXIV, 74.

[2]) Inaugural-Dissertation, Halle, 1879. — Diese Berichte XIII, 265. — Chemiker-Zeitung 1887, Rep. 139.

kohol verwandelt er sich in ein krystallinisches Pulver — die von Herzfeld beschriebenen, rechtwinklichen Tafeln —, welches sich mit Leichtigkeit aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt. In diesem ist die Verbindung sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol aber sehr schwer. Eine Acetylbestimmung der mehrmals umkrystallisirten Verbindung ergab nach Schützenberger-Herzfeld's Methode:

(Erhitzen in der Druckflasche mit titrirter Schwefelsäure auf etwa 150° im Oelbade): 51.36 pCt. Acetyl.

Berechnet für: $C_{12}H_{14}O_{11}(CH_3CO)_8$: 50.74 pCt. Acetyl.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 80 und 85°. Herzfeld giebt ihn zu 87° an. Thatsächlich liegt er jedoch noch höher. Da die Verbindung nur in kochendem Alkohol leicht löslich ist, so krystallisirt sie nämlich schon aus dem noch warmen Alkohol aus und zwar offenbar etwas angeschmolzen. Die geschmolzene Verbindung hat aber den Schmelzpunkt von etwa 85°. Lässt man den Körper langsam in der Kälte auskrystallisiren, was unter Anwendung eines Gemisches von Alkohol und Chloroform — in letzterem löst sich der Körper fast in allen Verhältnissen — als Lösungsmittel leicht gelingt, so schmilzt er bei 95 bis 100°.

Das specifische Dehnungsvermögen des Octacetylmilchzuckers fand ich in etwa 10 procentiger, chloroformiger Lösung: $[\alpha]_D = -3.5°$; also eine schwache Linksdrehung und zwar constant ohne Bi- oder Halbrotation.

Ich versuchte nun die Schützenberger'sche Verbindung darzustellen. Ich erhielt jedoch auch bei mehrstündigem Erhitzen von fein gepulvertem Milchzucker mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler keine bemerkbare Einwirkung. Ich setzte infolgedessen, wie dies Schützenberger wenigstens bei anderen Zuckerarten auch gethan hat, etwas Eisessig zu (5 g Milchzucker, 22 g Essigsäureanhydrid, 10 g Eisessig). Es trat dann bald Lösung des Zuckers ein. Das überschüssige Essigsäureanhydrid und die Essigsäure wurden hierauf in einer Schale auf dem Wasserbade verjagt. Giesst man nämlich direct die Lösung in Wasser, so scheidet sich Nichts oder nur wenig aus, da die Essigsäure stark lösend wirkt.

Man erhält so einen hornartigen, in Wasser schwer löslichen Körper. Beim Erwärmen schmilzt derselbe unter Wasser (und löst sich dabei theilweise auf) ähnlich wie die Herzfeld'sche Verbindung. In kaltem Alkohol ist er fast in allen Verhältnissen löslich.

Aus diesem Körper Krystalle zu erhalten, gelang mir zunächst ebensowenig wie Schützenberger. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 80° und er enthält einige 40 pCt. Acetyl. Da der Körper auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen ist, so kann er schon deshalb mit der sehr leicht krystallisirenden Herzfeld'schen Verbindung nicht

identisch sein. Ich zerlegte nun das Schützenberger'sche Product nach seiner Löslichkeit in Wasser in drei Fractionen und zwar z. B. in folgendem Mengenverhältniss und mit dem beigeschriebenen Acetylgehalt.

Fraction I: 9.5 g, in Wasser sehr schwer löslich, enthielt 48.04 pCt. Acetyl.
Fraction II: 12 g, in Wasser schwer löslich, enthielt 44.81 pCt. Acetyl.
Fraction III: 3.7 g, in Wasser leicht löslich, enthielt 41.24 pCt. Acetyl.

Der Schmelzpunkt aller drei Fractionen lag bei etwa 80°. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ von Fraction II in 10procentiger, chloroformiger Lösung wurde zu etwa $+43^0$ gefunden. Schützenberger giebt für sein in Wasser unlösliches Product $+31^0$ an. Bei etwa 52° C soll es erweichen.

Aus Fraction I, aber auch nur aus dieser, gelang es mir nun endlich mittelst Alkohol und Aether Krystalle zu bekommen. Dieselben zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, die charakteristische, von Herzfeld angegebene Form, schmolzen bei 87°, aus Alkohol und Chloroform in der Kälte krystallisirt bei 95 bis 100°, und enthielten 51.57 pCt. Acetyl (siehe oben).

Aus 20 g Fraction I erhielt ich knapp 2 g Krystalle; also kaum 4 pCt. des gesammten Schützenberger'schen Productes. Dieses enthält also allerdings geringe Mengen Octacetylmilchzucker, besteht aber zum bei weitem grössten Theil aus anderen, nicht krystallisirenden Körpern, die auch das Krystallisiren des Octacetylmilchzuckers verhindern, resp. erschweren. Diese amorphen Körper sind entweder ein Gemisch von niedriger acetylirten Milchzuckerverbindungen, oder, wie mir wahrscheinlicher erscheint, von acetylirten Umsetzungsproducten. Erhitzt man nach der Liebermann'schen Methode länger als ich es gethan, so erhält man nämlich anscheinend dieselben Körper.

Um zu entscheiden, was diese Producte sind (die Elementaranalyse giebt hier natürlich keinen Aufschluss) versuchte ich krystallisirte Verbindungen mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin darzustellen; leider mit negativem Erfolg.

Bringt man zur Darstellung des Hydrazons die Schützenberger'schen Körper, oder auch die Herzfeld'sche Verbindung in concentrirter Lösung (ich wandte Chloroform als Lösungsmittel an) mit Phenylhydrazin zusammen, so erhält man nach einiger Zeit allerdings eine starke Krystallisation. Diese Krystalle, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Absaugen auf Thonplatten von dem anhaftenden, schmierigen Körper gereinigt, erwiesen sich aber nur als Acetylphenylhydrazin.

Es werden also Acetylgruppen aus dem Zucker abgespalten und diese verbinden sich mit dem Phenylhydrazin.

Gefunden: Schmelzpunkt 129°, und 18.83 pCt. Stickstoff.
Berechnet für: $CH_3CON_2H_2C_6H_5$: 18.66 pCt. Stickstoff.

Auch bei Versuchen das Osazon darzustellen wurde neben schmierigen Producten nur Acetylphenylhydrazin erhalten.

Hydroxylamin lieferte mir ebenfalls keine krystallisirte Verbindung.

II. Ueber die im polarisirten Licht sich verschieden verhaltenden Modificationen des Milchzuckers.

Ich möchte noch kurz zwei kleine Versuche erwähnen, die ich mit den früher von mir dargestellten[1]) verschiedenen Modificationen des Milchzuckers ausgeführt habe.

Ich erhielt diese Körper ohne die geringste Schwierigkeit nach dem von mir angegebenen Verfahren. Es blieb immer halbrotirender Zucker zurück, wenn ich 2 bis 6 g Zucker enthaltende Lösung in einer Platin- (oder auch Porzellan-) Schale auf lebhaft siedendem Wasserbade mit (oder auch ohne) Umrühren zur vollständigen Trockne verdampfte; was 12 Stunden und länger dauert. Die Modification mit schwacher Birotation (eventuell mit constanter Drehung) erhielt ich immer, wenn ich nicht mehr als 7 ccm einer etwa 10procentigen Zuckerlösung in einer Platinschale eindampfte. Auch hier erstarrt der Zucker anscheinend krystallinisch, aber mit anderem Aussehen als der halbrotirende Zucker.

Beide Mal liegt ein wasserfreier, krystallinischer Milchzucker vor, und doch sind es zwei verschiedene Körper. Es ist hier schwer das verschiedene Verhalten der Lösungen im polarisirten Licht durch den Krystallwassergehalt zu erklären[2]). Man könnte also wohl daran denken, dass hier ein Multiplium des normalen Moleculargewichtes vorliegt. Versuche mit der Raoult'schen Gefrierpunktsbestimmungsmethode ergaben jedoch ein negatives Resultat. Für gewöhnlichen Milchzucker wurde (unter Anwendung einer etwa 10procentigen Lösung) das Moleculargewicht = 399, für halbrotirenden (wasserfreien) Zucker = 360 gefunden. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ist = 360.

Auch der Brechungsexponent und die Dispersion der wässrigen Lösungen sowohl von halbrotirendem als von birotirendem Milchzucker, im Abbe'schen Refractometer beobachtet, verändern sich beim Stehen der Lösungen (Uebergang in die constant drehende Modification) nicht.

Göttingen, agriculturchem. Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte XIII, 1915 und XIV, 2121.

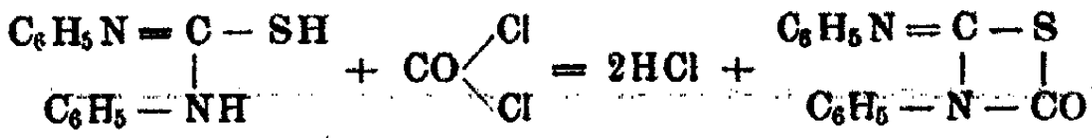
[2]) Für die Richtigkeit dieser Erklärung der bei mehreren Zuckerarten auftretenden Halb- oder Birotation hat neuerdings Jacobi, — Inaugural-Dissertation, Würzburg, 1891 — experimentelle Beweise beizubringen gesucht.

208. Martin Freund und Hans Wolf: Ueber die Einwirkung von Thiophosgen auf aromatische Sulfoharnstoffe.

(Mittheil. aus der chem. Abtheil. des pharmakol. Inst. zu Berlin).

(Eingegangen am 16. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Freund.)

Vor einigen Jahren hat W. Will das Verhalten aromatischer Sulfoharnstoffe gegen Chlorkohlenoxyd studirt und dabei gefunden, dass, wenn man beispielsweise Thiocarbanilid in Anwendung bringt, die Reaction im Sinne folgender Gleichung verläuft [1]).



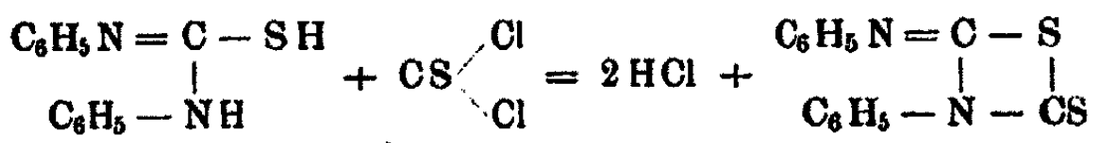
In Bezug auf das Thiophosgen bemerkt Will, dass dieses unter gleichen Umständen, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur, auf das Sulfocarbanilid nicht einwirkt.

Bei der Analogie, welche Phosgen und Thiophosgen so vielfach in ihren Reactionen zeigen, und welche der Eine von uns bei der Herstellung der Oxy- und Thiobiazolone so oftmals zu beobachten Gelegenheit hatte [2]), schien es uns von Interesse jene Angabe Will's einer Prüfung zu unterziehen.

Es hat sich dabei ergeben, dass, wenn man Diphenylsulfoharnstoff, in Aether oder Benzol suspendirt, in der Kälte mit Thiophosgen behandelt, in der That eine Reaction nicht vor sich zu gehen scheint; die Mischung bleibt äusserlich unverändert, während bei Anwendung von Phosgen alsbald Lösung eintritt. Nichtsdestoweniger aber findet Einwirkung statt, und es ist uns gelungen einen bei 78° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung.

$C_{14}H_{10}N_2S_2$

zu isoliren, dessen Bildung sich folgendermaassen vollzieht:



Dass das gewonnene Product in der That eine analoge Zusammensetzung besitzt, wie das von Will mit Phosgen erhaltene, ergiebt sich aus dem Umstande dass man das erstere durch Entschwefeln glatt in das letztere überführen kann.

Im Anschluss an die von Will angewandte Nomenclatur haben wir die Verbindung mit dem Namen »Thiocarbonyl-thiocarbanilid« bezeichnet.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1486.

[2]) Diese Berichte XXI, 2456; XXIII, 2821; XXIV, 4178.

Lässt man Chlorkohlensulfid in der Wärme auf in Benzol suspendirten Diphenylsulfoharnstoff einwirken, so tritt die Bildung des Thiocarbonyl-thiocarbanilid zurück gegen die eines anderen schwefelhaltigen, bei 156° schmelzenden Körpers, während sich gleichzeitig beträchtliche Mengen von salzsaurem Triphenylguanidin in dem Reactionsproduct vorfinden.

Die Vermuthung, dass der neue Körper seine Entstehung der Einwirkung von einem Molekül Thiophosgen auf zwei Moleküle Harnstoff verdanke, oder dass eine dem Thiocarbonyl-thiocarbanilid isomere oder polymere Verbindung entstanden sei, wurde von vornherein durch die Ergebnisse der Analysen ausgeschlossen, aus welchen sich die Formel

$$C_{14}H_{10}N_2S_3$$

berechnete.

Diese Zusammensetzung wies vielmehr darauf hin, dass die Elemente des Thiophosgens bei der Bildung jenes Körpers überhaupt nicht betheiligt sind. Berücksichtigt man nun das gleichzeitige Auftreten von Triphenylguanidin, so lässt sich eine Erklärung für das Entstehen jener beiden Verbindungen durch die Annahme geben, dass zuerst zwei Moleküle des Harnstoffs in folgender Weise auf einander einwirken.

$$2CS(NHC_6H_5)_2 = C\begin{cases}NHC_6H_5\\ =NC_6H_5\\ NHC_6H_5\end{cases} + CS\begin{cases}NHC_6H_5\\ SH\end{cases}$$

Die Verwandlung der unbeständigen Phenyldithiocarbaminsäure in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S_3$ wäre alsdann leicht zu verstehen:

$$2CS\begin{cases}NHC_6H_5\\ SH\end{cases} = H_2S + H_2 + C_{14}H_{10}N_2S_3$$

Dass in der That das Thiophosgen an der Reaction keinen directen Antheil nimmt, geht mit Sicherheit aus einer andern Bildungsweise des neuen Körpers hervor. Bei Durchsicht der Literatur haben wir nämlich gefunden, dass Proskauer und Sell [1]) jene Verbindung bereits einmal in Händen gehabt haben. Sie gewannen dieselbe, indem sie das Product, welches sich durch Einwirkung von Brom auf eine Chloroformlösung von Phenylsenföl bildet und welchem sie die Formel

$$C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2$$

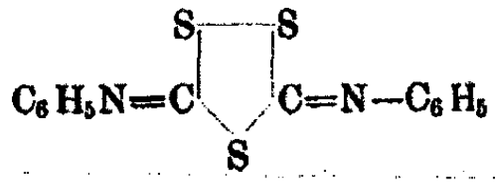
zuschreiben, mit Alkohol kochten. Sie erhielten so einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 152°, für welchen sie die Zusammensetzung

$$C_{14}H_{10}N_2S_3.$$

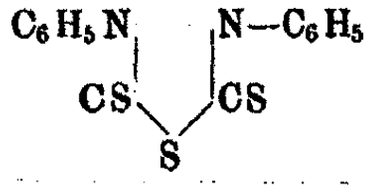
[1]) Diese Berichte IX, 1262.

ermittelten. Wir haben bei unserer Verbindung den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 156° beobachtet. Da aber die Zusammensetzung der beiden Producte die nämliche ist und die von Proskauer und Sell gegebene Beschreibung ihres Körpers genau auf den unsrigen passt, so hegen wir an der Identität beider keinen Zweifel. Für die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S_3$ sind besonders folgende drei Formeln ins Auge zu fassen:

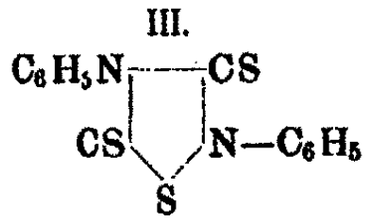
I.



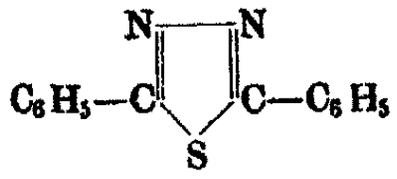
II.



III.

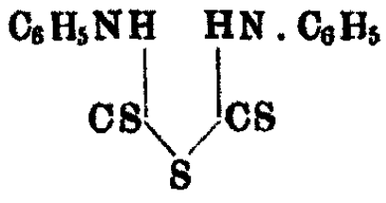


Proskauer und Sell haben nur die erste derselben discutirt; uns will es dagegen scheinen, als ob diese weniger in Betracht käme als die zweite oder dritte. Es ist eine ganze Reihe von Fällen bekannt, in welchen Verbindungen, die dem Sulfocarbanilid nahe stehen, durch Oxydation in Derivate eines aus Schwefel, zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Systems übergehen. Wir brauchen nur an den aus dem Thiobenzamid gewonnenen Körper zu erinnern, welchem v. Hofmann[1]) die Constitution



zuschreibt, sowie an die von Hector[2]) durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf geschwefelte Harnstoffe hergestellten Verbindungen, die in ähnlicher Weise formulirt worden sind.

Die zweite der oben aufgestellten Formeln schliesst sich jener Auffassung an. Es wäre alsdann die Bildung eines Zwischenproductes



anzunehmen, welches unter Verlust zweier Wasserstoffatome in die

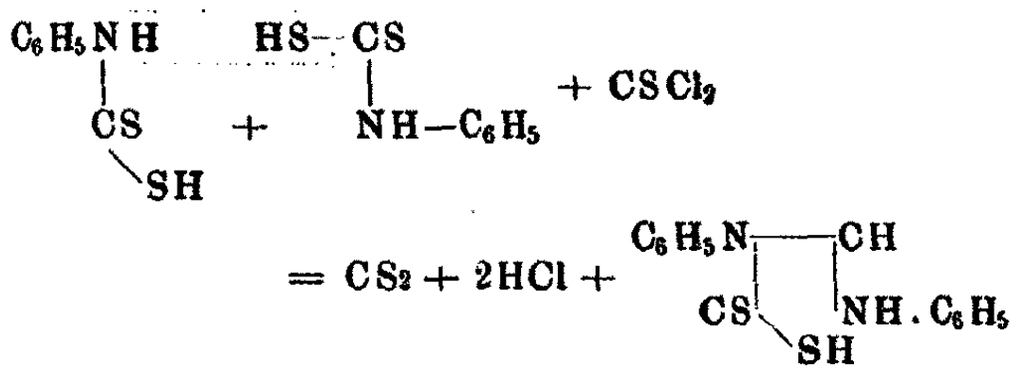
[1]) Diese Berichte II, 646.

[2]) Diese Berichte XXII, 1176; XXIII, 357; Chem.-Ztg. 1891, 884.

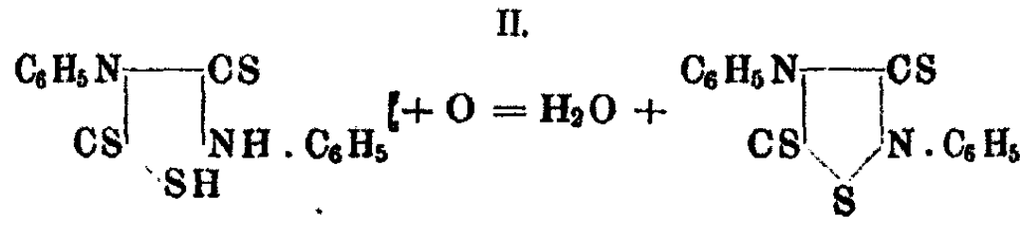
Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S_3$ übergehen würde. Ein solches Sulfanhydrid der Phenyldithiocarbaminsäure ist vor Kurzem von Losanitsch[1]) dargestellt worden. Besitzt diese Substanz in der That die Formel, welche ihr der Entdecker zuschreibt und gelingt es dieselbe in unsre Verbindung überzuführen, so wäre die Frage nach der Constitution der letzteren gelöst.

Vorläufig jedoch ist auch die dritte Formel nicht von der Hand zu weisen, zumal sich mit dieser die Bildung von Diphenylharnstoff, welche Proskauer und Sell bei der Behandlung mit alkalischem Bleihydroxyd constatirt haben, am besten erklärt. Man müsste das Entstehen des Körpers $C_{14}H_{10}N_2S_3$ als in zwei Phasen verlaufend sich vorstellen.

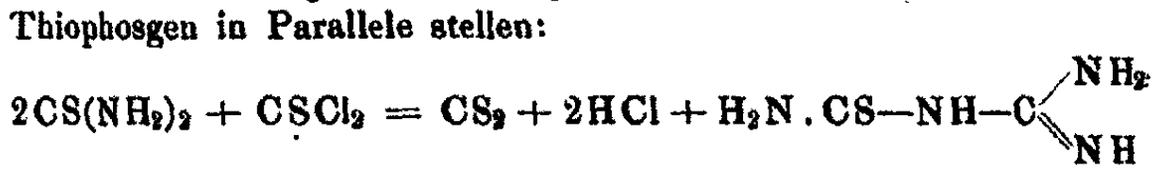
I.



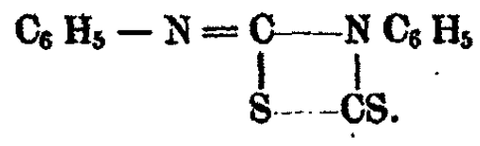
II.



Mit der ersten Reactionsphase könnte man die von Rathge[2]) beobachtete Bildung von Thiodicyandiamidin aus Sulfoharnstoff und Thiophosgen in Parallele stellen:



Thiocarbonylthiocarbanilid



Der fein zerriebene und vorher bei 100° im Luftbade getrocknete Diphenylsulfoharnstoff wurde in einem kleinen Kölbchen in wasserfreiem Aether suspendirt, und die Masse unter fortwährendem Um-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3023.

[2]) Diese Berichte XI. 962.

schütteln nach und nach mit einer Mischung von Thiophosgen[1]) und Aether im Ueberschuss versetzt. Obwohl eine schwache Wärmeentwicklung beobachtet wurde (ein hineingehaltenes Thermometer stieg um etwa 10°), so machte sich sonst kein Zeichen einer Einwirkung bemerkbar. Die Masse hatte sich scheinbar gar nicht verändert, nur dass sie bei einigem Stehen zusammenbackte. Der Inhalt des Kolbens wurde sofort in eine flache Schale gegossen, der grösste Theil des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, und dann die ganze Masse zur Entfernung des überschüssigen Thiophosgens auf eine Thonplatte gestrichen. So getrocknet bildet das Product eine gelbe, zum Theil krystallinische Masse, welche in heissem verdünntem Alkohol gelöst wurde. Dabei schmolz der Körper unter demselben und setzte sich bei einem Mangel an Alkohol als gelbes, in der Kälte erstarrendes Oel am Boden des Gefässes ab.

Beim Erkalten des Lösungsmittels schieden sich gelbe Nadeln ab, welche sich nach zweimaligem Umkrystallisiren als rein erwiesen und dann den Schmelzpunkt 78/79° zeigten. (Die Ausbeute betrug etwa 15 pCt. der Theorie.)

Das so gewonnene Product wurde im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure getrocknet und darauf der Analyse unterworfen.

I. 0.2232 g Substanz gaben 0.5100 g Kohlensäure, 0.0831 g Wasser.
II. 0.2436 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 22° und 754 mm Druck.
III. 0.2280 g Substanz gaben 21.4 ccm Stickstoff bei 24° und 760 mm Druck.
IV. 0.4676 g Substanz gaben 0.8071 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2S_2$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	62.22	62.32	—	—	— pCt.
H	3.70	4.13	—	—	— »
N	10.38	—	10.2	10.65	— »
S	23.70	—	—	—	23.6 »

Der neue Körper bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 78/79°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Löslich mit gelber Farbe in kalter concentrirter Schwefelsäure; daraus durch Wasser unverändert fällbar. Löslich in heissem Eisessig, Chloroform,

---

[1]) Das für die folgenden Versuche erforderliche Thiophosgen wurde von der Firma Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen.

Ein Theil der Flüssigkeit, welcher während des Sommers mehrere Wochen unberührt geblieben war, zeigte die von Rathke am Thiophosgen beobachtete Polymerationserscheinung. (Schöne, grosse, schwach gelb gefärbte Krystalle.)

Methylalkohol und Aceton, aus dem er in besonders schönen Nadeln krystallisirt. Bei längerem Stehen am Licht bräunt sich der Körper ein wenig.

Verhalten des Productes gegen Anilin.

Die Substanz wurde etwa eine Stunde mit Anilin am Rückflusskühler gekocht. Die so erhaltene Lösung wurde in eine Schale gegossen und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure bis zur Neutralisation des überschüssigen Anilins versetzt. Die sich dabei ausscheidende Krystallmasse, zum grössten Theile aus salzsaurem Anilin bestehend, wurde auf ein Filter gebracht und wiederholt mit mässig warmem Wasser gewaschen. Der Filterrückstand, eine voluminöse, weisse Masse, wurde auf einer Thonplatte getrocknet und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so perlmutterglänzende Blättchen von Schmp. 149°.

Die Vermuthung, dass hier Diphenylsulfoharnstoff vorlag, bestätigte sich durch die Elementaranalyse. Die Reaction war also in folgendem Sinne verlaufen:

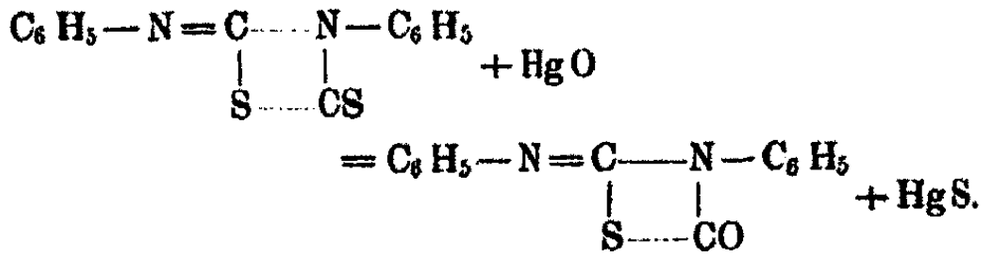
$$C_{14} H_{10} N_2 S_2 + 2 C_6 H_5 NH_2 = 2 C_{13} H_{12} N_2 S.$$

Das von Will gefundene Carbonylthiocarbanilid geht übrigens unter gleichen Bedingungen in Diphenylsulfoharnstoff und Carbanilid über.

Entschwefelung des Thiocarbonylthiocarbanilids.

Der Körper wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Schon nach kurzer Zeit trat Schwärzung ein. Nach etwa vierstündigem Digeriren wurde die Lösung heiss von dem gebildeten Schwefelquecksilber abfiltrirt. Nach dem Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches erst nach 24stündigem Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde auf Thon gestrichen und dann in heissem, verdünntem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisirten glänzende Prismen vom Schmp. 84° aus. Durch Erhitzen derselben mit metallischem Natrium und Prüfung des wässerigen Auszuges der Schmelze konnte kein Schwefel nachgewiesen werden (der Schwefel entweicht im Kohlenoxysulfid), dagegen nach Oxydation der Substanz mit Salpetersäure im Einschlussrohr. Durch den Schmelzpunkt sowohl, als durch die Elementaranalyse erwies sich der Körper identisch mit dem von Will gefundenen Carbonylthiocarbanilid. (Will, Schmp. 87°.)

Die Reaction verlief also im Sinne der Gleichung:



Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates führte zu folgenden Werthen:

0.1935 g Substanz gaben 0.4669 g Kohlensäure und 0.0750 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2SO$	Gefunden
C	66.14	65.77 pCt.
H	3.93	4.28 »

Verhalten des Körpers gegen Alkalien und Mineralsäuren.

Das Thiocarbonylthiocarbanilid ändert sich beim Kochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure nicht, auch längeres Erhitzen mit verdünnter Natronlauge greift den Körper kaum an, obwohl dabei ein schwacher Phenylsenfölgeruch auftritt. Beim Erhitzen mit ganz concentrirter Kalilauge dagegen zerfällt die Verbindung leicht in Anilin, Phenylsenföl, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

In einem kleinen Siedekolben, dessen Hals durch einen Kork verschlossen war, und dessen Abflussrohr in ein mit Salzsäure gefülltes Reagenzglas führte, wurden $1^1/_2$ g der Substanz mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1.4 erhitzt. Anfangs war keine Einwirkung bemerkbar, die Krystalle schmolzen in der Flüssigkeit; bei stärker werdender Concentration aber begannen sich weissliche Nebel auf der Oberfläche der Salzsäure zu bilden, und zugleich rannen Oeltröpfchen im Abflussrohr herab. Nach kurzer Zeit war die Reaction beendet. Beim Erkalten des Kolbens erstarrte der Inhalt zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche beim Uebergiessen mit Salzsäure Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entwickelte.

Die im Reagenzglase befindlichen Oeltropfen wurden durch Ausschütteln mit Aether von der salzsauren Lösung getrennt. Das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel erwies sich als Phenylsenföl theils durch den Geruch, theils durch die Bildung von Sulfocarbanilid beim Zusammenbringen mit Anilin (Schmp. 149°).

Die salzsaure Lösung hinterliess beim Verdampfen einen festen Rückstand, aus dem mit Natronlauge ein Oel abgeschieden werden konnte. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen und charakterisirte sich nach dem Verdunsten desselben durch die Prüfung mit Chlorkalklösung als Anilin.

Die Substanz wurde ferner im Einschlussrohr zwei Stunden mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt. Dabei hatte der Körper gar keine Veränderung erlitten. Nach 2stündigem Erhitzen auf 130° öffnete sich das Rohr unter schwachem Druck, und es entwichen geringe Mengen von Schwefelwasserstoff. Nach einstündigem Erhitzen dagegen auf 160° war eine vollständige Zersetzung des Materials eingetreten. Als gasförmiges Product fand sich Schwefelwasserstoff und in der Lösung salzsaures Anilin.

Verbindung, $C_{14}H_{10}N_2S_3$.

Erwärmt man eine Suspension von Diphenylsulfoharnstoff und Benzol auf Zusatz von Thiophosgen in einer offenen Schale auf dem Wasserbade, so tritt bald unter Salzsäureentwicklung Lösung ein, und es resultirt ein zähflüssiges, schweres Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dampft man das Benzol bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade ab und nimmt den Rückstand in heissem absolutem Alkohol auf, so geht ein Theil in Lösung, während ein schwer löslicher Theil zurückbleibt. Der letztere wurde wiederholt aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmp. 156°.

Der Körper bildet schöne, tief gelb gefärbte Nadeln, die sich nur schwierig in absolutem Alkohol lösen, unlöslich in Wasser sind, dagegen leichter löslich in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und warmem Eisessig, aus dem er beim Erkalten, wie beim Verdünnen mit Wasser krystallisirt. Ebenso löst er sich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure und ist aus der Lösung durch Wasser unverändert fällbar. Der zur Analyse verwendete Theil der Substanz wurde im Luftbade bei etwa 120° getrocknet.

I. 0.2246 g Substanz gaben 0.4545 g Kohlensäure und 0.0740 g Wasser.
II. 0.2217 g Substanz gaben 0.4490 g Kohlensäure und 0.0714 g Wasser.
III. 0.2342 g Substanz gaben 19.6 ccm Stickstoff bei 12° und 766 mm.
IV. 0.5449 g Substanz gaben 1.2393 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2S_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	55.62	55.16	55.21	—	—	pCt.
H	3.31	3.65	3.56	—	—	»
N	9.27	—	—	9.9	—	»
S	31.78	—	—	—	31.23	»

Der bei der Darstellung dieses Productes entstandene leichter lösliche Theil wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bestand, wie der Schmelzpunkt (78°) zeigte, aus geringen Mengen von Thiocarbonylthiocarbanilid.

Die Mutterlaugen von letzterem wurden vereinigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der so erhaltene Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen. Die filtrirte wässerige Lösung wurde wiederum ausgetrocknet. Dabei hinterblieb eine weisse Masse, welche durch wenige Tropfen kalten absoluten Alkohols in Lösung ging. Aus derselben schied sich auf Zusatz von Aether ein weisses Krystallpulver ab, welches durch wiederholtes Lösen in wenig absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt werden konnte und dann unter Zersetzung bei 245° schmolz. Es erwies sich als chlorhaltig und schwefelfrei. Die Substanz löste sich ausserordentlich leicht in heissem Wasser. Aus dieser Lösung liess sich auf Zusatz von Natronlauge eine weisse, feste Base abscheiden, welche, mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne, glänzende Prismen darstellte, die bei 147° schmolzen. Die aus den Eigenschaften dieser Verbindung, sowie aus denen ihres Chlorhydrats hergeleitete Vermuthung, dass in ihr Triphenylguanidin vorlag, fand durch die Elementaranalyse ihre Bestätigung:

I. 0.2091 g Substanz gaben 0.6061 g Kohlensäure und 0.1183 g Wasser.

II. 0,2335 g Substanz entwickelten 30.6 ccm Stickstoffgas bei 21° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$	Gefunden I.	II.	
C	79.44	79.05	—	pCt.
H	5.92	6.26	—	»
N	14.63	—	14.84	»

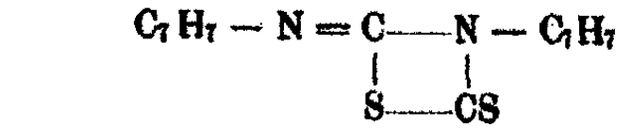
Versuche mit dem Körper vom Schmp. 156°.

Die alkoholische Lösung der Substanz wurde mit frischgefälltem Queckeilberoxyd mehrere Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Die Bildung von Schwefelquecksilber trat nur langsam ein. Das Filtrat von letzterem schied beim Erkalten einen Theil unveränderten Ausgangsmaterials ab, von welchem die Lösung durch Filtriren getrennt wurde. Nach dem Abdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur blieb eine fast farblose, ölige Masse zurück, welche durch keins der üblichen Mittel krystallisirt erhalten werden konnte.

Nach längerem Kochen mit Anilin unter Rückfluss wurde der Körper unverändert vorgefunden. Ebenso wirkte ein zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gar nicht ein.

Von verdünnten Säuren und Alkalien wird das Product kaum angegriffen, dagegen leicht und vollständig zersetzt durch concentrirte Kalilauge. Die Anordnung des Versuches ist dieselbe wie beim Thiocarbonylharnstoff. Die resultirenden Producte sind wie bei diesem: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Phenylsenföl.

Thiocarbonyldi-*p*-tolylthioharnstoff,



Die Darstellung desselben ist im wesentlichen die gleiche wie beim Phenylkörper.

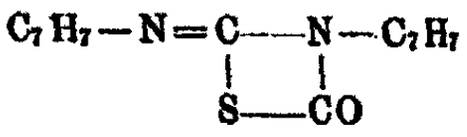
Trockener Di-*p*-tolylthioharnstoff (Schmp. 172°) wurde in wasserfreiem Aether suspendirt, mit einer Mischung von Chlorkohlensulfid und Aether versetzt und nach häufigem Umschütteln etwa eine halbe Stunde sich selbst überlassen. Auch hier hatte sich die Masse scheinbar gar nicht verändert. Sie wurde auf ein Filter gegossen und mit Aether mehrmals ausgewaschen. Die gelbbraune ätherische Lösung, welche fast ganz frei von verharzter Substanz war, hinterlies beim Abdunsten des Aethers feine, lange, gelblich gefärbte Nadeln, die sich nach einmaligem Umkrystallisiren als ganz rein erwiesen und dann den Schmp. 109° hatten. Die Ausbeute betrug etwa 10 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. In Wasser ist er unlöslich. Er zeichnet sich wie die beiden vorigen durch ganz hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Bei seiner Darstellung trat stets ein intensiver Anisgeruch auf.

I. 0.2193 g Substanz gaben 0.5191 g Kohlensäure und 0.0999 g Wasser.
II. 0.3562 g Substanz gaben 0.5497 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2S_2$		Gefunden I.	II.
C	64.33	64.52	— pCt.
H	4.69	5.06	— »
S	21.47	—	21.17 »

Der Körper lässt sich wie der analoge der Phenylreihe durch frisch gefälltes Quecksilberoxyd leicht entschwefeln. Die vom Schwefelquecksilber heiss abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Bei hinreichender Concentration und Zusatz eines Tropfens Wasser schieden sich feine Nädelchen aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 112° zeigten. Sie stellen den sauerstoffhaltigen Körper der Tolylreihe dar,



sind also mit dem von Will gefundenen Carbonylditolylthioharnstoff (Will, Schmp. 116°) identisch.

Bei längerem Kochen mit Anilin unter Rückfluss und nach der Neutralisation mit Salzsäure, hinterbleibt eine zähe, ölige Substanz,

welche erst mit Wasser zur Entfernung des salzsauren Anilins, dann mit absolutem Alkohol behandelt wurde. Erst nach längerem Stehen im Vacuum und Reiben mit Aether erstarrte der Rückstand zum Theil. Aus der Krystallmasse liessen sich zwei Producte isoliren:

1. Ein leichter löslicher Theil, bestehend aus Blättchen vom Schmp. 147/48°, Sulfocarbanilid (Schmp. 149°).
2. Ein schwerer löslicher Theil vom Schmp. 164—167°, der den Ditolylthioharnstoff darstellt (Schmb. 172°).

Thiocarbonyl-β-dinaphtylthioharnstoff,

$$C_{10}H_7-N=C(-S-)-N-C_{10}H_7$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad S\quad\; CS$$

Der ganz trockene und fein gepulverte β-Dinaphtylsulfoharnstoff (Schmp. 197°) wurde in Benzol suspendirt, mit einer Mischung von Thiophosgen und Benzol versetzt und eine Zeit lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa halbstündigem Sieden war eine vollständige Lösung des Harnstoffs eingetreten, und die Flüssigkeit hatte eine dunkelbraune Farbe angenommen. Die von dem geringen harzigen Rückstande abfiltrirte Lösung schied beim Erkalten eine gelbe, flockige Krystallmasse ab. Mehrmals aus heissem Benzol krystallisirt, schmolz das Product unter Gasentwicklung bei 152° und hinterliess einen Rückstand, welcher erst bei 224° schmolz. Unter dem Mikroskop erwies sich die Verbindung als ein Aggregat von sternförmig gruppirten Nädelchen.

Der Körper löst sich ziemlich schwer in heissem Benzol und Alkohol, ist indessen leichter löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig.

Die Analysensubstanz wurde im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.2372 g Substanz gaben 0.6229 g Kohlensäure und 0.0881 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{14}N_2S_2$		Gefunden
C	71.35	71.63 pCt.
H	3.78	4.13 »

Carbonylphenyl-p-tolylthioharnstoff, $C_{15}H_{12}N_2SO$.

Gut getrockneter Phenyl-p-tolylthioharnstoff (Schmp. 141°, erhalten durch Vereinigung von p-Toluidin und Phenylsenföl) wurde in Toluol suspendirt und dann mit der berechneten Menge einer Lösung von Phosgen in Toluol übergossen. Nach kurzer Zeit trat eine heftige Reaction ein. Es entwichen grosse Mengen von Salzsäuregas, und allmählich löste sich der Harnstoff zu einem schweren Oel, welches auf Zusatz einer weiteren Menge von Toluol in Lösung ging. Nachdem die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, wurde der

Kolbeninhalt in eine flache Schale gegossen, und das Toluol dem Verdunsten an freier Luft überlassen. Nach eintägigem Stehen waren am Rande des Gefässes Krystalle efflorescirt, welche durch Abkratzen mechanisch von der am Boden befindlichen Masse getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die so gereinigte Verbindung schmilzt bei 89° unter Kohlenoxysulfidentwicklung und bildet feine, glänzende, weisse Nadeln. Dieselben sind löslich in heissem Alkohol, Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure, ferner in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Der zur Analyse verwendete Theil des Körpers wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2143 g Substanz gaben 0.5242 g Kohlensäure und 0.0884 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2SO$		Gefunden
C	67.16	66.68 pCt.
H	4.47	4.57 »

Die bei der Darstellung des eben beschriebenen Körpers entstandene harzige Masse wurde nach mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe zum grössten Theil fest. Durch Aufstreichen auf Thon von dem anhaftenden Harz befreit und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt, stellt das Product feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 218° dar, welche sich als frei von Chlor und Schwefel erwiesen. Sie bestehen aus Phenyl-*p*-tolylharnstoff.

Carbonylphenyl-*β*-naphtylthioharnstoff, $C_{18}H_{12}N_2SO$.

Das scharf getrocknete und fein zerriebene Ausgangsmaterial (siehe unten Phenyl-*β*-naphtylthioharnstoff, Schmp. 165°) wurde in Toluol suspendirt und mit Phosgenlösung versetzt. Dabei zeigte sich keine merkliche Einwirkung. Die Reaction wurde eingeleitet durch gutes Umschütteln und schwaches Anwärmen auf dem Wasserbade. Alsbald trat eine reichliche Salzsäureentwicklung ein und zugleich die Abscheidung eines klaren Oeles am Boden des Kolbens. Das Product wurde in eine flache Schale gegossen, und das Toluol auf dem Wasserbade verdampft. Im Rückstande blieb eine weisse, krystallinische Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 117° zeigte und dann aus feinen weissen Nadeln bestand. Dieselben sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich dagegen in Wasser. Die Analysensubstanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1995 g Substanz gaben 0.5198 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2SO$		Gefunden
C	71.05	71.02 pCt.
H	3.94	4.30 »

Der für diesen Versuch erforderliche

Phenyl-β-naphtylthioharnstoff,

$$CS\begin{cases} NH.C_{10}H_7 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

wurde durch Vereinigung von Phenylsenföl mit β-Naphtylamin dargestellt.

Die so erhaltene Verbindung bildet weisse, stark glänzende, bei 165° schmelzende Blättchen, welche löslich sind in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig.

Der zur Analyse verwendete Theil der Verbindung wurde bei 100° im Luftbade getrocknet.

0.2352 g Substanz gaben 0.6322 g Kohlensäure und 0.1115 g Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2S$		Gefunden
C	73.38	73.29 pCt.
H	5.03	5.27 »

209. L. Spiegel: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nachdem Homolka[1]) im Cantharidin das innere Anhydrid einer Ketonsäure erkannt und unter anderem das Ketoxim desselben erhalten hatte, lag es nahe, die Einwirkung des Phenylhydrazins zu studiren und ist dieses auch durch Anderlini[2]) geschehen. Vor etwa Jahresfrist hatte auch ich, da mir beim Verfolgen der diesbezüglichen Literatur die letzterwähnte Arbeit anfänglich entgangen war, Versuche in dieser Richtung unternommen und war zu Resultaten gelangt, welche theilweise mit denen Anderlini's übereinstimmten. Da dieser eine Weiterführung seiner Untersuchung in Aussicht genommen hatte, nähere Mittheilungen über seine Absichten aber ablehnte, so war ich genöthigt, meine Arbeit zu unterbrechen, bis eine neue Publication Anderlini's[3]) mir die Gewissheit gab, dass

[1]) Diese Berichte XIX, 1082.
[2]) Diese Berichte XXIII, 485.
[3]) Diese Berichte XXIV, 1993.

derselbe die Phenylhydrazinreaction nicht weiter verfolge. Und doch war zu erwarten, dass hier noch andere Reactionsproducte auftreten müssten als der von Anderlini als Cantharidphenylhydrazon bezeichnete, bei 237—238° schmelzende Körper und das erst nachträglich von ihm als solches erkannte Acetyl-Phenylhydrazin (Schmelzpunkt 130—131°).[1])

Ich hatte schon bei meinen ersten Versuchen aus den Mutterlaugen in kleinen Mengen einen in weissen Nädelchen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 194—195° isoliren können, dessen Stickstoffgehalt zu 9.8 pCt. bestimmt wurde. In reichlicherer Menge wurde dieser Körper neben mehr oder weniger verschwindenden Mengen des höher schmelzenden erhalten, wenn die für die Darstellung der Hydrazone üblichen Bedingungen eingehalten wurden, nämlich beim Erwärmen von 2 Theilen Cantharidin mit einer Lösung von 3 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 4.5 Theilen Natriumacetat in 30 Theilen Wasser. Nach 1/4 stündigem Erwärmen im Wasserbade wurde die Krystallmasse abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz der Körper bei 194° (corr.). Die Analysen ergaben für die bei 100—110° getrocknete Substanz Werthe, welche auf die Formel $C_{16}H_{20}O_4N_2$ hinwiesen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}O_4N_2$
Kohlenstoff	63.00	63.15 pCt.
Wasserstoff	6.40	6.58 »
Stickstoff	9.3 9.64	9.21 »

Indessen widersprachen der Annahme, dass hier das Cantharidin als Anhydrid auf Phenylhydrazin eingewirkt habe, dass also Cantharidinsäurephenylhydrazid entstanden sei, sowohl die Darstellungsweise als das Verhalten der Substanz, welche sich als äusserst beständig gegen chemische Eingriffe erwies. (So blieb z. B. selbst längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure ganz unwirksam.) Dagegen zeigte sich, wenn die Substanz im Trockenschrank über 110° hinaus erhitzt wurde, eine allmähliche Abnahme des Gewichts unter gleichzeitigem Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes bis gegen 67 pCt. (Berechnet für $C_{16}H_{18}O_3N_2$ 67.13 pCt.) Eine völlige Gewichtsconstanz war auf diesem Wege nicht zu erreichen, da schliesslich eine weitergehende Zersetzung eintrat. So konnte auch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob hierbei Anderlini's Cantharidphenylhydrazon entsteht. Nur soviel scheint sicher zu sein, dass das Phenylhydrazin bei dieser Darstellung mit seiner Ketongruppe in Reaction tritt. Möglich ist es, dass

[1]) Diese Bezeichnung ist entschieden unrichtig. Der betr. Körper ist leicht in Wasser löslich, giebt schon bei geringem Erwärmen mit Säuren deutlichen Essiggeruch und ist wohl als essigsaures Phenylhydrazin zu betrachten.

das hierbei austretende Wassermolekül gleichzeitig das Anhydrid in die Säure verwandelt, dass also der fragliche Körper eine Cantharidphenylhydrazonsäure ist. Es liegen hierfür bereits weitere Anhaltspunkte vor, doch möchte ich die ausführlichere Mittheilung noch bis zur völligen Aufklärung verschieben und mir vorläufig nur dieses Gebiet für einige Zeit reserviren. Ferner soll noch des Näheren untersucht werden, ob dem Cantharidphenylhydrazon Anderlini's wirklich die von ihm aufgestellte Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ zukommt, da gerade hier nach Darstellung und Reactionen die Formel $C_{16}H_{20}N_2O_4$ wahrscheinlicher wäre. Eine ganze Anzahl von mir und auf meine Veranlassung vorgenommener Analysen ergab Werthe, die zwischen den für beide Formeln sich berechnenden in der Mitte liegen. Durch fortgesetzte Reinigung der Substanz wird diese Frage ihrer Lösung leicht zugeführt werden können.

Berlin. Pharmakologisches Institut der Universität.

---

210. Giacomo Ciamician und Paul Silber: Ueber das Verhalten der Oxymethylengruppe im Isosafrol.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In letzter Zeit haben wir öfters Gelegenheit gehabt, das Verhalten der Oxymethylengruppe, die sich häufig in den in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen vorfindet, kaustischen Alkalien gegenüber zu studiren. Die Gruppe besitzt nun in den verschiedenen Verbindungen, in denen sie enthalten ist, ein so verschiedenes Verhalten, dass es schwierig ist, eine allgemeine Regel hierfür aufzustellen. Man kann nur sagen, dass sie im Allgemeinen Säuren und Alkalien gegenüber weniger widerstandsfähig ist, als die Oxymethylgruppe. Jodwasserstoffsäure spaltet sie leicht ab, aber man weiss nicht genau, in welcher Weise diese Spaltung verläuft. Lässt man beispielsweise in dem bekannten Zeisel'schen Apparat obige Säure auf Piperonylsäure einwirken, so erhält man Protocatechusäure, während in der alkoholischen Silberlösung eine Fällung entsteht. Dies bestätigt die von uns[1]) und anderen[2]) beobachtete Thatsache, dass die Gegenwart der Oxymethylengruppe bei der Bestimmung der Methoxylgruppe nach der Zeisel'schen Methode ohne Einfluss ist. Nach Fittig und

[1]) Diese Berichte XXI, 2132; XXIV, 2984.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3818.

Remsen[3]) vollzieht sich die Verwandlung der Piperonylsäure in Protocatechusäure durch Einwirkung von Säuren einfach unter Abscheidung von Kohle.

Die Alkalien verseifen im Allgemeinen die Oxymethylengruppe leichter als das Oxymethyl. Schmelzendes Kali spaltet sowohl das eine wie das andere ab; so erhält man beispielsweise sowohl aus Veratrumsäure[4]), wie auch aus Piperonylsäure[5]) Protocatechusäure. Alkoholische Kalilösung greift in vielen Fällen, indem sie das Oxymethyl unverändert lässt, nur die Oxymethylengruppe an; so erhielten wir seinerzeit aus der Apiolsäure Dimethylapionol[6]).

Die gegenwärtige Untersuchung wurde von uns zum Zweck der Vervollständigung und Bestätigung unserer Studien über die in der Cotorinde enthaltenen Körper angestellt. — Da wir die Gegenwart der Oxymethylengruppe im Protocotoïn annahmen und hierbei fanden, dass die Reaction nicht in dem von uns vorausgesehenen Sinne verläuft, wählten wir uns einen einfacher zusammengesetzten Körper, der die erwähnte Gruppe enthält, um zu sehen, ob die Einwirkung der alkoholischen Kalilösung uns zu analogen Resultaten führen würde. Zu unserer Ueberraschung zeigte nun das Isosafrol, dessen wir uns zum Vergleichsstudium bedienten, ein ganz verschiedenes Verhalten von der Apiolsäure, der Piperonylsäure und dem Protocotoïn. Wenngleich so die Untersuchung für den ursprünglich bestimmten Zweck nicht diente, so glauben wir doch, trotzdem wir unsere Untersuchung noch nicht für abgeschlossen betrachten, heute schon die Resultate mittheilen zu sollen.

Methylalkoholisches Kali wirkt derart auf Isosafrol ein, dass eine Verbindung wahrscheinlich folgender Constitution entsteht:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_2\,.\,OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$$

Diese Umwandlung liesse sich, unter der Annahme, dass die Lösung von Kali in Methylalkohol als Kaliummethylat einwirke, in folgender Weise erklären:

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O\\C_3H_5\end{cases}\!\!>CH_2 + CH_3OK = C_6H_3\begin{cases}OK\\OCH_2\,.\,O\,.\,CH_3\\C_3H_5\end{cases}$$

Man erhält in der That einen phenolartigen Körper, der sich mit Jodmethyl weiter verätherm lässt und dem die Formel: $C_6H_3(OCH_3).(OCH_2OCH_3).(C_3H_5)$ zukommen dürfte.

---

[3]) Ann. chem. Pharm. 159, 139.
[4]) Gazz. chim. ital. 6, 144.
[5]) Diese Berichte XXV, 1130.
[6]) Diese Berichte XXII, 2482.

Wenngleich wir vorläufig noch keine directen Beweise für die Existenz dieser Körper beibringen können, so glauben wir doch in dieser Weise am besten die von uns gefundenen Thatsachen erklären zu können. Zu weiterem eingehenderem Studium fehlte uns vorläufig die Zeit; wir hoffen, hierauf später einmal wieder zurückkommen zu können.

I.

10 g Isosafrol, 10 g Kali und 10 ccm Methylalkohol werden während 6—8 Stunden in Röhren auf 160—170° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren beobachtet man einen geringen Druck von Wasserstoff, der Inhalt besteht aus einer zähflüssigen, gelbbraun gefärbten Flüssigkeit. Dampft man den mit Wasser aus den Röhren gespülten Inhalt zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade ein, so färbt sich derselbe durch Sauerstoffaufnahme mehr und mehr; man thut daher gut, ihn, um etwas unangegriffen gebliebenes Isosafrol zu entfernen, direct sogleich mit Aether zu behandeln. Die ausgeätherte alkalische Lösung wird sodann angesäuert, mehrmals ausgeäthert und der Auszug mit kohlensaurem Kali getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbade zunächst unter gewöhnlichem Druck, dann unter Anwendung des Vacuums, um so jede Spur von fremden Körpern zu entfernen, erhält man als Rückstand eine schwach gelbbraun gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe ist dem Gewicht nach gleich dem angewandten Isosafrol. Diese Thatsache weist darauf hin, dass der Methylalkohol an der Reaction Theil genommen und man dieselbe demnach nicht als eine einfache Verseifung zu betrachten hat.

Das so erhaltene Product wurde unter vermindertem Druck destillirt. Diese Operation erfordert jedoch ganz besondere Vorsicht, da, wenn die Destillation zu langsam erfolgt, ein grosser Theil des Phenols vollständig zersetzt wird. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln zersetzen sich indessen stets die letzten Antheile, und es empfiehlt sich daher, die Destillation zu unterbrechen, sowie etwa die Hälfte des Kölbcheninhalts übergegangen ist. Das Destillat siedet unter einem Druck von 16 mm bei 173° und stellt ein dickes, schwach gelb gefärbtes Oel dar. Behufs Analyse wurde es noch einige Male unter vermindertem Druck destillirt. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die Formel $C_6H_3.OH(OCH_2OCH_3)C_3H_5$ berechneten überein.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$
C	67.99	68.04 pCt.
H	7.16	7.22 »

II.

Die eben beschriebene Phenolverbindung lässt sich mit Jodmethyl und Kalihydrat leicht verätherη. Da bei der Destillation immer ein

beträchtlicher Verlust statthat, wandten wir das Rohproduct an. Zur Verätherung genügt eine Molekel Jodmethyl. In dem Reactionsproduct bleibt immer ein in Alkali löslicher Antheil; aber auch selbst wenn man die doppelte Menge Jodmethyl anwendet, erhält man keine bessere Ausbeute. Alles dies weist auf die Gegenwart nur eines freien Hydroxyls in der in Rede stehenden Phenolverbindung hin.

Wir erhitzten dieselbe in alkoholischer Kalilösung mit Jodmethyl unter Druck auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden. Nach Entfernen des Alkohols wurde der Rückstand dann mit überschüssigem Kali versetzt und mit Aether behandelt. Der Aetherrückstand siedete unter einem Druck von 20 mm fast vollständig bei 184 bis 185°. Was die Ausbeute anbetrifft, so wurden erhalten: Aus 22 g Phenol, 6 g Kali und 40 ccm Methylalkohol, auf Zugabe von 15 g Jodmethyl : 12 g reine Aetherverbindung. — Bei Anwendung einer gleichen Menge Phenols, bei Zusatz von 7 bezw. 16.5 g Kali, 40 ccm Methylalkol und 18 g bezw. 22 g Jodmethyl wurden ebenfalls beide Mal nur ca. 12 g reiner Aetherverbindung erhalten.

Der in Kali lösliche Antheil ladet zu einer eingehenderen Untersuchung wenig ein, er ist schwarz gefärbt, theerartig und zersetzt sich bei der Destillation.

Das in Kali unlösliche, wie oben schon erwähnt, unter 20 mm bei 184—185° siedende Product wurde noch einer weiteren Reinigung durch Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Es siedete hierbei, zum Schluss der Destillation unter ganz geringer Zersetzung, bei 285°. Es stellt eine etwas dickflüssige, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der für die Formel $C_6H_3OCH_3.(OCH_2.OCH_3).C_3H_5$ berechneten übereinstimmen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$
C	69.01	69.41	69.23 pCt.
H	7.73	7.77	7.69 »

Trotzdem die Analysen dieser Methylverbindung gut mit denen des ursprünglichen Phenols sich in Einklang bringen lassen, möchten wir, wie schon erwähnt, diese Formeln vorläufig noch mit der grössten Reserve aufstellen.

Bei Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Isosafrol hätte man die Bildung der Phenole:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\C_3H_5\end{cases} \text{ oder } C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$$

erwarten sollen, aus denen man durch Einführung von Methyl zum Isomethyleugenol gelangt wäre.

Die von uns analysirte Verbindung scheint nun eine Oxymethylengruppe, »OCH_2«, mehr zu enthalten; ihr Siedepunkt ist höher als der des Isomethyleugenols (263°) und des Methyleugenols (247—248°). Indessen ist es trotz der Constanz des Siedepunkts nicht unmöglich, dass sowohl die Aetherverbindung, als auch das entsprechende Ausgangsphenol nur ein unentwirrbares Gemisch darstellen, und dass somit die Uebereinstimmung unserer Analysen mit den obigen Formeln ein rein zufällige ist. Diesem Einspruch konnten wir uns nicht verschliessen, wir müssen andererseits dann aber annehmen, dass in dem von uns untersuchten Aether ausser Isomethyleugenol (oder Methyleugenol) ein Körper von besonderer Constitution enthalten sei.

III.

Die in Rede stehende Aetherverbindung enthält sicher keine freien Hydroxyle, schon weil sie in den Alkalien unlöslich ist; dennoch liefert sie bei der Oxydation ein sehr verwickeltes Gemisch von Säuren, aus dem wir jedoch ohne besondere Schwierigkeit Isovanillinsäure, die bekanntlich ein freies Phenolhydroxyl enthält, abscheiden konnten. Aus der Gegenwart von Methylisoeugenol oder Methyleugenol, die bekanntlich bei der Oxydation Derivate des Dimethylbrenzcatechins, d. h. Veratrumsäure und Veratroylcarbonsäure geben, liesse sich die Bildung dieses Körpers nicht erklären. Bei der Annahme jedoch, in dem der Oxydation unterworfenen Product sei ein Körper von der öfter vorher erwähnten Formel enthalten, lässt sich die Bildung der Isovanillinsäure leichter verstehen.

7.5 g der oben beschriebenen Aetherverbindung, in 600 ccm heissem, mit etwas Kali versetztem Wasser suspendirt, werden unter stetem Umrühren mit einer heissen Lösung von 35 g übermangansaurem Kali in 1750 ccm Wasser versetzt. Um die Oxydation zu vollenden, erhitzten wir den Kolbeninhalt noch ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade. Das vom Manganschlamm getrennte Filtrat gab nach genügender Eindampfung beim Zusatz von Schwefelsäure eine weisse krystallinische Fällung, die zu wiederholten Malen zunächst aus Wasser, zum Schluss aus Alkohol, umkrystallisirt wurde. So erhielten wir schliesslich bei 251° schmelzende Krystalle, die auch sonst alle Merkmale der Isovanillinsäure aufwiesen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_4$
C	56.88	57.14 pCt.
H	4.81	4.76 »

In den bei der Krystallisation dieser Säure abfallenden Mutterlaugen befinden sich noch andere Säuren, deren Trennung von einander jedoch keine leichte ist. Aus Mangel an Zeit gaben wir dieselbe auf,

möchten jedoch noch erwähnen, dass wir aus dem durch Eindampfen erhaltenen, bei 180—200° ca. schmelzenden Gemisch durch verdünnte Essigsäure eine bei 207° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Säure, die wahrscheinlich Vanillinsäure sein dürfte, isoliren konnten.

Das wässrige, gelb gefärbte Filtrat, welches beim Fällen der eingeengten Kalisalze mit Schwefelsäure nach Entfernung des krystallinischen Niederschlags erhalten wurde, gab an Aether eine nicht unbeträchtliche Menge anderer Körper ab, die wahrscheinlich aus den entsprechenden Ketonsäuren bestehen.

IV.

Das oben erwähnte Rohphenol verbindet sich mit Essigsäureanhydrid und liefert ein öliges Reactionsproduct, aus welchem durch starkes Abkühlen und nach längerem Stehen ein krystallinischer Körper von der Zusammensetzung »$C_6H_3 . O\overset{4}{C_2}H_3O . O\overset{3}{C_2}H_3O . \overset{1}{C_3}H_5$« sich erhalten lässt. Dieser Körper ist das Diacetat des Metapropenylbrenzcatechins. Auch hier könnte man annehmen, dass dieses Acetat durch eine Substitution der Gruppe »$-CH_3 . O . CH_3$« durch Acetyl im Ausgangsphenol entstanden sei oder aber, wenn man letzteres wirklich als ein Gemisch ansehen will, dass eine einfache Salzbildung des schon vorher in diesem Gemisch enthaltenen Propenylbrenzcatechins stattgehabt habe.

Durch Oxydation des öligen, durch längere Abkühlung keine Krystalle mehr abscheidenden Reactionsproductes erhielten wir ferner noch eine Monacetylprotocatechusäure.

22 g Rohphenol werden mit 60 g Essigsäureanhydrid und 10 g geschmolzenem essigsaurem Natron während 6 Stunden am Rückflusskühler im Oelbade erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird der Rückstand mit verdünnter Sodalösung digerirt und die im Kolben bleibende halbweiche Masse nach weiterem Waschen mit Wasser mit Aether aufgenommen. Der mit Chlorcalcium getrocknete Aetherauszug lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der bei einem Druck von 24 mm bei 214—218° übergeht. Das so erhaltene Destillat (15.5 g aus 22 g Rohphenol) stellt eine sehr leicht gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit dar, die bei längerem Verweilen in einem Kältegemisch zum Theil krystallinisch erstarrt. Der krystallinische Antheil kann durch Filtration von dem ölig bleibenden leicht getrennt werden. Um das anhaftende Oel völlig zu entfernen, breitet man den Filterrückstand einige Zeit auf Thonplatten aus und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. So werden perlmutterglänzende Blättchen erhalten, die bei 96.5° schmelzen und unter geringer Zersetzung gegen Schluss der Destillation bei 305—308° sieden.

Die Analyse ergab mit der Formel »$C_6H_3(OC_2H_3O)_2C_3H_5$« übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$
C	66.65	66.66 pCt.
H	6.18	5.98 »

Die Constitution dieser Verbindung wurde in unzweifelhafter Weise durch das Oxydationsproduct bewiesen. Wir erhielten die von J. Herzig [1]) schon beschriebene Diacetylprotocatechusäure.

3 g des oben erwähnten Diacetats in 300 ccm heissem, mit 15 ccm 10procentiger Schwefelsäure versetztem Wasser suspendirt, wurden mit einer heissen Lösung von 10 g übermangansaurem Kali in 600 ccm Wasser versetzt. Die Oxydationsmischung wurde dann noch ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf vom Mangan-schlamm abfiltrirt. Aus dem Filtrat erhält man durch Ausziehen mit Aether eine Säure, die nach einigem Krystallisiren aus Wasser bei 155—156° schmolz. Herzig giebt für die von ihm dargestellte Diacetylprotocatechusäure den Schmelzpunkt 151—153° an. Trotz dieses geringen Unterschiedes in den Schmelzpunkten ist unsere Säure sicher mit der seinen identisch. Unsere Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}O_6$
C	55.68	55.46 pCt.
H	4.39	4.20 »

Die Diacetylprotocatechusäure ist löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser und scheidet sich aus letzterer Lösung beim Erkalten in um einen Punkt gruppirten Krystallen ab. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; mit Alkalilösung gekocht, erhält man Protocatechusäure.

Das bei niederen Temperaturen und auch nach längerer Zeit flüssig bleibende Acetat, aus welchem obiger krystallinischer Körper durch Filtration erhalten wurde, siedet bei gewöhnlichem Druck ohne sonderliche Zersetzung bei 306—307°, stellt aber sicher ein Gemisch von dem krystallinischen Körper und dem öligen Antheil dar. Dies wurde durch die Oxydationsproducte, die Diacetylprotocatechusäure und die Monacetylprotocatechusäure, bewiesen. Beim langsamen Zufliessen einer heissen Lösung von 17 g übermangansaurem Kali in 800 ccm Wasser in eine gleichfalls warm gehaltene Lösung von 5 g des öligen Körpers in 500 ccm Wasser, dem 20 ccm 5procentiger Schwefelsäure zugesetzt waren, findet sogleich eine glatte Oxydation statt. Das erhaltene Filtrat giebt an Aether ein Gemisch von festen Körpern (4.5 g aus 5 g Acetat) ab, das aus Wasser wiederholt umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise scheidet sich als am

[1]) Monatsheft für Chemie VI., 872.

wenigsten löslich die Diacetylprotocatechusäure ab, die an ihrem Schmelzpunkt 155° und sonstigen Eigenschaften als solche erkannt wurde. Durch Eindampfen der Mutterlaugen lässt sich aus dem zurückbleibenden Krystallgemisch durch öfteres Umkrystallisiren aus Essigäther ein in weissen Nadeln krystallisirender, bei 197—199° schmelzender Körper erhalten. Dieser Körper hat, wie man aus der Analyse ersieht, die Zusammensetzung einer Monacetylprotocatechusäure.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_5$
C	55.08	55.10 pCt.
H	4.09	4.08 »

Die Säure ist löslich in Aether, Alkohol, heissem Essigäther und Wasser. Die wässrig alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

In den letzten Mutterlaugen befinden sich ferner beträchtliche Mengen von Protocatechusäure, die wahrscheinlich einer theilweisen Zersetzung der beiden beschriebenen Acetylderivate ihr Dasein zu verdanken haben.

Die vorliegende Untersuchung, die wir als noch nicht beendet betrachten, wird im hiesigen Laboratorium weitergeführt werden.

Bologna. Laboratorio di chimica generale dell' Univerità, d. 6. April 1892.

---

211. Robert Otto und Ernst Heydecke: Zur Kenntniss der Ester von aromatischen Thiosulfonsäuren mit zweiwerthigen Alkylen.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium für synthetische u. pharmaceutische Chemie der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Jahre 1887 hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit A. Rössing in diesen Berichten[1]) die Darstellung und hauptsächlichsten Reactionen des Aethylenäthers der Benzolthiosulfonsäure beschrieben[2]).

---

[1]) Diese Berichte XX, 2079.

[2]) Bei der Elementaranalyse der Verbindung wurden (a. a. O.) 47.9 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff gefunden (berechnet 47.7 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff). Beim Zusammenschreiben dieser Abhandlung bemerke ich, dass in der früheren Abhandlung: Zur Kenntniss der Ester von

Im Nachstehenden mögen nun auch die Ergebnisse der zur Vervollständigung jener Mittheilungen ausgeführten Untersuchung des Aethylenäthers der Paratoluolthiosulfonsäure, nebst denen einiger weiteren Versuche, die wir mit jenem ersten Aether vorgenommen haben, einen Platz finden.

A. Aethylenäther der Paratoluolthiosulfonsäure.

Man erhält die Verbindung ebenso leicht wie die entsprechende Benzolverbindung, durch Erhitzen äquimolecularer Mengen von Aethylenbromid und *p*-toluolthiosulfonsaurem Kalium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler in der in dem beregten Aufsatze angegebenen Weise in nahezu quantitativer Menge. Sie bildet farblose und geruchlose, blättrige Krystalle, die zwischen 76—77° schmelzen, nicht in Wasser, reichlich in siedendem Alkohol, noch reichlicher in Benzol löslich sind. Auch Aether löst dieselben.

Hinsichtlich ihrer krystallographischen Eigenthümlichkeiten hat uns Hr. Dr. Luigi Brugnatelli (Pavia) Nachstehendes mitgetheilt:

»Sehr dünne, blättrige, weisse, durchsichtige Krystalle, welche im polarisirten Lichte meistens als Zwillinge erscheinen. Die Auslöschung auf beide Individuen ist symmetrisch gegen die Zwillingsgrenze und beträgt ungefähr 40°. Die Krystalle gehören also mit aller Wahrscheinlichkeit dem monosymmetrischen Systeme an und wären dann tafelförmig nach $\{010\}$ ausgebildet und nach $\{100$ bezw. $\{101\}$ verzwillingt.«

I. Verhalten gegen Kalilauge.

Entsprechend der homologen Benzolverbindung wird der Aethylenäther der Toluolthiosulfonsäure durch Kali gemäss der Gleichung:

$$3\left(\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}S_2 + 8\left\{\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}O = 4H_2O$$
$$+ C_2H_4(SO_2)_2\left\{\begin{matrix}\\Ka_2\end{matrix}\right. + 6\left\{\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\Ka\end{matrix}\right\} + (C_2H_4S_2)_2,$$

---

aromatischen Thiosulfonsäuren mit zweiwerthigen Alkylen der Schriftsatz für Seite 2088 unliebsame Verstellungen erlitten hat und auch andere Druckfehler enthält, die einer Berichtigung dringend bedürfen, wenn anders das auf jener Seite sich Befindende nicht unverständlich bleiben soll. Zunächst ist zu bemerken, dass die nach dem ersten Absatze auf S. 2088 gegebenen analytischen Zahlen sich nicht auf den *p*-Toluolthiosulfonsäureäthylenäther, sondern auf das thiotoluolsulfonsaure Kalium beziehen und demnach mit dem Satze: »Nach unseren Beobachtungen ist das aus absolutem Alkohol erhaltene Salz krystallwasserfrei« an das Ende der Anm. 2 auf S. 2087 gehören. In dem vorletzten Absatze der in Rede stehenden S. 2088 muss es statt: »Das aus der so erhaltenen Thiotoluolsulfosäure« — heissen: »Das aus dem Toluolthiosulfonsäureäther«. Hinter den letzten Absatz der Seite endlich ist der Satz zu stellen, welcher mit den Worten beginnt: »Das *p*-toluolsulfinsaure Kalium

also unter Bildung von äthylendisulfinsaurem Kalium, toluolsulfinsaurem Kalium und Diäthylentetrasulfid leicht verseift[1]).

Der nach mehrstündigem Erwärmen des Aethers in alkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Kali abgeschiedene, schmutzig gelbe Körper, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war, bestand im Wesentlichen aus dem vor einiger Zeit von H. Fassbender aus dem Aethylenmercaptan mittelst Brom dargestellten Diäthylentetrasulfid:

$$\begin{matrix} CH_2.S.S.CH_2 \\ CH_2.S.S.CH_2. \end{matrix}$$ [2])

Dementsprechend schmolz der grössere Theil des Productes zwischen 148 und 151°, auch liess sich dasselbe durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Aethylendisulfonsäure verwandeln.

0.1663 g des aus dieser Säure dargestellten und bei 150° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.1192 g Baryumsulfat, entsprechend 42.1 pCt. Baryum. Aethylendisulfonsaures Baryum enthält 42.2 pCt. Baryum.

Der kleinere Rest des in Rede stehenden Productes aus dem Aethylenäther durch Kali schmolz erst über 300° unter starker Zersetzung und bestand wahrscheinlich aus Polymeren des Diäthylentetrasulfids, die wie dieses durch Salpetersäure zu Aethylendisulfonsäure oxydirt wurden. Aus 10 g des Aethylenäthers wurde etwa 1 g Diäthylentetrasulfid erhalten. Nach obiger Gleichung hätten 1.1 g erhalten werden müssen.

Die von dem Tetrasulfide getrennte alkalische Flüssigkeit verhielt sich wie eine Lösung von toluolsulfinsaurem und äthylendisulfinsaurem Kalium. Sie liess nach der Behandlung mit Kohlensäure beim Eindunsten einen Rückstand, dem absoluter Alkohol unter Hinterlassung von Kaliumcarbonat ein Salzgemenge entzog, welches 22.2 pCt. Kalium (nach dem Trocknen bei 150°) enthielt. In einem Gemenge aus 1 Mol. toluolsulfinsaurem Kalium und 6 Mol. äthylendisulfinsaurem Kalium sind 22.3 pCt. Kalium enthalten.

---

soll aus Wasser in leicht löslichen Blättern krystallisiren«, nebst den sich daran schliessenden analytischen Daten für Wasser und Kalium, und es ist jener Satz zu berichtigen in: »Das *p*-toluolsulfinsaure Kalium krystallisirt aus Wasser in leicht löslichen Blättern«. O.

[1]) Auch die entsprechende Gleichung für die Zersetzung des Benzolsulfonsäureäthylenäthers in der mehrfach erwähnten Abhandlung auf S. 2081 enthält einen Druckfehler. Es muss in derselben heissen statt:

$$3(C_6H_5SO_2)\left.\begin{matrix}\\ C_2N_4\end{matrix}\right\}S_2 —: \quad 3(C_6H_5SO_2)\left.\begin{matrix}\\ C_2H_4\end{matrix}\right\}S_2.$$

Alkoholisches Ammoniak scheint in gleicher Weise auf den Ester verseifend einzuwirken wie auch auf die entsprechende Benzolverbindung.

[2]) Diese Berichte XX, 460.

Bei der Behandlung dieses Salzgemisches mit Zink und Salzsäure in Alkohol resultirte unter Abscheidung von bei 155—156° schmelzendem Diäthylentetrasulfid eine Flüssigkeit, aus welcher auf dem Wege der Destillation, neben kleinen Mengen von Aethylenmercaptan, reichliche Mengen von *p*-Thiokresol (nachgewiesen durch Ueberführung in alkohollösliches, bei 43° schmelzendes Disulfid, durch Behandlung mit Ammoniak) abgeschieden werden konnten.

Dass auch hier die Zersetzung des Esters durch Kali sich in zwei Phasen vollzieht, zunächst gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}2(C_7H_7SO_2)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} S_2 + 4H_2O = 4C_7H_8SO_2 + C_2H_4(SO_2H)_2 + C_2H_4(SH)_2$$

Toluolsulfinsäure, Aethylendisulfinsäure und Aethylenmercaptan entstehen[1]), und dass dann erst, indem das Aethylenmercaptan mit intactem Thioäther nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_7H_7SO_2)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\} S_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\H\end{matrix}\right\} + [(C_2H_4)_2S_2]_2$$

reagirt, neben einer neuen Menge von Toluolsulfinsäure, Diäthylentetrasulfid resultirt[2]), haben wir durch einen besonderen Versuch zum Ueberfluss dargethan.

Als wir zu einer gelinde erwärmten alkoholischen Lösung des Thioäthers Aethylenmercaptan im Ueberschuss fügten, schied sich fast unmittelbar ein weisser amorpher Niederschlag aus, dessen Menge durch Zufügen von wenig Kali sich noch vermehrte. Dieser bestand aus Diäthylentetrasulfid (Schmelzpunkt 148—151°). Das Filtrat gab beim Stehen an der Luft nach Zufügen von Ammoniak bei 112—114° schmelzende, weisse, unlösliche Oxydationsproducte des Aethylenmercaptans und enthielt nach Entfernung dieser toluolsulfinsaures Salz. Die daraus dargestellte Sulfinsäure schmolz bei 85°.

II. Verhalten gegen Schwefelkalium.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Esters eine gleiche von Kaliumsulfid, so entsteht sofort ein nicht sehr bedeutender weisser Niederschlag, der aus Diäthylentetrasulfid besteht. Der Schmelzpunkt

---

[1]) In der entsprechenden Gleichung, welche in der früheren Abhandlung über die Thioäther etc. für die Benzolverbindung angegeben ist (a. a. O. S. 2084) muss es heissen statt:

$$\left.\begin{matrix}2(C_6H_5SO_2)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} S_2: \quad \left.\begin{matrix}2(C_6H_5SO_2)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} S_2.$$

[2]) Aehnlich wie sich Phenylsulfhydrat und Benzoldisulfoxyd zu Disulfid und Sulfinsäure umsetzen (vergl. Otto und Rössing: Synthese gemischter Alkyldisulfide. Diese Berichte XIX, 3133.

des Productes wurde bei 150—156° gefunden. Wenn man einen geringen Ueberschuss des Agens hinzugefügt und einige Zeit gelinde erwärmt hat, so enthält die Flüssigkeit nach Beseitigung des Tetrasulfides nur noch Aethylenmercaptan und toluolthiosulfonsaures Kalium. Letzteres liess sich mit absolutem Alkohol dem Rückstande entziehen, der beim Verdunsten der Flüssigkeit nach ihrer Behandlung mit Kohlensäure und Beseitigung der dabei abgeschiedenen Oxydationsproducte des Aethylenmercaptans, deren Schmelzpunkt bei 154—158° lag, resultirte.

0.1624 g des auf diese Weise isolirten und bei 150° getrockneten Kaliumsalzes gaben 0.624 Kaliumsulfat, entsprechend 17.2 pCt. Kalium. $C_7H_7SO_2SKa$ enthält 17.3 pCt. Kalium.

Hiernach wirkt das Kaliumsulfid im Wesentlichen nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_7H_7SO_2)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}S_2 + 2\,Ka_2S = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\Ka_2\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}2\,C_7H_7SO_2\\Ka\end{matrix}\right\}S$$

auf den Aethylenester ein.

III. Verhalten gegen nascenten Wasserstoff.

Durch nascenten Wasserstoff wird der Ester zu Aethylenmercaptan und Toluolsulfinsäure, schliesslich zu Toluolsulfhydrat (*p*-Thiokresol) reducirt, wie die entsprechende Benzolverbindung unter der Einwirkung desselben Agens, ausser Aethylenmercaptan, Benzolsulfinsäure und dann Thiophenol giebt. Die nach mehrtägiger Behandlung des Thioesters in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen von ungelöstem, bei 150 bis 156° unter schwacher Bräunung schmelzendem Diäthylentetrasulfid und gab, von diesem befreit, bei der Destillation eine Flüssigkeit, die Aethylensulfhydrat und Toluolsulfhydrat aufwies. Diese konnten durch Ueberführung in die entsprechenden Oxydationsproducte — durch Stehenlassen des mit Ammoniak versetzen Destillates an der Luft — nachgewiesen werden.

Der Destillationsrückstand enthielt noch Toluoldisulfid, Beweis dafür, dass bei der Reduction der Gruppen $C_7H_7SO_2$ des Esters zu Sulfhydrat zunächst Sulfinsäure gebildet wird. Diese giebt bekanntlich mit Sulfhydrat Disulfid, namentlich leicht bei gelindem Erwärmen [1]).

IV. Verhalten gegen Zinkstaub.

Endlich reagirte auch Zinkstaub auf den Ester wie auf die homologe Benzolverbindung. Das durch zweistündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung des zusammengesetzten Aethers in geschlossener

---

[1]) $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\H\end{matrix}\right\} + 3\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S = 2H_2O + 2\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S_2$.

Röhre auf etwa 105° erhaltene Product bestand aus toluolsulfinsaurem Zink und der Zinkverbindung des Aethylenmercaptans, auch etwas freiem Mercaptan, wie der Geruch bewies.

Die alkoholische Lösung, worin sich das Mercaptid befand, gab nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak beim Stehen an der Luft weisse, aus Oxydationsproducten des Mercaptans bestehende Massen von unangenehmem Geruch. Aus dem alkoholunlöslichen Antheile des Reactionsproductes wurde durch Kochen mit Sodalösung eine Flüssigkeit dargestellt, die auf Zusatz von Salzsäure bei 85° schmelzende *p*-Toluolsulfinsäure fallen liess. Das Zink wirkte demnach gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_7H_7SO_2)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}S_2 + Zn_2 = (C_7H_7SO_2)_2Zn + C_2H_4ZnS_2$$

auf den Thioester in alkoholischer Flüssigkeit ein. Unter gewöhnlichem Drucke scheint das Agens nicht zu reagiren.

B. Aethylenäther der Benzolthiosulfonsäure.

Ueber die krystallographischen Eigenschaften der Verbindung hat uns Hr. Dr. Brugnatelli zur Ergänzung dessen, was in dieser Beziehung auf Grund einer von Prof. J. Kloos vorgenommenen oberflächlichen Untersuchung bereits in der ersten Abhandlung gesagt worden ist, Nachstehendes mitgetheilt.

»Sehr glänzende lange nadelförmige Krystalle, welche mit der Loupe oder unter dem Mikroskope betrachtet die Combination von sechs Längsflächen zeigen. Endflächen wurden nicht beobachtet. Die Auslöschung ist auf alle Flächen schief und für ihren Werth wurden folgende Zahlen gefunden: ungefähr 43°, 35°, 28°. Durch die Flächen mit 43° Auslöschung tritt eine Mittellinie etwas schief gegen die Normale zur Fläche heraus. Die Krystalle gehören demnach mit Wahrscheinlichkeit dem symmetrischen Systeme an.«

Verhalten gegen Brom.

10 g des Aethers wurden in alkoholischer Lösung unter gelindem Erwärmen so lange mit Brom versetzt, bis dieses nicht mehr verschwand. Die so erhaltene Flüssigkeit, die sich klar mit Wasser mischen liess, also kein Aethylenbromid enthalten konnte, hinterliess beim Verdunsten im Wasserbade, bis zum völligen Verjagen des reichlich vorhandenen Bromwasserstoffs, eine syrupöse Masse, die ausser etwas Schwefelsäure Aethylendisulfonsäure und Benzolsulfonsäure enthielt. Die wässrige Lösung derselben gab beim Behandeln mit Baryumcarbonat eine Flüssigkeit, die der fractionirten Krystallisation unterworfen Salze lieferte, die bezw. 38.0, 37.6, 33.6, 33.3, 32.9, 32.1 pCt. Baryum enthielten[1]) und hiernach Gemenge von äthylen-

[1]) Nach dem Entwässern bei 150°.

disulfonsaurem Baryum und benzolsulfonsaurem Baryum darstellten. Da benzolsulfonsaures Baryum 30.4 pCt. Baryum, äthylendisulfonsaures Baryum 42.1 pCt. Baryum enthält, so herrschte in den ersten Krystallisationen dieses, in den letzten Krystallisationen jenes Salz vor. Zum weiteren Beweise dafür, dass hier ein solches Gemenge vorlag, wurden sämmtliche Krystallisationen gemeinschaftlich in Natriumsalz und demnächst in Chlorid (mittelst Phosphorchlorid) verwandelt. Letzteres gab nach der Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure bei der Destillation ein Gemenge von Benzolsulfhydrat und Aethylenmercaptan. Dieses konnte durch Brom in ein Gemenge von in heissem Alkohol leicht löslichem, bei 60° schmelzendem Phenyldisulfid und der in Vorstehendem mehrfach erwähnten in Alkohol unlöslichen und unangenehm riechenden, dem Aethylentetrasulfid nahe stehenden Oxydationsproducte verwandelt werden. Die Menge der bei dem Versuche entstandenen Schwefelsäure betrug 0.45 g, entsprechend 1.9 pCt. des in dem angewandten Thioäther enthaltenen Schwefels.

Hiernach war durch das oxydirend wirkende Brom der Thioäther im Wesentlichen etwa gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2.S.SO_2C_6H_5\\|\\CH^2.S.SO_2C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O + O_6 = \begin{matrix}CH_2.SO_2OH\\|\\CH_2.SO_2OH\end{matrix} + 2C_6H_5.SO_2OH$$

in Aethylendisulfonsäure und Benzolsulfonsäure übergeführt worden. Das Auftreten von Schwefelsäure bei der Reaction deutet darauf hin, dass ein Theil der Gruppe $\begin{matrix}CH_2.S-\\|\\CH_2.S-\end{matrix}$ des Aethers nicht zu Aethylendisulfonsäure, sondern weiter unter Austritt des Schwefels, etwa zu Essigsäure oder Kohlensäure und Wasser oxydirt wurde.

Auch in Wasser wirkte, jedoch träger als in Alkohol und unter Bildung einer grösseren Menge von Schwefelsäure (4.2 pCt. des im Ester enthaltenen Schwefels entsprechend), das Brom auf den Thioäther ein, indem ein Gemenge von Aethylendisulfonsäure und Benzolsulfonsäure entstand. Dementsprechend hatte sich bei der Reaction auch weniger Aethylendisulfonsäure, mehr Benzolsulfonsäure gebildet als in alkoholischer Lösung. Der durchschnittliche Baryumgehalt der Salze, die aus dem in Wasser erhaltenen Producte resultirten, betrug nämlich 33.1 pCt., der der Salze, die aus dem in Alkohol erhaltenen Säuregemisch sich ergaben, hingegen 34.5 pCt.

212. Wilhelm Wislicenus: Ueber die β-Methyläpfelsäure.

II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In der ersten Mittheilung[1]) ist die β-Methyläpfelsäure als dickhonigartiger Syrup beschrieben worden. Sie war damals durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnen worden und auch nach langem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrt. Inzwischen habe ich die Säure auf etwas andere Weise (aus dem unten beschriebenen reinen Natriumsalze) nochmals dargestellt und dabei in krystallisirtem Zustande erhalten. Mit Hülfe der einmal gewonnenen Krystalle war es leicht, auch die monatelang im Syrupzustande verharrenden Präparate zum Krystallisiren zu bringen. Ausserdem sind noch einige gut krystallisirende Salze genauer untersucht worden, sodass die Säure ausreichend charakterisirt ist.

Der Schmelzpunkt der β-Methyläpfelsäure (119—120°) fällt fast genau zusammen mit dem der isomeren α-Methyläpfelsäure (119°) (Oxypyroweinsäure aus Acetessigester[2]) oder Citramalsäure[3]) von Carius). Auch die Zinksalze beider Säuren sind sich äusserlich ähnlich durch ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, doch unterscheiden sie sich durch den Krystallwassergehalt. Zur Unterscheidung von α- und β-Methyläpfelsäure ist daher der Schmelzpunkt nicht geeignet, sondern es ist die genaue analytische Untersuchung einiger Salze nothwendig.

Zur Darstellung der β-Methyläpfelsäure, $COOH.CH(CH_3).CH(OH).COOH$.

In der ersten Mittheilung ist bereits erwähnt worden, dass bei der Reduction von Methyloxalessigester grosse Mengen des Esters und des estersauren Natriumsalzes der β-Methyläpfelsäure gebildet werden. Diese beiden leicht isolirbaren Producte lassen sich mit Vortheil zur Gewinnung der reinen Säure verwenden. Man verfährt am besten in folgender Weise: Eine abgewogene Menge des Esters oder des estersauren Natrons wird mit höchstens der gleichen Menge Wasser übergossen und dann eine Auflösung der zur Verseifung nöthigen Quantität Natrium in absolutem Alkohol hinzugegeben. Rasch beginnt das β-methyläpfelsaure Natron als schneeweisser krystallinischer Nieder-

[1]) Diese Berichte XXV, 200.
[2]) Michael und Tissot, diese Berichte XXIV, 2544.
[3]) Morawski, Jahresber. 1878, 721.

schlag auszufallen und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction neutral, falls ein Ueberschuss von Natrium vermieden wurde. Das abfiltrirte (unten näher beschriebene) Natriumsalz ist sofort rein. Es wird mit der berechneten Menge verdünnter (titrirter) Schwefelsäure eingedampft. Dem Rückstand entzieht man durch oft wiederholtes Auskochen mit Aether die β-Methyläpfelsäure. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt die Säure als farbloser Syrup, der nach kurzer Zeit beginnt, strahlig-krystallinisch zu erstarren. Durch Absaugen der syrupdicken Mutterlauge von den Krystallen, wiederholtes Auflösen in Wasser, Eindampfen und Krystallisirenlassen wird die Säure endlich so rein, dass sie ein weisses zerreibliches Krystallpulver darstellt. In diesem Zustand schmilzt sie bei 119—120°.

0.2710 g gaben 0.3980 Kohlensäure und 0.1365 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8O_5$
C	40.1	40.5 pCt.
H	5.4	5.6 »

Natriumsalz der β-Methyläpfelsäure, $C_5H_6O_5Na_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Dieses Salz, dessen Darstellung aus dem Ester oben beschrieben ist, lässt sich auch aus der Säure durch Neutralisiren mit reiner Natronlauge oder Soda gewinnen. Durch Eindampfen wässeriger Lösungen ist es kaum in krystallischem Zustande zu erhalten. Man verfährt daher am besten so, dass man die zur Syrupsconsistenz eingeengte Lösung mit siedendem Alkohol versetzt. Dabei scheidet es sich als weisses Krystallpulver aus. Durch Wiederlösen in Wasser, Eindampfen und Fällen mit siedendem Alkohol lässt es sich bequem reinigen. Auf diesem Wege dargestellt und an der Luft getrocknet, scheint es noch $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (oder $\frac{1}{2}$ Mol. Alkohol?) zu enthalten.

I. 0.2434 g lieferten 0.1586 g Natriumsulfat.
II. 0.2428 g lieferten 0.1581 g Natriumsulfat.
III. 0.2820 g lieferten 0.1839 g Natriumsulfat.

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_6O_5Na_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.	III.	
Na	21.1	21.1	21.3	21.0 pCt.

Beim Erhitzen nimmt das Salz sehr langsam an Gewicht ab, sodass eine Krystallwasserbestimmung nicht zu Ende geführt werden konnte, eine Erscheinung, die bei derartigen Salzen nicht ungewöhnlich ist. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 180° betrug die Gewichtsabnahme 10.6 pCt., während für die Formel 12.3 pCt. berechnet sind. Da diese analytischen Daten nicht genügen, um obige Formel für das Natriumsalz nachzuweisen, so wurde aus demselben durch Umsetzung

mit Silbernitrat das schon in der I. Mittheilung [1]) beschriebene Silbersalz dargestellt, das denn auch den richtigen Silbergehalt (59.3 pCt. statt 59.7 pCt.) zeigte.

Das Natriumsalz ist ungemein leicht löslich in Wasser, nahezu unlöslich in Alkohol, in wasserdampfgesättigter Atmosphäre zerfliesst es. Seine Lösung giebt mit den Nitraten von Silber, Blei und Queck-silberoxydul sofort weisse amorphe Niederschläge.

Die mit Chlorcalcium versetzte Lösung scheidet nach längerem Stehen das schon beschriebene neutrale Kalksalz in weissen dichten Flöckchen ab; mit Chlorbaryum, Chlormagnesium und Chlorzink bilden sich, jedoch auch erst nach längerem Stehen, die entsprechenden Salze der β-Methyläpfelsäure in deutlichen gut ausgebildeten Krystallen.

Baryumsalz der β-Methyläpfelsäure, $C_5H_6O_5Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Das Baryumsalz wurde erhalten durch Verseifung des Esters mit Barytwasser, durch Auflösen von Baryumcarbonat in einer wässerigen Lösung der Säure und durch Umsetzen zwischen dem Natriumsalz der β-Methyläpfelsäure mit der berechneten Menge Chlorbaryum. Im letzteren Falle entsteht, wie erwähnt, in der Kälte erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, in der Wärme dagegen sofort.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser nicht viel leichter löslich. Beim Abkühlen der heissgesättigten Lösung krystallisirt es in glänzenden Blättchen, deren charakteristische Form unter dem Mikroskop gut zu beobachten ist.[2]) Das Salz wurde lufttrocken analysirt.

I. 0.2474 g gaben 0.1752 g Baryumsulfat.
II. 0.2188 g gaben 0.1556 g Baryumsulfat.
III. 0.3043 g gaben bei 130° 0.0429 g Gewichtsverlust und 0.2153 g Baryumsulfat.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_5H_6O_5Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$
Ba	41.7	41.9	41.6	41.8 pCt.
H_2O	—	—	14.0	13.7 »

Zinksalz der β-Methyläpfelsäure $C_5H_6O_5Zn + 6H_2O$.

Wenn man eine Lösung des β-methyläpfelsauren Natrons mit der berechneten Menge Zinksulfat versetzt und etwa 24 Stunden stehen lässt, so erhält man das Zinksalz in schönen glänzenden prismatischen

[1]) Diese Berichte XXV, 201.

[2]) Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man leicht auch andere Krystallformen, die ich bis jetzt nicht weiter untersucht habe.

Krystallen. Die Lösung darf nicht zu verdünnt sein und man wendet am besten nicht mehr als die sechsfache Menge Wasser, vom angewendeten Natriumsalz aus berechnet, an. Das Zinksalz entsteht auch, wenn man reines Zinkhydroxyd in einer Lösung der Säure löst. Beim Eindampfen entsteht dann allerdings zuerst eine amorphe, glasige Masse, die aber beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser schön krystallisirt. Man muss aber in der Regel die Krystallisation durch ein Krystallfragment anregen.

Das Zinksalz wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in gepulvertem Zustande, an der Luft getrocknet und vollständig analysirt.

I. 6.2344 g gaben 0.1599 g Kohlensäure und 0.1214 g Wasser.
II. 0.2657 g gaben 0.1843 g Kohlensäure und 0.1374 g Wasser.
III. 0.3085 g gaben 0.0796 g Zinksauerstoff.
IV. 0.2958 g gaben 0.0760 g Zinksauerstoff.
V. 0.3117 g gaben bei 140° 0.1042 g Gewichtsverlust und 0.797 g Zinksauerstoff.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_5H_6O_5Zn + 6H_2O$
C	18.6	18.9	—	—	—	18.8 pCt.
H	5.8	5.8	—	—	—	5.6 »
Zn	—	—	20.7	20.6	20.5	20.4 »
H_2O	—	—	—	—	33.4	33.9 »

Verhalten der β-Methyläpfelsäure beim Erhitzen.

Beim Erhitzen der β-Methyläpfelsäure entstehen, wie es der Theorie entspricht Mesaconsäure und Citraconsäure.

Die Säure wurde im Oelbade im trockenen Luftstrom erhitzt. Bei 170° beginnt eine lebhafte Wasserentwickelung und es destillirt bei weiterem Steigern der Temperatur Citraconsäureanhydrid über. Nach dem Lösen desselben in warmem Wasser und Verdunsten im Vacuum wurde die Citraconsäure in Krystallen vom Schmp. 92—94° erhalten. Beim Destilliren zerfielen dieselben in Wasser und bei 212° siedendes Citraconsäureanhydrid. Der beim Erhitzen der β-Methyläpfelsäure zurückgebliebene braune feste Rückstand liess sich aus Wasser umkrystallisiren. Die Krystalle sublimirten beim Erhitzen und zeigten den Schmelzpunkt 202—203°, erwiesen sich somit als Mesaconsäure, deren Menge aber geringer war als die der Citraconsäure.

In folgender Tabelle sind diejenigen Salze der Citramalsäure, α-Methyläpfelsäure und β-Methyläpfelsäure zusammengestellt, welche unter gleichen Verhältnissen dargestellt, genauer untersucht, und also vergleichbar sind. Es ergiebt sich daraus sehr deutlich die Identität der Citramalsäure mit α-Methyläpfelsäure.

	α-Methyläpfelsäure		β-Methyläpfelsäure
	Citramalsäure	Oxybrenzweinsäure	
Schmelzpunkt	119° [1])	119° [2])	119—120°
Kalksalz	$C_5H_6O_5Ca + 1^1/_2 H_2O$ [3]) sechsseitige Kryställchen	$C_5H_6O_5Ca + 1^1/_2 C_2O$ [4])	$C_5H_6O_5Ca + 3H_2O$ keine Krystallform
Baryumsalz . . .	spröder Gummi	glasige Masse [5]) $C_5H_6O_5Ba + 2H_2O$	$C_5H_6O_5Ba + 2^1/_2 H_2O$ glänzende Blättchen
Bleisalz	$C_5H_6O_5Pb + 3^1/_2 H_2O$ [3]) quadratische Blättchen		$C_5H_6O_5Pb + H_2O$ keine Krystallform
Silbersalz . . .	$C_5H_6O_5Ag_2$ (getrocknet [3]) mikroskopische Nädelchen	$C_5H_6O_5Ag_2 + ^1/_2 H_2O$ [5]) (Blättchen)	$C_5H_6O_5Ag_2$ keine Krystallform
Zinksalz	$C_5H_6O_5Zn + 2H_2O$ [3]) kleine glänzende Krystalle		$C_5H_6O_5Zn + 6H_2O$ glänzende Krystalle

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Silbersalze von Morawski und von Morris lässt sich wohl aus der verschiedenen Art des Trocknens der Präparate erklären. Die übrigen Salze sind nicht so genau untersucht, um einer Vergleichung dienen zu können.

Auch bei dieser Untersuchung habe ich mich der Unterstützung meines Assistenten, des Herrn Dr. Rudolf Stahel, erfreut, dem ich an dieser Stelle meinen Dank sage.

---

[1]) Morawsky, Jahresber. 1878, 721.
[2]) Michael, Tissot, diese Berichte XXIV, 2545.
[3]) Morawski, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch., Wien, 76, II, 670.
[4]) Bredt, diese Berichte XV, 2319.
[5]) Morris, Journal of the Chemical Society 1880, 10.

213. C. Schall: Notizen vermischten Inhalts.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

1. Undecan als Hauptbestandtheil des flüchtigen Ameisenöls.

Vor einiger Zeit erhielt ich von befreundeter Seite 20—30 ccm sogenanntes flüchtiges Ameisenöl, bekanntlich das Nebenproduct bei der Bereitung grösserer Mengen von spiritus formicarum.

In der Fortsetzung des Handbuchs der organischen Chemie von Leopold Gmelin, Bd. IV, S. 330 heisst es: Flüchtiges Ameisenöl. In den Waldameisen (Formica Rufa L.). Man destillirt sie mit Wasser oder Weingeist, cohobirt das Destillat wiederholt (Marggraf, Nölle) und sammelt das aufschwimmende Oel. Man gewinnt 0.12 pCt. Oel (Nölle), 1 pCt. (Hermbstedt). Wasserhell, riecht angenehm (Nölle), schmeckt nicht brennend (Marggraf: Chym. Schriften 1, 342), löst sich selbst in absolutem Weingeist nur schwierig (Marggraf, Nölle, N. Br. Arch. 31, 383).

Soweit mir bekannt, findet sich nicht viel mehr, als in diesen Angaben steht, in den grösseren, pharmaceutischen Sammelwerken und muss ich, auf Grund von Erkundigungen bei berufenen pharmaceutischen Kräften, annehmen, dass auch, bis in die neueste Zeit hinein, weitere Aufklärungen über die Natur jenes obenerwähnten Oeles nicht gebracht wurden.

Das überschickte Präparat entsprach der l. c. gegebenen Beschreibung.

Fractionirt destillirt gingen vom Gesammtvolumen über:

Bei 175—192° C. ca. $^1/_{11}$, wobei die Temperatur langsam und stetig anwuchs,
» 192—194 » » $^1/_3$, wobei die Temperatur zeitw. stationär blieb,
» 194—200 » » $^1/_3$, » » » langsam stieg,
» 200—213 » » $^1/_6$, » » » rasch stieg.

Der wasserhelle, nahezu geruchlose, ganz schwach brennend schmeckende bei 192—194° C. unter 720 mm Druck übergehende Antheil roch, zwischen den Fingern zerrieben, entfernt an Petroleum und zugleich Fette erinnernd.

Das chemische Verhalten glich dem eines Fettkohlenwasserstoffs. Verbrennung und Dampfdichte wiesen auf die Formel des Undecans hin.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{24}$
C	84.84	84.615 pCt.
H	15.49	15.385 »
	100.33	100.000 »

Die Dampfdichte ergab nach dem (diese Berichte XXIII, 919 und 1701) geschilderten Verfahren Substanz 0.0234 g, Soda 0.0900 g, $k_6 - k_5 = 199$ mm., $k_5 - k_4 = 34$ mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{24}$
Mol. Gewicht	161.7	156

Für normales Undecan giebt Fr. Krafft (diese Berichte XV, 1718) den Kochpunkt bei 760 mm Druck zu 194.5° C., für 100 mm zu 127° C. an. Für letztere Pression fand ich 127.8—128.2° C.

Nach obenerwähntem Autor beträgt das spec. Gewicht des flüssigen Kohlenwasserstoffs $0.741\,1/_4{}^0$ bei 20° C. Für die mir zu Gebote stehende, kleine Quantität ergab sich $0.73995/_4{}^0$. Der Schmelzpunkt soll bei — 26.5° C. liegen, mein Präparat erstarrte noch nicht bei — 22° C. Eine kleine Menge künstlich aus Nonylmethylketon nach Krafft dargestelltes Undecan verhielt sich wie das Präparat aus Ameisenöl, soweit untersucht werden konnte.

Da, wie üblich und durch sorgfältige Erkundigung bestätigt, die obiges Ameisenöl liefernden Ameisen, bei ihrer Verarbeitung, nur mit reinem Alkohol in Berührung kamen, so muss das erhaltene Undecan als ein Product des Lebensprocesses jener Thiere betrachtet werden.

2. Ueber ein Derivat des Sulfonsäurephenylesters, $HSO_2.OC_6H_5$, den Natriumsulfonsäurephenylester.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bekanntlich nimmt man zwei Formeln für die schweflige Säure an. Die eine $= HO.SO.OH$, die sogenannte symmetrische, die andere $= HSO_2.OH$ die unsymmetrische. Denken wir uns in letzterer für ein Wasserstoffatom einen organischen Rest $= R$ eingefügt, so ergeben sich zwei Isomere

$$R.SO_2.OH \quad \text{und} \quad HSO.OR.$$

Bedeutet R den Atomcomplex C_6H_5, so resultirt im ersten Fall die bekannte Benzolsulfonsäure $= C_6H_5.SO_2.OH$, im zweiten der noch nicht dargestellte Sulfonsäurephenylester $HSO_2.OC_6H_5$. Ist hierin das noch übrige Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt, so haben wir die Verbindung $NaSO_2.OC_6H_5$ = Natriumsulfonsäurephenylester, und ein derartiger Körper scheint glatt zu entstehen, wenn trocknes Schwefeldioxyd über wasserfreies Phenolnatrium bei Zimmertemperatur geleitet wird. Wenigstens vermag er sich mit Alkyljodiden in erwarteter Weise zu den Phenylestern der Alkylsulfonsäuren umzusetzen.

Ich habe Hrn. stud. K. Kopp mit der Untersuchung dieser Vorgänge betraut und erfolgt diese Mittheilung zur Sicherung des Arbeitsgebiets.

3. Vorsichtsmaassregel für Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck.

Bei solchen Bestimmungen hat man die Variabeln, V = Volum der Birne (bei dem A. W. von Hofmann'schen Verfahren = Barometerleere plus Raum des verdrängten Quecksilbers), p = Druck, unter dem die

Vergasung stattfindet, M = Moleculargewicht, g = Menge der zu verdampfenden Substanz, T = Heiztemperatur in Graden Celsius.

Es ist M constant im einzelnen Fall, V meist gegeben, p und T sind, wegen Zersetzlichkeit des Körpers, möglichst klein zu wählen, zumal da dessen Siedepunktsabnahme pro mm Quecksilber durchgängig mit Verkleinerung von p zunimmt. Alsdann ist sehr zu beachten, dass g nicht zu gross wird. Für M = 200, T = 227°, p = 5 mm, g = 0.02 g wächst das Dampfvolumen schon über 600 ccm, es sind daher Birnen von 4500 mm (W. la Coste, Lunge und Neuberg) nicht mehr ausreichend, wenn man g nicht verkleinern will. Auch ist ein zu grosser Inhalt des Verdampfungsgefässes, der unbequemen Erhitzung wegen, zu vermeiden. Andererseits sind Grenzwerthe von g umständlich anzugeben, da sie, falls V constant, von den drei Variabeln M, p und T abhängen. Ein stets ausreichendes, kleinstes g beeinträchtigt die Genauigkeit der Resultate für hohe Dichten. Ermittelt man aber g in jedem einzelnen Fall durch die Formel:

$$g = \frac{^x/_y V \times M \times p \times 273 \times 0.0012937}{(T+273)\,28.87 \times 760} \quad \text{oder abgekürzt} \quad g = \frac{^x/_y V \times M \times p}{(T+273)\,62000}$$

wo M das kleinste, muthmaassliche Moleculargewicht, $^x/_y$ den Bruchtheil V, welchen der Dampf anfüllen soll (z. B. = $^2/_3$ ca.) bedeuten, so ist jeder mögliche Zweifel, wie er bei Angabe von Grenzwerthen sich einstellt, behoben. Die Rechnung geht schnell, da sie nur angenähert ausgeführt zu werden braucht, man sieht bald, mit wie kleinen Birnen man oft auskommen kann, und hat nur zu achten, dass bei kleinen Drucken p der Rechnung möglichst entspricht.

Ich halte diese Notiz, als Anhang zu meinem (diese Ber. XXIII, 919 und 1701) beschriebenen Dichtebestimmungsverfahren nicht für überflüssig. Dasselbe ist, ohne die l. c. bereits mitgetheilten Beleganalysen, in eingehenderer Form inzwischen a. a. O. veröffentlicht worden (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 134) und hat sich im hiesigen Laboratorium gut bewährt. Der Glasbläser J. Cramer, hier, liefert den Apparat[1]).

[1]) Diese, für verminderten Druck ausgearbeitete Methode, die ich, soweit meine Literaturkenntniss reicht, in Bezug auf allgemeine Anwendbarkeit, Einfachheit und Genauigkeit als zur Zeit nicht übertroffen betrachten muss, findet sich nicht in einem (diese Ber. XXIV, 729) veröffentlichten Aufsatz der HHrn. G. Lunge und O. Neuberg citirt, obwohl mein Verfahren vor Mittheilung der Herren publicirt wurde. Was das Urtheil derselben bezüglich anderer Dichtebestimmungsarten meinerseits betrifft, so wäre dies dahin zu ergänzen, als es der Zweck jener Bestimmungen war (wie ausdrücklich erwähnt) möglichste Schärfe der Resultate ohne zu grosse Complicirtheit von Apparat und Berechnung zu erzielen. Es gelang denn auch die Genauigkeit bis auf $^1/_{10}$ pCt. der auf Luft bezogenen Dichte zu treiben (l. c. XXII, 140), eine Genauigkeit, die sich in den Belegresultaten obengenannter Herren nicht findet.

214. Theodore William Richards: Ueber Cupriammonium-Acetobromid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Lauf einer umfangreichen Untersuchung über die ammoniakalischen Verbindungen des Kupfers wurde eine Reihe von Substanzen entdeckt, die noch nicht beschrieben worden sind.

Das erste Glied dieser Reihe, das Cupriammoniumacetobromid, $CuBr - C_2H_3O_2(NH_3)_2$, welches den Gegenstand dieser vorläufigen Mittheilung bildet, wird in nachstehender Weise bereitet.

Fünf Gramm reinen Bromkupfers werden mit zehn Cubikcentimetern Alkohol und der gleichen Menge gesättigten Ammoniaks geschüttelt, bis Alles tief blau wird. Der brillante Niederschlag wird sofort in sechszehn Cubikcentimetern starker Essigsäure und noch siebzig Cubikcentimetern Alkohol gelöst. Wenn man die entstehende tief blaue Lösung bis -5^0 abkühlt oder langsam an der Luft verdunsten lässt, so bilden sich schöne prismatische, wahrscheinlich monoklinische Krystalle, die glänzende Flächen zeigen und die obiger Formel gemäss zusammengesetzt sind. Die neue Verbindung ist unveränderlich an der Luft und beinahe unlöslich in Alkohol, sie wird jedoch durch Wasser zersetzt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $CuBrC_2H_3O_2(NH_3)_2$	Gefunden I.	II.	
Kupfer	26.87	26.70[1])	—	pCt.
Ammoniak	14.42	14.35	—	»
Brom	33.79	33.63	33.78	»
$C_2H_3O_2$	24.92	25.54	24.97	»
	100.00	100.22	99.80	pCt.

Die Essigsäure ist durch Ueberdestillation mit Phosphorsäure (nach Fresenius[2]) bestimmt worden. Unter diesen Bedingungen wird immer ein wenig Phosphorsäure mitgerissen, und diese Verunreinigung wurde nur in der zweiten Analyse bestimmt und corrigirt.

Viele ähnliche Verbindungen mit verschiedenen Säuren sind schon in dem hiesigen Laboratorium bereitet worden. Die Eigenschaften und Verhältnisse aller dieser Substanzen werden demnächst untersucht werden.

Chemical Laboratory of Harvard College, 1. März 1892.

---

[1]) Diese Bestimmung verdanke ich Hrn. H. G. Shaw.

[2]) Fresenius, Zeitschrift V, 315 und XIV, 172.

215. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[3. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. April.)

Ueberführung der Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$, in Isochinolin.

Durch die Einwirkung von Chlorkalk auf β-Naphtochinon entsteht, wie O. Scharfenberg und ich gezeigt haben, eine Verbindung, $C_{10}H_8O_5$, welche sich durch ihr Verhalten als ein Lacton der

o-Phenylglycerincarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH(OH)-CH(OH)-COOH\end{matrix}$$

zu erkennen giebt. In einer vorgefassten Meinung befangen, haben wir Anfangs die Verbindung als γ-Lacton angesprochen und die Möglichkeit, dass das δ-Lacton vorliegen könne, nicht berücksichtigt.

Die weitere Untersuchung, welche zu einer sehr einfachen Synthese des Isochinolins führte, hat diesen Irrthum bald aufgeklärt, und haben wir ihn auch schon in unserer zweiten Mittheilung, welche das erste Product der Einwirkung von Chlorkalk auf β-Naphtochinon betraf, berichtigen können[1]).

Näher konnten wir damals auf den Gegenstand nicht eingehen, da die Darstellung des Isochinolins aus der Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$, zum Patent angemeldet worden war[2]).

Wir theilen unsere Beobachtungen jetzt kurz mit, da inzwischen auch Bamberger und Kitschelt[3]) die Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$, untersucht und in Isochinolin übergeführt haben; in den wesentlichen Punkten stimmen unsere Resultate mit denen der genannten Chemiker überein; wir haben nur noch gefunden, dass die Lactonsäure direct in Isocarbostyrilcarbonsäure übergeführt werden kann, wodurch die Darstellung von Isochinolin natürlich sehr vereinfacht wird.

Ueber den Verlauf der Einwirkung von Chlorkalk auf β-Naphtochinon enthielt unsere zweite Mittheilung[4]) das Nöthige, wir haben dort das erste Product der Einwirkung eingehend beschrieben und

---

[1]) Diese Berichte XXV, 1168.

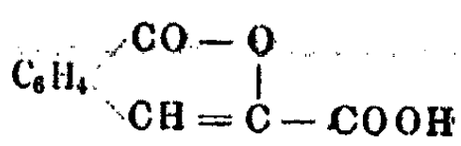
[2]) Die Patentansprüche lauten: Verfahren zur Darstellung von Isochinolin, darin bestehend, dass man das Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure oder das Lacton der *o*-Phenyl-α-oxyacrylcarbonsäure mit Ammoniak erhitzt und die bei dieser Operation entstehende Isocarbostyrilcarbonsäure mit Zinkstaub destillirt. (15. 3. 1892.)

[3]) Diese Berichte XXV, 888 u. 1138.

[4]) Diese Berichte XXV, 1168.

gezeigt, dass es einerseits in Dioxynaphtochinon (Isonaphtazarin von Bamberger), andererseits in die Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$, übergehen kann.

Dass diese letztere kein γ-Lacton, sondern ein δ-Lacton ist, oder mit anderen Worten eine β-Oxysäure und keine α-Oxysäure, ergiebt sich aus der Leichtigkeit, mit welcher sie ein Mol. Wasser abgiebt. Unsere ersten mit Schwefelsäure angestellten Versuche haben uns irre geführt, die Analysenzahlen deuteten auf eine complicirtere Reaction; durch einfaches Erhitzen erhielten wir später die ungesättigte Säure leicht rein; sie entspricht der Formel $C_{10}H_6O_4$, ist verschieden von der Phtalylessigsäure und kann nur durch die Formel:

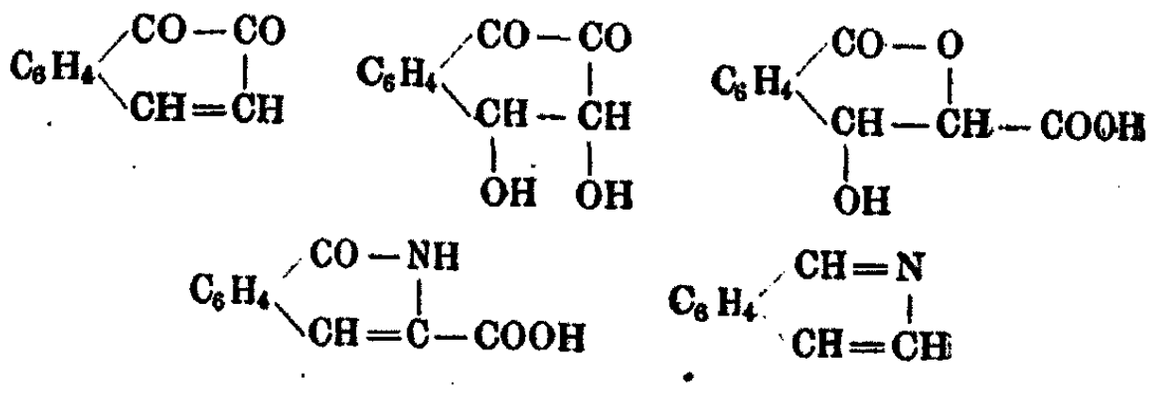


ausgedrückt werden, sie ist das Lacton einer α-Oxyzimmt-o-carbonsäure; in der Kälte sättigt sie ein Aequivalent Alkali, in der Wärme werden zwei Aequivalente aufgenommen, doch haben wir niemals gut stimmende Zahlen erhalten können. Eine Ueberführung der Säure in die Ketonsäure, $C_6H_4{<}^{COOH}_{CH_2-CO-COOH}$, ist uns nicht gelungen, es wurde immer die einbasische Lactonsäure zurückerhalten.

Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak tritt NH an Stelle von Sauerstoff, was von vornherein im Hinblick auf die Versuche von Gabriel und Anderen bei ähnlichen Verbindungen zu erwarten war; die entstehende Säure bezeichnen wir mit Bamberger als Isocarbostyrilcarbonsäure; sie verliert beim Erhitzen leicht Kohlensäure und giebt eine indifferente, von uns nicht untersuchte, von Bamberger als Isocarbostyril erkannte Verbindung.

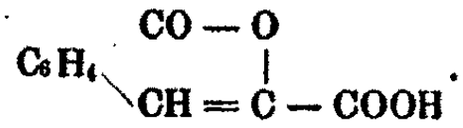
Beim Erhitzen mit viel Zinkstaub geht die Isocarbostyrilcarbonsäure glatt und leicht in Isochinolin über.

Die Isocarbostyrilcarbonsäure entsteht aber auch aus dem gesättigten Lacton $C_{10}H_8O_5$, nur muss das Ammoniak in höherer Temperatur einwirken; der einfachste Uebergang vom β-Naphtochinon zum Isochinolin findet demnach in den folgenden Formeln seinen Ausdruck:



Die Bildung einer Oxydihydroisocarbostyrilcarbonsäure haben wir nicht beobachten können.

Lacton der *o*-Phenyl-*α*-oxyacrylcarbonsäure (Isocumarincarbonsäure),



Bamberger und Kitschelt haben diese Verbindung durch Erhitzen der Säure $C_{10}H_8O_5$ mit concentrirter Salzsäure auf 160—165° dargestellt; einfacher, aber weniger rein erhält man sie, wenn jene Säure einige Zeit auf 225—230° erhitzt wird. Man löst die Schmelze in Alkohol, fällt mit Wasser die Säure aus[1]) und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol, aus welchem sie in hübschen glänzenden, bei 235° schmelzenden Blättern krystallisirt (237° B. u. K.).

In kaltem Wasser ist die Säure nur wenig löslich, viel leichter löst sie sich in heissem Wasser, beim Erkalten scheidet sie sich in feinen weissen Nädelchen aus, ähnlich krystallisirt sie aus verdünntem heissem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. In höherer Temperatur ist die Säure fast ohne Zersetzung flüchtig, man erhält ein aus kleinen verzweigten Blättchen bestehendes Sublimat; durch rasches und hohes Erhitzen scheint sich etwas Kohlensäure abzuspalten, doch ist die Darstellung des Isocumarins bis jetzt nicht gelungen.

Die Analyse ergab:

0.1759 g lieferten 0.4052 g Kohlensäure und 0.0532 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_5O_4$	Gefunden
C	63.15	62.83 pCt.
H	3.16	3.37 »
O	33.69	— »

Die Säure ist einbasisch, beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali löst sich die Lactonbindung, man erhält ein Salz der zugehörigen Oxysäure; auf Zusatz von Säure fällt die ursprüngliche Säure wieder aus.

[1]) Beim Schmelzen der Säure $C_{10}H_8O_5$ entzieht sich ein Theil derselben stets der Zersetzung; er bleibt beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gelöst und kann durch Abdampfen zurückgewonnen werden. Anfangs glaubten wir es hier mit einer neuen isomeren Säure zu thun zu haben, die Löslichkeit war scheinbar eine andere; wir konnten die Säure nicht durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen, sondern benutzten ein Gemisch von Aceton und Benzin, der Schmelzpunkt lag dann bei 198°, die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_8O_5$. Als aber jetzt aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde, erschienen charakteristische Krystalle, ähnlich denen der ersten Säure; bei der optisch-krystallographischen Untersuchung war keine Verschiedenheit zu beobachten.

0.1207 g erforderten mit Phenolphtalein als Indicator 6.33 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, während sich 6.35 ccm berechnen; mit überschüssiger Natronlauge erwärmt und dann mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zurücktitrirt, wurden 13.7 ccm verbraucht, während die Theorie 12.7 ccm verlangt. Diese Versuche sind mehrfach wiederholt, ohne dass genauere Resultate erzielt werden konnten.

Der Methylester, $C_6H_4\begin{cases}CO-O\\ \quad\quad|\\ CH=C-COOCH_3\end{cases}$ bildet sich leicht, wenn die Säure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt wird. Er krystallisirt aus heissem Methylalkohol in feinen glänzenden Nadeln, welche bei 172—173° schmelzen.

0.1818 g lieferten 0.4295 g Kohlensäure und 0.0678 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	64.69	64.43 pCt.
H	3.93	4.15 »
O	31.38	— »

Isocarbostyrilcarbonsäure

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad|\\ CH=C-COOH\end{cases}.$$

Am leichtesten lässt sich diese Verbindung aus der oben beschriebenen Säure $C_{10}H_6O_4$ darstellen; nach Bamberger und Kitschelt genügt schon die Einwirkung von Ammoniak in der Kälte, wir haben im geschlossenen Rohr kurze Zeit im Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Ammonsalz der Säure in weissen asbestartigen Nadeln ab.

Will man die Säure aus der Lactonsäure $C_{10}H_8O_5$ darstellen, so muss man mit 25 pCt. Ammoniak einige Zeit auf 160—170° erhitzen, die Umwandlung ist dann eine vollständige, die Ausbeute nahezu die theoretische.

Zur Reinigung löst man das Ammonsalz in heissem Wasser und zersetzt mit verdünnter Salzsäure. Die Isocarbostyrilcarbonsäure scheidet sich in dicken aufgequollenen, schwer trocknenden Flocken aus. Das Umkrystallisiren machte Schwierigkeiten, da die Säure in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Wir haben heissen Eisessig benutzt, die Säure scheidet sich beim Erkalten in feinen weissen, stark verfilzten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt über 280° liegt, bei stärkerem Erhitzen tritt unter Schwärzung Schmelzen und Sublimiren ein. Das Sublimat besteht zum Theil aus unveränderter Säure, zum Theil aus dem von Bamberger und Kitschelt beschriebenen Isocarbostyril.

Die Analyse der Säure ergab:

I. 0.1527 g lieferten 0.3535 g Kohlensäure und 0.0560 g Wasser.
II. 0.1558 g lieferten 0.3602 g Kohlensäure und 0.0565 g Wasser.
III. 0.1968 g lieferten 13 ccm Stickstoff bei 9° und 735 mm Druck.
IV. 0.2007 g lieferten 13.2 ccm Stickstoff bei 9° in 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{10} H_7 NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	63.47	63.13	63.05	—	—	pCt.
H	3.71	4.08	4.04	—	—	»
N	7.42	—	—	7.68	7.64	»
O	25.40	—	—	—	—	»

Die Analysen I und III sind mit Säure aus Lacton $C_{10} H_6 O_4$ ausgeführt, II und IV mit Substanz aus Lacton $C_{10} H_8 O_5$.

Isochinolin, $C_6H_4 \begin{cases} CH=N \\ \quad\quad | \\ CH=CH \end{cases}$

Das Isochinolin haben wir in guter Ausbeute aus der Isocarbostyrilcarbonsäure durch Erhitzen mit viel Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhalten; Nebenproducte in irgend erheblicher Menge entstehen nicht. Das Destillat bildete ein hellgelbes klares Oel, welches den charakteristischen Isochinolingeruch zeigte. Durch Darstellung des Pikrats und des Platindoppelsalzes wurde die Identität mit dem aus Theer erhaltenen Isochinolin erbracht.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem Wasser löst es sich etwas leichter, beim Erkalten krystallisirte es in feinen, gelben, bei 221—223° schmelzenden Nadeln.

Das Platindoppelsalz bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, feine hellröthlich-gelbe Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten.

0.2785 g verloren bei 100° 0.0142 g Wasser.

Ber. für 2 Mol. H_2O	Gefunden
5.12	5.10 pCt.

0.1985 g des getrockneten Salzes lieferten 0.0581 g Platin.

Ber. für $(C_9 H_7 NHCl)_2 Pt Cl_4$		Gefunden
Pt	29.17	29.27 pCt.

Nach den Angaben von Hoogewerff und van Dorp krystallisirt das Platindoppelsalz des Isochinolins in der beschriebenen Weise und enthält auch 2 Mol. Wasser.

216. W. R. Cathcart jun. und Victor Meyer: Ueber Ringschliessung unter Abspaltung von Brom aus dem Benzolkern.

(Eingegangen am 27. April.)

Behandelt man die Ketone p-$C_6H_4Br-CO-C_6H_5$ und m-$C_6H_4Br-CO-C_6H_5$ in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin, so erhält man glatt die zugehörigen Oxime. Anders verhält sich die isomere o-Verbindung: o-$C_6H_4Br-CO-C_6H_5$.

Während sie mit salzsaurem Hydroxylamin ein bromhaltiges Oxim liefert, giebt sie mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung nur wenig Oxim, dagegen in grösserer Menge einen bromfreien Körper von der Zusammensetzung des Oxims minus 1 Mol. Bromwasserstoff.

Der neue Körper besitzt eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit und scheidet sich in sehr grossen, messbaren Krystallen aus, die bei 83—84° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Die Analyse des Körpers ergab:

0.1594 g gaben 10.37 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C. und 738 mm Barometerstand.

0.1998 g gaben 0.5877 g Kohlensäure und 0.0942 g Wasser.

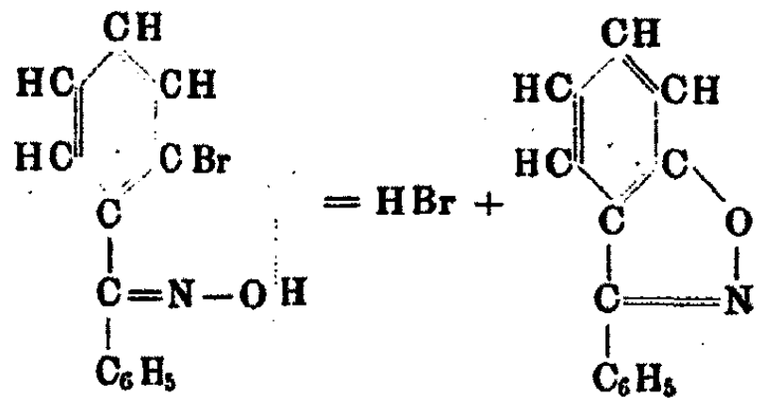
	Ber. für $C_{13}H_9NO$	Gefunden
C	80.00	80.22 pCt.
H	4.61	5.23 »
N	7.18	7.25 »

Das erforderliche o-Brombenzophenon, welches bisher noch nicht bekannt war, bereiteten wir uns aus o-Brombenzoylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid. Es bildet Krystalle, welche bei 42° C. schmelzen und deren Analyse ergab:

0.2539 g gaben 0.1850 g Bromsilber.

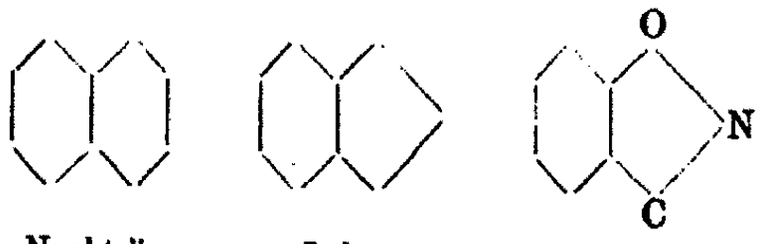
	Berechnet	Gefunden
Br	30.65	31.00 pCt.

Was die Structur der bromfreien Stickstoffverbindung anbelangt, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass dieselbe aus dem primär entstandenen Oxim nach folgendem Schema gebildet wird:



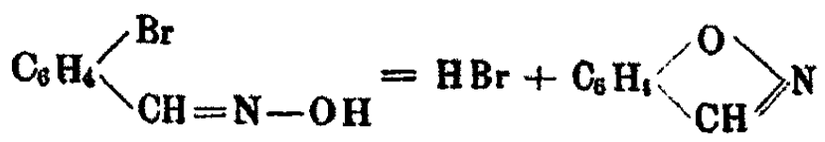
Dem entsprechend ist der Körper unfähig, sich mit Alkalien zu verbinden, im Gegensatz zu den salzbildenden Oximen. Seine Entstehung ist ein frappantes Beispiel für das Bestreben zur Bildung fünfgliedriger Ringe — hier eines Isoxazolringes — welches bewirkt, dass das sonst im Benzolkern so fest gehaltene Brom mit überraschender Leichtigkeit eliminirt wird. — Eine Bildungsweise des Körpers, welche mit der beschriebenen im Prinzipe übereinstimmt, ist die Entstehung desselben aus dem fertigen Oxim; wird dies mit Natronlauge erwärmt, so geht es glatt in den neuen Körper über. — Für die Bestimmung der Configuration raumisomerer Oxime dürfte die neue Reaction voraussichtlich von Werth sein.

Der neue Körper ist das Phenylsubstitutionsproduct eines dem Naphtalin und dem Inden analogen »Benzo-Isoxazols« oder »Isoxazol-Inden's«, welches man wohl passend als »Indoxazen« bezeichnet.

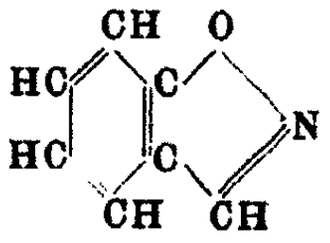


Naphtalin. Inden. Indoxazen.

Die Muttersubstanz, deren Phenylsubstitutionsproduct in dem beschriebenen Körper vorliegt, wird sich vielleicht durch entsprechende Behandlung des *o*-Brom- [oder *o*-Nitro-] Bittermandelöls gewinnen lassen, dessen Oxim nach dem Schema:



reagiren, und so zum Indoxazen:



führen könnte. — Analoge Derivate werden sich vermuthlich mit Phenylhydrazin erhalten lassen. — Wir beabsichtigen die neue Reaction nach dieser und anderen Richtungen zu untersuchen.

Die vorstehend mitgetheilte Beobachtung machten wir bei Anlass von Versuchen, welche bezweckten, an den Oximen möglichst vieler symmetrischer und unsymmetrischer Benzophenone nachzuweisen, dass die symmetrischen unter ihnen niemals in zwei isomeren Formen

auftreten. Wir hatten dabei u. a. die Absicht — gegenüber der von Auwers und V. Meyer widerlegten Claus'schen Theorie der Oxime[1]) — an noch mehr Beispielen, als es schon geschehen war, nachzuweisen, dass allein die Unsymmetrie des Moleküls die Ursache der Raumisomerien bei den Monoximen ist. Unsere Voraussetzung fand sich in allen Fällen bestätigt. Ausser Oximen vieler unsymmetrischer Benzophenone sind folgende symmetrische untersucht worden: *m*-Dibrom-, *p*-Dichlor-, *p*-Dibrom-, *p*-Dijod-, *p*-Dimethoxyl-, *p*-Dimethylbenzophenon. Eine eingehende Prüfung zeigte, dass diese Ketone sämmtlich, im Gegensatze zu ihren unsymmetrischen Analogen, nur ein Oxim bilden. Es sollen noch weitere symmetrische Oxime in gleicher Weise untersucht werden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

217. C. Böttinger: Ueber die Peptonsalze des Glutins.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H Jahn.)

Unter diesem Titel veröffentlichte Herr C. Paal in diesen Berichten XXV, 1202—1236 eine ausführliche und interessante Arbeit, zu welcher ich einige Bemerkungen machen möchte, zumal meine Mittheilung: »Ueber Verbindungen von Gerbsäure mit Leim«, Lieb. Ann. 244, 227 — 232, in welcher analoge und höchst wahrscheinlich identische Substanzen beschrieben wurden von Hrn. C. Paal nicht citirt wird und im Jahresbericht für chemische Technologie nicht erwähnt ist.

Wird mechanisch mit dem Messer gereinigte Kälberhaut mit Wasser unter Druck sechs Stunden auf 150° erhitzt, so löst sie sich unter Abspaltung von schwefelhaltigen Verbindungen nahezu ganz auf. Die Gasabspaltung ist übrigens gering, denn die Röhren öffnen sich mit geringem Drucke. Da die Haut bei 2—3stündigem Erhitzen auf 100° in Leim übergeht, so stellt das Hauptproduct vorbeschriebener Reaction, ein in Wasser leicht löslicher, etwas hygroskopischer,

---

[1]) Die zwei weiteren theoretischen Auslassungen, welche Claus seither über die Oxime veröffentlicht hat, erledigen sich durch die erwähnte Entgegnung von Auwers und V. Meyer, sowie durch den Umstand, dass die Arbeiten von Minunni, welche Claus jetzt zur Stütze seiner Theorie heranzieht, inzwischen ihrer thatsächlichen Begründung verlustig gegangen sind.
V. Meyer.

schwach klebriger, etwas unangenehm nach Schwefelammon riechender Körper ein Umwandlungsproduct des Leims, dem er aber noch nahesteht, dar. (Vergl. meine Abhandlung.)

Die Haut zerfällt also in diesen in Wasser leicht löslichen, nicht gelatinirenden Körper und einen in Wasser ganz unlöslichen Rückstand, der sich zusammensetzt aus organischer stickstoffhaltiger Materie, Fett, den Phosphaten des Kalks und der Magnesia u. s. w., dessen Gewicht etwa 7—14 pCt. vom Gewichte der mechanisch gereinigten, bei 100° getrockneten Rohhaut beträgt. Gekalkte und gereinigte Blösse liefert nur 3—4 pCt. des unlöslichen Productes, der Narben der Haut viel mehr derselben als die Lederhaut.

Um den löslichen Körper im grösseren Maassstabe darzustellen, geht man von der geäscherten Haut (um einer etwaigen Milzbrandvergiftung vorzubeugen, obgleich sie keineswegs ganz verhütet wird) aus und bedient man sich eines Autoklaven.

Die Summe der Gewichte der bei 100° getrockneten löslichen und unlöslichen Substanz ist stets kleiner als das Gewicht des bei 100° getrockneten Ausgangsmaterials, so dass also auch das durch die Hydratation der Haut entstandene lösliche Hauptproduct, wenigstens beim Trocknen bei 100°, eventuell Constitutionswasser abgespalten haben muss. Bezüglich der Spaltung der Haut in die erwähnten Bestandtheile gewinnt man die Vorstellung, als sei das Lösliche aus Zellwandungen, welche das Unlösliche bilden, herausgetreten; besonders auffallend zeigt diese Erscheinung der Narben.

Der wasserlösliche Körper, über dessen Verhalten gegen Salzsäure (der salzsauren Lösung gegen Alkohol) von mir schon in der citirten Abhandlung berichtet worden ist, kann nun sehr leicht in eine fast weisse, nahezu geruchlose, d. h. schwach nach Melasse riechende Substanz umgewandelt werden, von süsslichem, hinterher etwas salzigem Geschmack, wenn ihre mit 0.2—0.5 pCt. Salzsäure (vom Trockengewicht des Körpers) versetzte Lösung 4 Stunden mit Wasser gekocht wird.

Ueber die Verwandlung der Haut in die beschriebenen Substanzen werde ich ausführlicher berichten, sobald ich ein Laboratorium eingerichtet haben werde.

Darmstadt, den 22. April 1892.

218. A. Michaelis und R. Burmeister: Ueber das Malonsäureesterphenylhydrazid und das (1)-Phenyl-(3 . 5)-pyrazolidon.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 25. April.)

In einer früheren Mittheilung[1]) haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}N_2O_3$ entsteht. Wir haben jetzt weiter mit Sicherheit nachgewiesen, dass sich neben derselben Benzol und Stickgas bilden, indem ein Molekül Phenylhydrazin zerstört wird. Die genannte Verbindung entsteht daher nach der Gleichung:

$$CHCl(COOC_2H_5)_2 + 3C_6H_5NH.NH_2 = C_{11}H_{14}N_2O_3 + C_6H_5NH.NH_3Cl + C_6H_6 + N_2.$$

Wir glaubten zuerst annehmen zu müssen, dass die Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$ ein Derivat des Hydrazindihydroindoxyls sei, indem wir von der wohl zunächst liegenden Voraussetzung ausgingen, dass das Chloratom des Chlormalonsäureesters durch den Hydrazinrest ersetzt werde und dann aus der so erhaltenen Verbindung

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.N_2H_2C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

ein Molekül Alkohol austräte unter Hinzutritt von 2 Atomen Wasserstoff, die durch die oben angeführte Zerstörung des dritten Moleküls Phenylhydrazin geliefert werden.

Es hat sich jedoch ergeben, dass der Verlauf der Reaction ein ganz anderer ist, indem der Phenylhydrazinrest an Stelle eines Aethoxyls des Chlormalonsäureesters tritt und das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt wird, entsprechend folgenden Gleichungen:

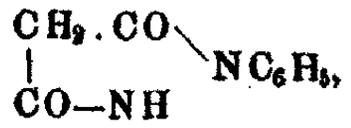
$$\begin{array}{l} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NH_2.NHC_6H_5 = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.NH.NHC_6H_5 \end{array} + C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.NH.NHC_6H_5 \end{array} + 2C_6H_5NHNH_2$$

$$= \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.NH.NHC_6H_5 \end{array} + C_6H_5NH.NH_3Cl + C_6H_6 + N_2.$$

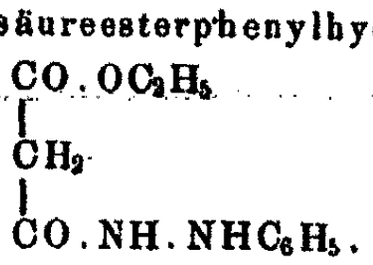
[1]) Diese Berichte XXIV, 1800.

Die Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$ ist also nichts anderes, wie das Phenylhydrazid des Malonsäureesters. Die zweite früher beschriebene Verbindung $C_9H_8N_2O_2$, die aus der ersteren durch Verlust von 1 Molekül Alkohol entsteht, bildet sich, indem das Imidwasserstoffatom der Gruppe NHC_6H_5 mit dem Aethoxyl des Esters austritt und so unter Ringschluss ein (1)-Phenyl-(3, 5)-pyrazolidon,



entsteht.

Malonsäureesterphenylhydrazid,



Die Darstellung dieser Verbindung aus Phenylhydrazin und Chlormalonsäureester ist schon in unserer ersten Mittheilung ausführlich beschrieben. Die Ausbeute hängt sehr wesentlich von der Reinheit des Chlormalonsäureesters ab. Wenn dieser Ester auch nur um 1—2° höher siedet, ist die Ausbeute sehr gering. 100 g des reinen Esters geben ungefähr 20—25 g des Esterhydrazides. Auch die Analyse dieser Verbindung ist schon mitgetheilt.

Das Malonsäureesterphenylhydrazid ist in kaltem Aether schwer löslich, leichter in siedendem, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Petroleumäther.

In kochendem Wasser, in welchem die Verbindung ebenfalls löslich ist, schmilzt dieselbe und scheidet sich nach dem Erkalten in grossen farblosen Nadeln aus. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich dieselben mit schwach violetrother Farbe, die beim gelinden Erwärmen an Intensität zunimmt, beim stärkeren Erhitzen dagegen verschwindet. Setzt man zu der Lösung in Schwefelsäure kleine Stückchen Kaliumdichromat und bewegt diese mit dem Glasstab, so entstehen rothe bis blauviolette Streifen, eine Reaction, welche nach Bülow allen Hydraziden zukommt. Eine alkoholische Lösung färbt die Haut purpurroth. Das Hydrazid reducirt, wie schon angegeben, Fehling's Lösung bei gelindem Erwärmen und schmilzt bei 90°.

Um sicher zu zeigen, dass die vorliegende Verbindung Malonsäureesterphenylhydrazid sei, haben wir zwei Wege eingeschlagen.

Einerseits stellten wir durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Esterchlorid der Malonsäure eine Verbindung dar, die ihrer Bildung nach sicher das Malonsäureesterphenylhydrazid sein musste, und

zeigten, dass diese mit der in Rede stehenden Verbindung identisch ist, und andererseits erhielten wir durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf unsere Verbindung einen Körper, der alle Eigenschaften des schon bekannten Malonyldihydrazides, $CH_2(CONH.NHC_6H_5)_2$, besitzt.

Das Esterchlorid der Malonsäure,

$$\begin{array}{l} COCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5, \end{array}$$

ist schon vor längerer Zeit von J. van 't Hoff[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthermalonsaures Kalium erhalten worden. Wir haben es nach derselben Methode, jedoch mit sehr schlechter Ausbeute[2]) dargestellt und verwandten die bei 170—180° siedende Fraction, welche bis auf einen kleinen Gehalt von Phosphoroxychlorid rein war. Beim Eintropfen des mit trocknem Aether verdünnten Chlorides in eine ätherische Lösung von (2 Mol.) Phenylhydrazin scheiden sich reichliche Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin (nebst etwas Phosphorylphenylhydrazin[3]) ab, und nach vollendeter Reaction bleiben beim Verdunsten der ätherischen Lösung farblose Nadeln zurück, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der aus Chlormalonsäureester erhaltenen Verbindung identisch sind. Das Hydrazid bildet sich hier glatt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_2 \end{array} + 2\,NH_2NHC_6H_5 = \begin{array}{l} CO.NHNHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_6H_5NH.NH_3Cl.$$

Erwärmt man Malonsäureesterphenylhydrazid mit überschüssigem Phenylhydrazin, so löst sich dasselbe, und nach dem Erkalten

---

[1]) Diese Berichte VII, 1572.

[2]) Ich bin mit Versuchen, dieses Chlorid in ergiebiger Weise darzustellen, beschäftigt. Michaelis.

[3]) Diese in Aether unlösliche, bei 196° schmelzende Verbindung $[PO(NHNHC_6H_5)_3]$ ist in einer Abhandlung beschrieben, die sich schon seit längerer Zeit in den Händen der Redaction von Liebig's Annalen der Chemie befindet.

scheiden sich Krystalle aus, die, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 187° erhalten werden.

0.1645 g Substanz lieferten 29.2 ccm Stickstoff bei 26° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	19.71	19.72 pCt.

Die Verbindung hatte also die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt des früher schon von M. Freund und B. Goldsmith[1]) dargestellten Malonyldiphenylhydrazides $CH_2(CONHNHC_6H_5)_2$. Ein Vergleich der nach der Vorschrift dieser Chemiker (durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. Malonsäureester und 2 Mol. Phenylhydrazin) und aus dem Malonsäureesterphenylhydrazid dargestellten Verbindung zeigte, dass beide durchaus identisch waren. Wir fügen noch hinzu, dass die Angaben von Freund und Goldsmith über die Löslichkeitsverhältnisse des Malonyldiphenylhydrazides mit unsern Beobachtungen nicht ganz übereinstimmen. Diese bezeichnen das Hydrazid als in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, wir fanden, dass es in Alkohol und Benzol schwer löslich ist.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das Malonsäureesterphenylhydrazid unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin zersetzt.

Mit Phenylcyanat vereinigt sich das Esterhydrazid sofort zu dem Semicarbazid

$$CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\N(CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,OC_2H_5)NHC_6H_5\end{matrix}$$ (Schmp. 158°),

mit Phenylsenföl allmählich zu dem Sulfosemicarbazid

$$CS<\begin{matrix}NHC_6H_5\\N(CO\,CH_2\,CO\,OC_2H_5)NHC_6H_5\end{matrix}$$ (Schmp. 141°),

deren Eigenschaften und Analysen schon in unserer ersten Mittheilung angegeben sind.

Das Semicarbazid des Esterhydrazides löst sich in alkoholischer Aetzkalilauge leicht schon in der Kälte. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dieser Lösung entsteht ein weisser Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_3O_3 + H_2O$ besitzt:

0.2356 g Substanz gaben 0.5262 g Kohlensäure und 0.1080 g Wasser.

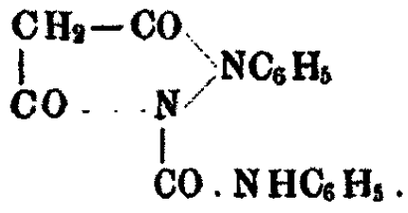
0.1926 g Substanz gaben 0.4310 g Kohlensäure und 0.0862 g Wasser.

2.43 g Substanz verloren bei 100° 0.143 g an Gewicht.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.34	60.90	61.00	pCt.
H	4.79	5.09	4.98	»
H_2O	5.75	5.75	—	»

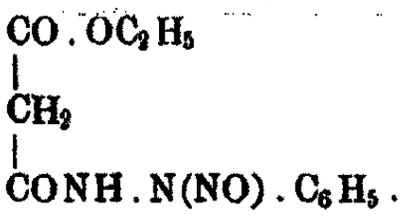
[1]) Diese Berichte XXI, 1240.

Die Verbindung bildet weisse, warzenförmig gruppirte Krystalle, die bei 166° schmelzen. Die Constitution ist nicht mit Sicherheit anzugeben, doch ist die Verbindung wahrscheinlich das Semicarbazid des gleich zu beschreibenden (1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidons, d. h. sie hat die Zusammensetzung



$$CH_2-CO(NC_6H_5)\,/\,CO-N-CO.NHC_6H_5.$$

Nitroso-Malonsäureesterphenylhydrazid,



$$CO.OC_2H_5\,/\,CH_2\,/\,CONH.N(NO).C_6H_5.$$

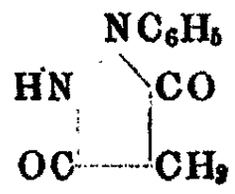
Diese Verbindung wird leicht erhalten, indem man zu einer Lösung des Esterhydrazides in Eisessig die für 1 Mol. berechnete Menge von Natriumnitritlösung hinzufliessen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb und nach einiger Zeit scheiden sich feine hellgelbe Nadeln der Nitrosoverbindung aus, die am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden.

0.1338 g Substanz gaben 20.0 ccm Stickstoff bei 24° und 754 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	16.73	16.75 pCt.

Die Nitrosoverbindung schmilzt bei 85° und zeigt die Liebermann'sche Reaction sehr schön. Sie reducirt Fehling's Lösung beim Erwärmen und zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich von selbst.

(1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidon,



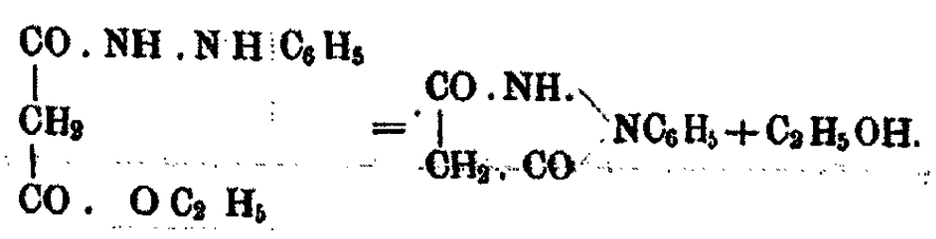
$$NC_6H_5\,/\,HN\,/\,CO\,/\,OC\,/\,CH_2$$

Das Malonsäureesterphenylhydrazid löst sich leicht in kalter wässriger Kalilauge. Versetzt man diese Lösung mit Salzsäure, so scheiden sich sofort flimmernde Blättchen aus, die abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, die Zusammensetzung $C_9H_8N_2O_2$ besitzen.

0.2714 g gaben 0.6069 g Kohlensäure und 0.1209 g Wasser.
0.3088 g gaben 41.6 ccm Stickstoff bei 14° und 769 mm Druck.
0.3071 g gaben 40.1 ccm Stickstoff bei 15° und 772 mm Druck.

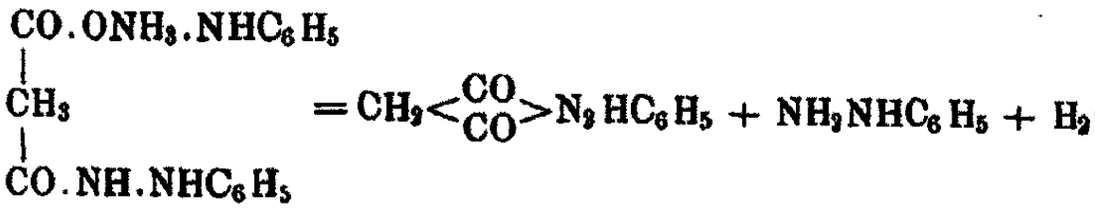
	Berechnet	Gefunden		
C	61.36	60.98	—	pCt.
H	4.54	4.94	—	»
N	15.91	16.04	15.86	»

Die Verbindung ergab sich als eine Dioxyverbindung des kürzlich von Michaelis und Lampe[1]) dargestellten Phenylpyrazolidins und entsteht, indem das Malonsäureesterphenylhydrazid 1 Mol. Alkohol verliert.



Sie muss daher nach der Nomenclatur von Knorr als ein (1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidon bezeichnet werden. Von der Bildung des Alkohols haben wir uns durch besondere Versuche überzeugt.

Dies Phenylpyrazolidon ist isomer mit einer Verbindung, die E. Fischer und F. Passamore[2]) aus dem phenylhydrazidmalonsauren Phenylhydrazin durch Erhitzen auf 200° erhielten, und die wahrscheinlich die Constitution $CH_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N_2HC_6H_5$ besitzt. Sie bildet sich nach der Gleichung:



Dieses Malonylphenylhydrazid schmilzt bei 128°, ist leicht löslich in Alkohol und von unserer Verbindung ganz verschieden.

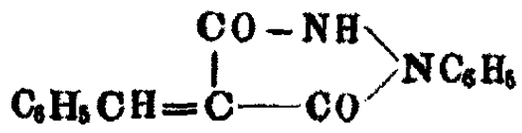
Das (1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidon bildet glänzende, bei 192° schmelzende Blättchen, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in den heissen genannten Flüssigkeiten leichter und in Aether, auch warmem, nur schwer löslich sind. In alkalischen Flüssigkeiten (auch in wässrigem Ammoniak) ist es leicht löslich. Es reducirt Fehling's Lösung beim Erhitzen und zeigt die Bülow'sche Reaction nicht mehr. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird es gelöst und scheidet sich beim Erkalten in langen Nadeln unverändert aus. Erhitzt man es dagegen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 160 bis 170°, so wird es unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Anilin und Phenylhydrazin völlig zersetzt.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3738.

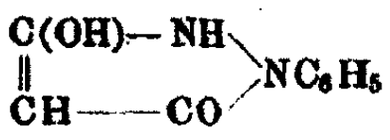
[2]) Diese Berichte XXII, 2735.

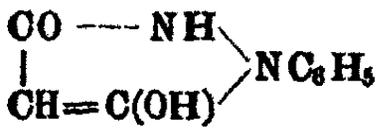
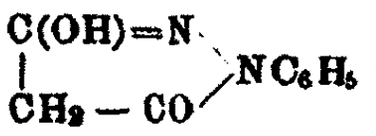
In seinem Verhalten ist das Phenylpyrazolidon dem Phenylmethylpyrazolon von **Knorr** sehr ähnlich. Es bildet wie dieses Salze, in denen 1 Atom Wasserstoff gegen Metall ersetzt ist und condensirt sich leicht mit Aldehyden und Ketonen. Die Benzylidenverbindung



z. B. ist in ihrem Aussehen der Benzylidenverbindung des Phenylmethylpyrazolons ganz entsprechend, die Acetonverbindungen sind kaum von einander zu unterscheiden.

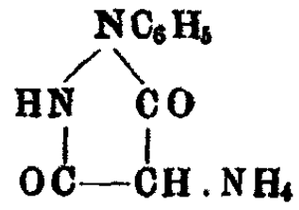
Die Constitution unserer Verbindung ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt; die oben angegebene halten wir zunächst für die wahrscheinlichste, behalten uns jedoch die nähere experimentelle Prüfung anderer Formeln, wie z. B.



 usw. oder  vor.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Condensation mit Aldehyden und Ketonen erfolgt, spricht jedenfalls für die Annahme einer Methylengruppe in der Verbindung.

Ammoniumsalz,



Das Salz wird leicht erhalten, wenn man eine Lösung des Pyrazolidons in conc. Ammoniakflüssigkeit verdunsten läesst. Es scheidet sich in kleinen weissen Blättchen aus, die am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden und schmilzt bei 165°.

0.1222 g gaben 23.8 ccm Stickstoff bei 21° und 758 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	21.76	22.11 pCt.

Das Kalium- und Natriumsalz lassen sich leicht erhalten, krystallisiren jedoch schlecht.

Von den Salzen der Schwermetalle lässt sich am besten erhalten das

Bleisalz, $(C_9H_7N_3O_2)_2Pb$.

Zur Darstellung desselben wird eine heisse, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit einer heissen, wässrigen Bleiacetatlösung gefällt

und der weisse, flockige Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet.

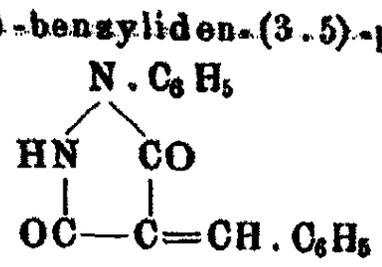
0.4432 g gaben 0.2379 g Bleisäure.
0.3300 g gaben 0.1780 g Bleisäure.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Pb	37.09	36.66	36.84 pCt.

Das Salz bildet ein weisses, scheinbar amorphes Pulver.

Das Silbersalz und das Kupfersalz lassen sich nicht darstellen, da das Phenylpyrazolidon die Lösungen von Silbernitrat oder Kupfervitriol reducirt.

(1) Phenyl-(4)-benzyliden-(3.5)-pyrazolidon,



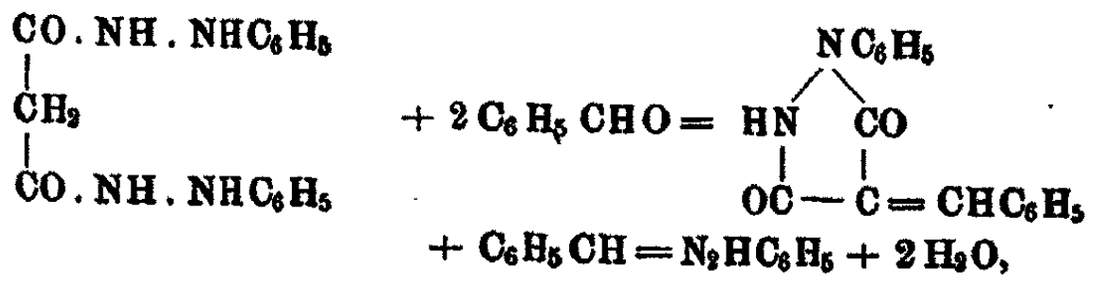
Bringt man das Phenylpyrazolidon mit überschüssigem Benzaldehyd zusammen, so löst sich ersteres bei gelindem Erwärmen zunächst klar mit hellrother Farbe auf, bei stärkerem Erhitzen trübt sich diese Lösung unter Abscheidung von Wasser, färbt sich tief dunkelroth und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von dunkelrothen Blättchen, die mit Aether oder Alkohol bis zum Verschwinden des Benzaldehydgeruches gewaschen, sofort rein sind.

0.1547 g gaben 15 ccm Stickstoff bei 24° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10.60	10.88 pCt.

Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in heissem Eisessig, der sich am bestem zum Umkrystallisiren eignet. In heisser Natronlauge löst sie sich farblos unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Das Phenylbenzylidenpyrazolidon bildet sich auch bei längerem Erhitzen des erwähnten Malonyldihydrazides $CH_2(CONHNHC_6H_5)_2$ mit Benzaldehyd, neben Benzylidenphenylhydrazon:

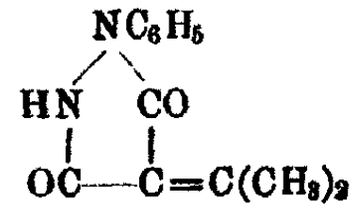


von dem es durch Behandeln mit Aether oder heissem Alkohol leicht getrennt werden kann.

0.1558 g der so erhaltenen Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 22° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10.60	10.89 pCt.

(1) Phenyl-(4)-isopropylen-(3.5)-pyrazolidon



Diese Verbindung wird erhalten, indem man das Phenylpyrazolidon mit Aceton am Rückflusskühler auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt, bis das Pyrazolidon in Lösung gegangen ist. Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich dann beim Stehen gelbe Nadeln des Condensationsproductes aus, die bei 164° schmelzen.

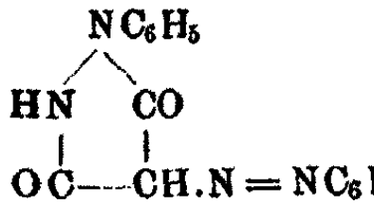
$$C_9H_8N_2O_2 + C_3H_6O = C_9H_6(C_3H_6)N_2O_2 + H_2O.$$

0.1998 g gaben 23.8 ccm Stickstoff bei 27° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12.96	13.16 pCt.

Die Verbindung ist löslich in Aceton, in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

(1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidon-(4)-azobenzol,



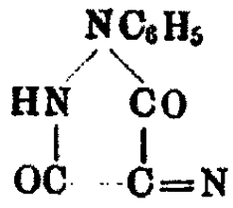
Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das Phenylpyrazolidon in verdünnter Natronlauge und lässt unter Kühlung mit Eis und unter Umschütteln eine Lösung der berechneten Menge des Diazobenzolchlorides zufliessen. Man übersättigt alsdann mit verdünnter Salzsäure, sammelt den schwer filtrirbaren gelben Niederschlag auf einem Colirtuch und wäscht mit kaltem Wasser. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig erhält man dann die Azoverbindung in glänzenden, goldgelben Blättchen, die bei 232° schmelzen.

0.1901 g gaben 33.7 ccm Stickstoff bei 21° und 752 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	20.00	19.96 pCt.

Die Azoverbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und in Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig und warmer verdünnter Natronlauge. Aus dieser Lösung wird sie durch Säuren unverändert wieder gefällt.

(1) Phenyl-(4)-isonitroso-(3.5)-pyrazolidon,



Versetzt man eine durch Eis gekühlte Lösung des Pyrazolidons mit der auf 1 Mol. berechneten Menge von Natriumnitrit und lässt dieses Gemisch in überschüssige, gleichfalls gekühlte, verdünnte Schwefelsäure einfliessen, so scheidet sich die Isonitrosoverbindung sogleich als hellrother Niederschlag aus, der kolirt und abgepresst aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält die Verbindung so in schönen, dunkelrothen Nädelchen, die bei 182° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

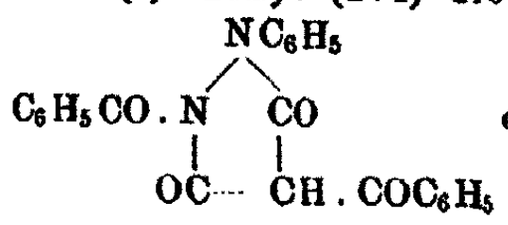
1.8281 g verloren bei 100° 0.1503 g am Gewicht.
0.3019 g gaben 0.5334 g Kohlensäure und 0.1165 g Wasser.
0.1934 g gaben 32.7 ccm Stickstoff bei 21° und 756 mm Druck.
0.1909 g gaben 32.6 ccm Stickstoff bei 23° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_9H_7N_3O_3 + H_2O$		Gefunden
C	48.43	48.18 pCt.
H	4.03	4.28 »
N	18.83	19.14 »
H_2O	8.07	8.22 »

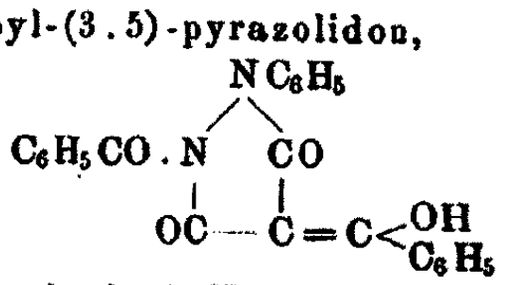
Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, Eisessig und Alkohol. Sie giebt die Liebermann'sche Reaction nicht.

Eine Oxydation der Isonitrosoverbindung durch Salpetersäure zu einer Nitroverbindung, wie dies beim Phenylmethylisonitrosopyrazolon möglich ist, gelang nicht.

(1) Phenyl-(2.4)-dibenzoyl-(3.5)-pyrazolidon,



oder



Diese Dibenzoylverbindung entsteht durch Kochen des Phenylpyrazolidons mit überschüssigem Benzoylchlorid, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Man giesst darauf in Wasser, entfernt durch Auswaschen mit heissem Wasser die gebildete Benzoësäure und krystallisirt den in der Wärme öligen, beim Abkühlen erstarrenden Rückstand zweimal aus heissem Alkohol um.

0.2424 g gaben 0.6376 g Kohlensäure und 0.093 g Wasser.
0.3510 g gaben 23.2 ccm Stickstoff bei 21° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	71.87	71.73 pCt.
H	4.16	4.26 »
N	7.29	7.51 »

Die Dibenzoylverbindung schmilzt bei 111° (auch unter siedendem Wasser), ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Natronlauge und verdünnten Säuren. Fehling's Lösung wird weder in der Kälte noch in der Wärme verändert.

(1)Phenyl-(3.5)-pyrazolidon und Phenylhydrazin.

Erhitzt man das Phenylpyrazolidon einige Minuten mit Phenylhydrazin, so scheiden sich nach dem Erkalten weisse Blättchen aus, die mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bei 165° schmelzen. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_4O_2$, d. h. das Phenylpyrazolidon hat 1 Mol. Phenylhydrazin aufgenommen.

$$C_9H_8N_2O_2 + C_6H_5NHNH_2 = C_{15}H_{16}N_4O_2.$$

0.0949 g gaben 16.6 ccm Stickstoff bei 23° und 764 mm Druck.
0.1419 g gaben 0.3290 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	63.38	63.22 pCt.
H	5.63	5.79 »
N	19.71	19.82 »

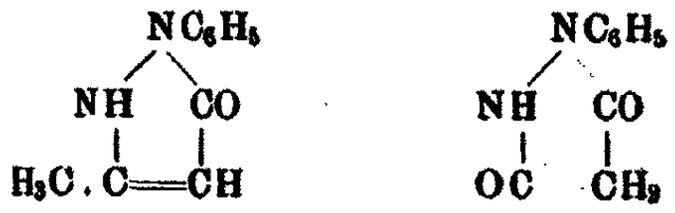
Die Verbindung ist nicht das Hydrazinsalz des Pyrazolidons, da sie durch Alkali nicht in Phenylhydrazin und Phenylpyrazolidon gespalten wird. Sie ist isomer mit dem Malonyldihydrazid $CH_2(CONH.CHC_6H_5)_2$, von welchem sie sich sowohl durch den Schmelzpunkt, wie durch stärkere basische Eigenschaften unterscheidet. Während das Malonyldihydrazid sich in heisser Salzsäure schwer löst, ist die vorliegende Verbindung in kalter concentrirter und warmer verdünnter Salzsäure löslich. Fehling's Lösung wird beim Kochen reducirt. Die Constitution dieser Verbindung ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Da sie die Bülow'sche Hydrazidreaction gibt, ist es nicht unwahrscheinlich, dass durch das Phenylhydrazin der Ring aufgespalten ist und sich das Hydrazin in anderer Weise wie im Malonyldihydrazid angelagert hat, etwa so, dass ein Isomalonylphenylhydrazid

$$\begin{array}{l} CO.NC_6H_5.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.NH.NH.C_6H_5 \end{array}$$

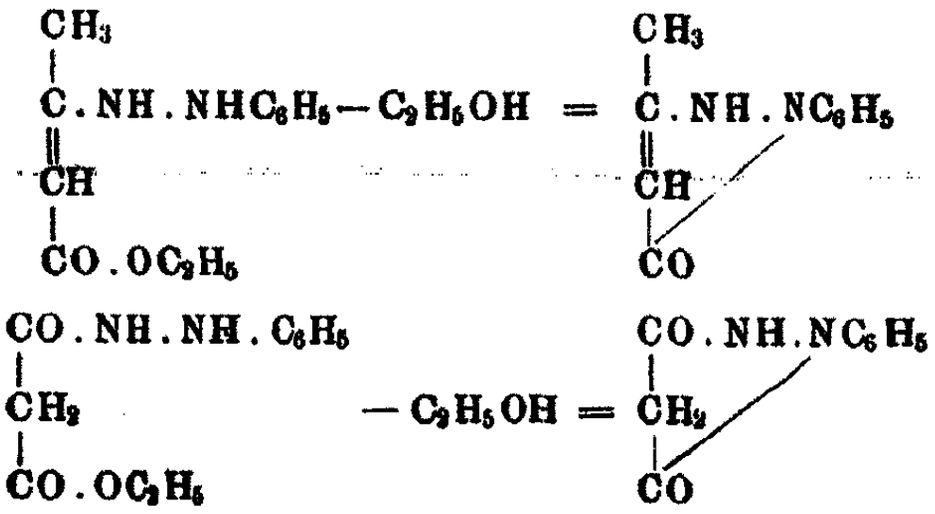
entsteht. Erhitzt man die Verbindung mit Benzaldehyd, so entsteht sehr leicht das (1)Phenyl-(4)-benzyliden-(3.5)-pyrazolidon.

Das (1)Phenyl-(3.5)-pyrazolidon verhält sich offenbar in ganz ähnlicher Weise zu dem Phenylmethylpyrazolon wie der Malonsäureester zum Acetessigester. Nimmt man für das Pyrazolon die von

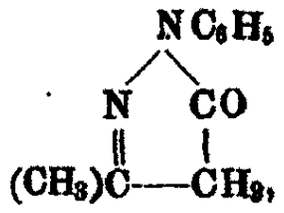
Nef[1]) bevorzugte Constitutionsformel an, so entsprechen sich beide in ihrer Zusammensetzung vollständig:



Ebenso entstehen beide in gleicher Weise aus den Hydraziden:



Geht man von der Knorr'schen Formel für das Phenylmethylpyrazolon aus,



die uns durch die Ausführungen von Nef[1]) keineswegs widerlegt scheint[2]), so bieten beide Verbindungen ebenfalls viele Analogieen, die hier besonders durch die gemeinschaftliche Gruppe CH_2 bewirkt werden.

Die Untersuchung des (1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidons wird fortgesetzt.

Rostock, den 14. April 1892.

---

[1]) Liebig's Annalen 266, 52.

[2]) Das Acetessigätherhydrazid geht nach Nef bei 200° in das Phenylmethylpyrazolon über. Da hierbei eine moleculare Umlagerung nicht unwahrscheinlich ist, schien es mir wichtig, festzustellen, ob dieselbe Verbindung bei Behandlung des Hydrazides mit Alkali bei gewöhnlicher Temperatur entstehe. Der Versuch ergab, dass sich so stets das Phenylmethylpyrazolon mit allen von Knorr angegebenen Eigenschaften bildet. (Die Verseifung wurde in einer alkoholischen Lösung des Acetessigesterhydrazides vorgenommen). Das Phenylmethylpyrazolon und das Phenylpyrazolidon entstehen also beide unter ganz gleichen Bedingungen aus den entsprechenden Esterhydraziden.

Michaelis.

219. H. Sachs: Ueber das Thiophenchlorphosphin und einige Derivate desselben.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Von A. Michaelis und dessen Schülern ist gezeigt, dass der Chlorphosphinrest, PCl_2, leicht in die aromatischen Kohlenwasserstoffe eingeführt werden kann. Da sich nun das Thiophen in vieler Beziehung ganz wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff verhält, so erschien es sehr wahrscheinlich, dass sich auch von diesem ein Chlorphosphin erhalten lassen würde. Meine Versuche, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis anstellte, zeigten, dass dies in der That der Fall ist, wenn auch nicht alle Methoden, die in der aromatischen Reihe Anwendung finden, beim Thiophen zum Ziele führen.

Thiophenchlorphosphin, $(C_4H_3S).PCl_2$.

Zunächst versuchte ich diese Verbindung durch die Chloraluminiumreaction zu erhalten, die beim Benzol, wenn auch nur mit schlechter Ausbeute ausführbar ist, während die Homologen des Benzols so sehr leicht Chlorphosphine ergeben. 25 g Thiophen, 30 g Phosphortrichlorid und 10 g Chloraluminium wurden am Rückflusskühler im Sieden erhalten, bis die Entwickelung von Salzsäure beendet war. Alsdann wurde zur Entfernung des Chloraluminiums mit niedrig-siedendem Petroleumäther versetzt und das klare Filtrat destillirt. Nachdem der Petroleumäther, überschüssiges Phosphortrichlorid und Thiophen übergegangen waren, destillirte bei etwa 200° eine dickere Flüssigkeit, die den Geruch des Phosphenylchlorides besass und sich mit Wasser unter Erwärmung zersetzte. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid einen weissen, in kalter Salzsäure unlöslichen Niederschlag, eine Reaction die für die phosphenylige Säure charakteristisch ist und daher auch für die entsprechende Thiophenverbindung vorauszusetzen war.

Es hatte sich also sicher auf diese Weise Thiophenchlorphosphin gebildet, doch war die Ausbeute so gering, dass diese Methode für die Darstellung irgend erheblicher Mengen ungeeignet erschien.

Ich versuchte nun das Chlorphosphin durch Hindurchleiten von Thiophen- und Phosphorchlorürdampf durch ein glühendes Rohr zu erhalten, eine Methode, die beim Benzol eine so vorzügliche Ausbeute liefert. Ich bediente mich dabei des, wegen der kleinen Mengen die ich in Arbeit nahm, vereinfachten Phosphenylapparate von Michaelis unter Anwendung eines mit Bimstein gefüllten Verbrennungsrohres. 100 g Thiophen ergaben bei acht Tage lang fortgesetzter Operation und mässig glühendem Rohr 14 g Thiophen-

chlorphosphin, während 60 g Thiophen wiedergewonnen wurden [1]). Das Rohproduct siedete bei 215—220° und enthielt, entsprechend der relativ niedrigen Temperatur des Verbrennungsrohres nur wenig freien Phosphor gelöst.

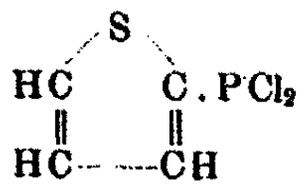
Die Analyse des durch wiederholte Destillation gereinigten Chlorphosphins ergab folgende Zahlen:

0.3200 gaben 0.4990 g Chlorsilber.
0.2803 » 0.2675 g Kohlensäure und 0.0424 g Wasser.
0.3465 » 0.4303 g Baryumsulfat und 0.2116 g $Mg_2P_2O_7$ [2]).

	Berechnet	Gefunden
C	25.95	26.03 pCt.
H	1.63	1.68 »
Cl	38.37	38.56 »
P	16.75	17.05 »
S	17.30	17.05 »
	100.00	

Das Thiophenchlorphosphin, $(C_4H_3S)PCl_2$, das die für eine organische Verbindung bemerkenswerth grosse Anzahl von 5 verschiedenen Elementen enthält, siedet bei 218°, wird von Wasser unter Erwärmung zersetzt, indem Salzsäure und thiophenphosphinige Säure entsteht, die sich ölig abscheidet und erst von ziemlich viel heissem Wasser gelöst wird. Der Geruch und die meisten anderen physkalischen wie chemischen Eigenschaften, gleichen so völlig dem Phosphenylchlorid, dass beide kaum von einander zu unterscheiden sind.

Da von den einfach substituirten Thiophenderivaten zwei Isomere möglich sind, so ist die Stellung des Chlorphosphinrestes in dem Thiophenchlorphosphin zweifelhaft. Da jedoch am leichtesten die α-Derivate erhalten werden, so ist es sehr wahrscheinlich dass auch der Chlorphosphinrest diese Stellung eingenommen hat und der vorliegenden Verbindung also diese Formel



zukommt.

[1]) Bei Anwendung des unveränderten Phosphenylapparates und der Temperatur, welche man mit diesem erzielt, würde sich die Ausbeute gewiss erheblich steigern lassen.

[2]) Die Substanz wurde zu dieser und allen folgenden Bestimmungen von Schwefel und Phosphor durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zerstört, dann nach Entfernung der Salpetersäure die Schwefelsäure und nach Entfernung des zur Ausfällung derselben nöthigen Chlorbaryums die Phosphorsäure bestimmt.

Thiophentetrachlorphosphin, $(C_4H_3S)PCl_4$.

Wird durch Zuleiten von Chlor zu dem Dichlorphosphin unter lebhafter Wärmeentwicklung erhalten und bildet eine dem Phosphorpentachlorid, resp. dem Phosphenyltetrachlorid sehr ähnliche feste Substanz, die von Wasser unter lebhafter Erwärmung zuerst in das Oxychlorid, dann in die Phosphinsäure übergeführt wird.

Thiophenoxychlorphosphin, $(C_4H_3S).POCl_3$.

Das Oxychlorid wird am besten durch Zuleiten von trocknem Schwefeldioxyd zu dem Tetrachlorid und Destillation des erhaltenen Gemisches von Thionylchlorid und Thiophenoxychlorphosphin erhalten.

Es siedet bei 258—260°.

0.4574 g gaben 0.6572 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	35.32	35.54 pCt.

Thiophenphosphinige Säure, $(C_4H_3S)PO_2H_3$.

Diese Säure ist das Zersetzungsproduct des Chlorphosphins mit Wasser. Die stark salzsaure Lösung in viel, zuletzt erhitztem Wasser, wird im Kohlensäurestrom eingedampft und der syrupdicke Rückstand über Schwefelsäure und Natronkalk an einen kühlen Ort gestellt. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse dann zu nadelförmigen Krystallen, die auf einem Thonteller von der Mutterlauge befreit werden.

0.2366 g gaben 0.3714 g Baryumsulfat und 0.1762 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
S	21.62	21.56 pCt.
P	20.94	20.79 »

Die Säure schmilzt bei 70° und ist in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ein vollständiges Analogon der phosphenyligen Säure.

Thiophenphosphinsäure, $(C_4H_3S)PO(OH)_2$.

Trägt man das Thiophentetrachlorphosphin in Wasser ein, so wird es unter heftiger Reaction in das Oxychlorid übergeführt, das beim Erwärmen in Lösung geht, indem die Thiophenphosphinsäure entsteht. Die filtrirte Lösung wird zur Entfernung der Salzsäure mehrmals unter Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade verdampft und der krystallinische Rückstand auf einer Thonplatte von der Mutterlauge befreit. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure rein, in weissen abgestumpften, sehr kleinen Krystallen.

0.2820 g gaben 0.4080 g Baryumsulfat und 0.1920 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
S	19.51	19.86 pCt.
P	18.97	19.01 »

Die Thiophenphosphinsäure gleicht völlig der Phosphenylsäure, schmilzt bei 159° und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Aether, unlöslich in Benzol.

Thiophenphosphinsaures Silber, $(C_4H_3S).PO(OAg)_2$.

Das Salz wird aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Phosphinsäure durch Silbernitrat als weisser Niederschlag gefällt, der sowohl in überschüssigem Ammoniak als in Salpetersäure löslich ist.

0.1713 g gaben 0.1305 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	57.14	57.26 pCt.

Thiophendiäthylphosphin, $(C_4H_3S).P(C_2H_5)_2$.

Dies tertiäre Phosphin wird ganz wie das Diäthylphenylphosphin durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Thiophenchlorphosphin in ätherischer Lösung erhalten. Es bildet eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem durchdringenden Geruch der Phosphine und siedet bei 225°.

0.2115 g gaben 0.2795 g Baryumsulfat und 0.1395 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
S	18.61	18.11 pCt.
P	18.02	17.87 »

Thiophendiäthylmethylphosphoniumjodid, $(C_4H_3S)P(C_2H_5)_2CH_3J$.

Bringt man das Phosphin, am besten in ätherischer Lösung mit Jodmethyl zusammen, so scheidet sich sofort unter Erwärmung dieses Phosphoniumjodid als weisses Pulver aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser, nicht in Aether und schmilzt bei 122°.

0.2341 g gaben 0.1848 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	40.45	40.32 pCt.

Das Filtrat vom Jodsilber wurde zur Darstellung des Platindoppelsalzes benutzt, indem das überschüssige Silber durch Salzsäure entfernt, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und mit Platinchlorid versetzt wurde. Es schied sich dann, namentlich schnell beim Reiben mit einem Glasstab ein krystallinisches gelbes Pulver aus, dessen Platingehalt der Formel des Thiophendiäthylmethylphosphoniumplatinchlorides

$$[(C_4H_3S)PC_2H_5CH_3Cl]_2PtCl_4$$

entsprach.

0.0971 g gaben 0.0244 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.89	25.13 pCt.

Auch ein Thiophentriäthylphosphoniumjodid $(C_4H_3S)P(C_2H_5)_3J$ lässt sich leicht erhalten, doch erfolgt die Addition des Jodäthyls nicht mehr so energisch als die des Jodmethyls.

Ich möchte zum Schluss noch anführen, dass ich auch durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Jodthiophen (oder Chlorthiophen) und Phosphortrichlorid ein Trithiënylphosphin $(C_4H_3S)_3P$ darzustellen versuchte, dass dieser Versuch jedoch resultatlos verlief, da einerseits die Einwirkung nur sehr allmählich und unvollständig erfolgte, anderseits aus der ätherischen Lösung krystallinische Substanzen nicht zu erhalten waren. Ebenso resultatlos waren Versuche zur Darstellung des Trithiënylarsins und -stibins. Obgleich sich Thiophen und Benzol in so vieler Beziehung ähnlich verhalten, scheint doch die Reaction von Michaelis, die in der aromatischen Reihe so glatt verläuft, in der Thiophenreihe nicht oder doch nur unter gewissen noch nicht festgestellten Bedingungen anwendbar zu sein.

Rostock, den 15. April 1892.

220. O. Holle: Zur Kenntniss der tertiären Phosphine und Arsine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Wie bekannt ist das Dimethylanilin dadurch ausgezeichnet, dass das zur Gruppe $N(CH_3)_2$ in der Para-Stellung befindliche Wasserstoffatom sehr leicht ersetzbar ist, indem z. B. durch Einwirkung von Benzaldehyd das Tetramethyldiamidotriphenylmethan unter Austritt von Wasser erhalten wird. Es schien mir nicht uninteressant festzustellen, ob die dem Dimethyl- (resp. Diäthyl-)Anilin entsprechenden Phosphor- und Arsenverbindungen ein ähnliches Verhalten zeigen würden.

Das Dimethyl- und Diäthylphenylphosphin, sowie die entsprechenden Arsine, sind schon vor längerer Zeit von Michaelis und Ananoff erhalten worden. Sie bilden betäubend riechende Flüssigkeiten, die im Unterschied gegen die Dialkylaniline sich sehr leicht an der Luft oxydiren, um in feste krystallisirende Phosphinoxyde neutraler Natur überzugehen.

Ich habe die genannten Phosphine und Arsine nach der Methode von Michaelis und Ananoff durch Einwirkung der Zinkalkyle

auf Phosphenylchlorid in stark verdünnter ätherischer Lösung dargestellt. Es ist dabei namentlich wichtig, dass das Zinkalkyl völlig rein und im geringen Ueberschuss vorhanden ist, da jeder Ueberschuss an Phosphenylchlorid die Ausbeute erheblich beeinträchtigt.

Zur Prüfung der Reactionsfähigkeit der tertiären Phosphine erhitzte ich zunächst ein Gemisch gleicher Moleküle Benzaldehyd und Dimethylphenylphosphin $C_6H_5P(CH_3)_2$, am Rückflusskühler in einer Kohlensäureatmosphäre unter Zusatz von Chlorzink mehrere Stunden lang. Das Product war ziemlich hell geblieben und hatte eine dicke Consistenz angenommen.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging reichlich unverändertes Bittermandelöl über und der Rückstand gab auf Zusatz von Natronlauge ebenfalls unverändertes Dimethylphenylphosphin. Es hatte danach keine Einwirkung des Benzaldehyds auf das Phosphin stattgefunden, sondern es war nur die Doppelverbindung von Dimethylphenylphosphin und Chlorzink ($C_6H_5P(CH_3)_2$, $ZnCl_2$) gebildet, die auch bei der Darstellung des ersteren entsteht.

Da das indifferente Verhalten des Phosphins auf der Bildung dieser Doppelverbindung beruhen konnte, so wandte ich bei einem zweiten Versuch als Condensationsmittel Chloraluminium an. Hier trat in der That beim Erhitzen eine energische Reaction ein, doch war es nicht möglich, ein krystallisirbares Reactionsproduct zu erhalten.

Nach diesen negativen Resultaten schien es mir zweckmässig, zunächst das Verhalten des gegenüber dem Benzaldehyd reactionsfähigeren Benzalchlorids gegen Dimethylphenylphosphin zu untersuchen. Das Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ ist nichts anderes wie phenylirtes Methylenchlorid, dessen Verhalten gegen tertiäre Alkylphosphine schon vor langer Zeit von A. W. v. Hofmann festgestellt ist. Derselbe fand, dass sich Methylenjodid mit Triäthylphosphin entweder im Verhältniss gleicher Moleküle zu $(C_2H_5)_3P{<}^{CH_2J}_{J}$ oder im Verhältniss von 1 Mol. zu 2 Mol. Phosphin zu der Diphosphoniumverbindung

$$CH_2{<}^{P(C_2H_5)_3J}_{P(C_2H_5)_3J}$$

vereinigt, während Benzalchlorid selbst sich nicht mehr unter denselben Bedingungen mit dem Triäthylphosphin verband. Wurden aber beide Körper mit Alkohol auf 130° erhitzt, so erfolgte eine lebhafte Einwirkung, indem Triäthylphenylphosphoniumchlorid, Triäthylphosphinoxyd und salzsaures Triäthylphosphin entstanden:

$$3\,(C_2H_5)_3P + C_6H_5CHCl_2 + H_2O = (C_2H_5)_3C_6H_5CH_2PCl + (C_2H_5)_3PHCl + (C_2H_5)_3PO.$$

Vermischt man Dimethylphenylphosphin mit einem Ueberschuss von Benzalchlorid, so tritt eine geringe Wärmeentwicklung ein. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit dunkler, indem sich das zuerst gebildete feste Product in dem Ueberschuss des Benzalchlorids löst. Auf Zusatz von reinem Aether fiel eine feste Masse in Flocken aus, die abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde. An der Luft war dieselbe leicht zerfliesslich und in Wasser leicht und vollständig löslich. Da beim Eindampfen dieser Lösung ein krystallinisches Product nicht zu erhalten war, so versetzte ich dieselbe mit Platinchlorid, durch welches sofort ein gelber voluminöser Niederschlag entstand. Derselbe liess sich leicht auswaschen und bildete nach dem Trocknen ein leichtes gelbes Pulver, das bei 50° schmolz. Die Analyse desselben ergab:

0.2327 g lieferten 0.0509 g Platin.
0.2025 g lieferten 0.1906 g Chlorsilber.

Danach lag eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$\left[C_6H_5CH(OH)P<\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}>Cl\right]_2PtCl_4$$

vor.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.67	21.87 pCt.
Cl	23.70	23.38 »

Bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Dimethylphenylphosphin verbinden sich also offenbar gleiche Moleküle beider, ebenso wie sich 1 Mol. Triäthylphosphin zu 1 Mol. Methylenjodid addirt, und es entsteht die Verbindung:

$$C_6H_5CHCl\,.\,P<\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}>Cl,$$

die beim Zusammenbringen mit Wasser 1 Atom Chlor gegen Hydroxyl austauscht.

Nach Feststellung dieser Thatsache wandte ich mich zur Untersuchung der Einwirkung von Benzaldehyd auf Dimethylphenylphosphin zurück.

Gleiche Moleküle beider Substanzen wurden mit Aluminiumchlorid längere Zeit auf 100° erhitzt. Es entstand auf diese Weise eine dunkle ölige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen wurde. Die klare Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der in Zusammensetzung und Eigenschaften dem mit Benzalchlorid erhaltenen völlig entsprach.

Benzaldehyd und Dimethylphenylphosphin wirken daher unter den genannten Bedingungen nach der Gleichung auf einander ein:

$$C_6H_5CHO + C_6H_5P(CH_3)_2 = C_6H_5CH\underset{\diagdown O \diagup}{-}P<\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}$$

$$C_6H_5CH\underset{\diagdown O \diagup}{-}P<\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix} + HCl = C_6H_5CH(OH)P<\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}>Cl.$$

Das Dimethylphenylphosphin zeigt also ein völlig anderes Verhalten wie das Dimethylanilin. Es besitzt im Wesentlichen Eigenschaften, die denen der aliphatischen Phosphine entsprechen und ist nicht durch besondere Reactionen des Phenylrestes ausgezeichnet.

Das Diäthylphenylphosphin $C_6H_5P(C_2H_5)_2$ reagirt wesentlich träger wie die Methylverbindung. Ich vermochte hier keine Verbindung mit dem Benzalchlorid mehr herbeizuführen. Es entspricht dies durchaus dem Verhalten des Benzalchlorides gegen Triäthylphosphin.

Das Dimethylphenylarsin $C_6H_5As(CH_3)_2$ verhält sich ganz wie das Phosphin. Es wurde hier mit Benzalchlorid leicht das Platindoppelsalz,

$$\left[C_6H_5CH(OH).As<\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}>Cl\right]_2PtCl_4$$

als tiefgelber Niederschlag erhalten.

0.3879 g gaben 0.0757 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.93	19.52 pCt.

Das Diäthylphenylarsin ist dagegen wiederum gegen Benzalchlorid indifferent.

Rostock, den 20. April 1892.

---

221. A. Töhl: Ueber einige Halogenderivate methylirter Benzole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Mit dem Studium der umlagernden Einwirkung der Schwefelsäure auf aromatische Verbindungen beschäftigt, habe ich einige bisher nicht bekannte Halogenderivate der Methylbenzole, soweit sie für den erwähnten Zweck von Interesse erschienen, dargestellt.

Es kamen zunächst in Betracht die Jodderivate, bei welchen sehr leicht eine Uebertragung des Jods durch Schwefelsäure herbeigeführt wird, dann die Brom- und Chlorderivate der Tetramethylbenzole, sowohl die Monoderivate, von denen nach den bisherigen Erfahrungen, besonders den Untersuchungen von Jacobsen, mit grosser Wahrscheinlichkeit erwartet werden konnte, dass sie durch Schwefelsäure nicht einfach in Sulfonsäuren übergeführt würden, als auch die Diderivate, welche als Producte der Uebertragung vermuthet werden konnten, und endlich die Fluor-Verbindungen, von denen bisher ja überhaupt nur wenige dargestellt sind.

Jodmesitylen, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{C}H_3 . \overset{6}{J}$.

Jod wirkt bei Gegenwart von Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf das Mesitylen ein und zwar so heftig, dass bedeutende Wärmeentwicklung eintritt. Eine ziemlich befriedigende Ausbeute an Jodmesitylen wurde auf folgende Weise erhalten.

25 g Jod wurden mit Mesitylen übergossen und 11 g trockenes Quecksilberoxyd mit Mesitylen aufgeschlämmt allmählich hinzugegeben. Die eintretende Erwärmung wurde durch Einstellen des Kolbens in Wasser gehemmt. Das Quecksilberoxyd färbte sich intensiv roth, und nach ein paar Tagen war das feste Jod verschwunden. Nach der Entfernung des Quecksilberoxyds und des noch vorhandenen freien Jods ergab die fractionirte Destillation einige Gramm des bei 248 bis 250° siedenden, bei gewöhnlicher Temperatur erstarrenden Jodderivates. Dieses Jodmesitylen, sowie auch die übrigen jodirten Methylbenzole sieden ohne Zersetzung, wenn man etwas festes Aetzkali in den Destillirkolben bringt, sonst findet meist Entwicklung von Joddämpfen und erhebliche Zersetzung statt.

Eine weit bessere Methode ist die Umwandlung des Mesidins in das Jodproduct. Auf diese Weise wurden grössere Quantitäten des Jodmesitylens gewonnen. Mesidin, welches chemisch rein von den Höchster Farbwerken bezogen war, wurde in saurer Lösung diazotirt und die Diazoverbindung durch eine berechnete Menge Jodkalium zersetzt.

Das Jodmesitylen bildet stark lichtbrechende Krystalle, die bei 30,5° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 248—250°.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

Der Körper erleidet leicht Umlagerungen durch Schwefelsäure, wobei Di- resp. Trijodmesitylen gebildet werden. Hierüber sowie über einige andere Reactionen des Jodmesitylens werde ich in Kurzem gemeinschaftlich mit Herrn Eckel berichten.

Joddurol, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{C}H_3 . \overset{6}{J}$.

Zu 25 g Jod in ca. 250 ccm Petroleumäther wurden 20 g Durol und 11 g Quecksilberoxyd gegeben. Nachdem das Gemisch über drei Wochen sich selbst überlassen war, hatte sich das Quecksilberoxyd roth gefärbt. Es wurde nun noch einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht und nach dem Waschen der Petroleumätherlösung mit Natronlauge letzterer abdestillirt. Der feste Rückstand ergab beim Fractioniren über festem Kalihydrat neben unverändertem Durol das bei 285—290° unzersetzt siedende Joddurol. Es ist sehr leicht löslich in Petroleumäther, Alkohol und Benzol, und scheidet sich aus letzterem Lösungsmittel bei langsamer Krystallisation in derben Prismen, sonst in feinen, glänzenden Nadeln aus. Im Schmelzpunkt unterscheidet es sich kaum vom Durol, er liegt bei 80°.

Viel schneller und in grösseren Mengen lässt sich Joddurol darstellen durch Schmelzen von Durol mit Jod und allmähliches Eintragen von Quecksilberoxyd, bis das Jod verbraucht ist.

0.475 g Joddurol gaben 0.430 g Jodsilber = 0.2324 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
Jod	48.85	49.03 pCt.

Chlordurol, $C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{C}H_3.\overset{6}{C}l$.

Reines Durol wurde in etwa der zehnfachen Menge Petroleumäther gelöst und nach Zusatz von etwas Jod ein Chlorstrom eingeleitet. Das Rohr, welches in die Lösung eintaucht, muss trichterförmig erweitert sein, da es sonst nach wenigen Augenblicken durch Dichlordurol verstopft ist. Als sich aus der Lösung Krystallnadeln ausschieden, wurde der Chlorstrom unterbrochen. Die ausgeschiedenen schneeweissen, wollig verfilzten Nadeln zeigten ebenso wie eine durch Abdestilliren des grössten Theiles des Petroleumäthers erhaltene zweite Ausscheidung nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform den Schmelzpunkt 189—190°.

In der Mutterlauge war das Monochlordurol vorhanden. Es wurde durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt und in grossen durchsichtigen Tafeln erhalten. Es schmilzt bei 48° und siedet bei 237 bis 238° (uncorr.).

0.3132 g gaben 0.2683 g Chlorsilber = 0.06637 g Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	21.07	21.19 pCt.

Die Bildung des Dichlordurols kann man auf ein geringes Maass beschränken, wenn man eine berechnete Menge Chlor, aus Chlorkalk entwickelt, in die Lösung des Durols in Tetrachlorkohlenstoff leitet.

Das Dichlordurol,

vom Schmelzpunkt 189—190°, ist schwer löslich in Alkohol und Petroleumäther, leichter löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Es siedet ohne irgend welche Zersetzung bei 275° (uncorrig.).

0.253 g gaben 0.3592 g Chlorsilber = 0.08885 g Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	34.98	35.12 pCt.

Folgende Tabelle lässt die Beziehungen der Schmelz- und Siedepunkte des Durols und seiner Halogenverbindungen erkennen:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Durol	79—80°	190°
Chlordurol	48°	237—238°
Bromdurol[1]	61°	262—263°
Joddurol	80°	285—290°
Dichlordurol	189—190°	275°
Dibromdurol[1]	202°	317°

[1] Diese Berichte XX, 2837.

Chlorprehnitol, $C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{C}l$.

Die Chlorirung geschah in derselben Weise wie beim Durol. Das Prehnitol [1]) gewann ich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol. Es wurde schliesslich aus dem in kaltem Wasser nur mässig leicht löslichen, in kleinen rhombischen Blättern krystallisirenden Kalisalz der Sulfonsäure abgesprengt. Letzteres enthält wie das Natronsalz 1 Molekül Krystallwasser. [1.397 g lufttrockenes Salz verloren 0.091 g Wasser = 6.52 pCt. Die Formel verlangt 6.6 pCt. Wasser.].

Das Monochlorprehnitol ist ein bei 240° (uncorr.) siedendes Oel.

Während der Chlorgehalt sich berechnet zu 21.07 pCt. ergab die Analyse etwas weniger, nämlich 20.20 pCt., was auf eine geringe Verunreinigung mit unangegriffenem Prehnitol schliessen lässt.

Das Dichlorprehnitol

krystallisirt aus Chloroform in stark lichtbrechenden Prismen, die bei 195° schmelzen, und siedet ohne jede Zersetzung bei 280° (uncorr.).

Das Chlorpentamethylbenzol

wurde dargestellt durch Einleiten von der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von 10 g Pentamethylbenzol in Petroleumäther.

Bei langsamer Ausscheidung aus Petroleumäther bildet es derbe, anscheinend monokline Prismen. Es ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig und bildet im Kühlrohr einen zarten schneeweissen Anflug. Aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, krystallisirt es in Blättchen. Es schmilzt bei 155° [2]).

0.333 g lieferten 0.261 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	19.45	19.38 pCt.

Fluorderivate einiger Methylbenzole.

Eine sehr glatte Reaction zur Gewinnung von Fluorderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe ist die von Wallach [3]) angegebene Methode der Zersetzung der Diazopiperidide durch starke Flusssäure. Wie die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure äusserst leicht diese

---

[1]) Diese Berichte XXI, 904; XX, 901; XIX, 1213.

[2]) Die von Friedrich, Dissertation, Rostock 1890, gemachte Angabe, dass das Chlorpentamethylbenzol bei 180° schmilzt, ist unrichtig. Vielleicht liegt ein Druckfehler vor.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 235, 255.

Diazoamidoverbindungen unter Bildung der Halogenderivate zersetzt[1]), so auch die Flussäure. Man hat nur nöthig, das Halogenderivat mit Natronlauge zu schütteln, um gleichzeitig gebildetes Phenol zu entfernen; durch Destillation gewinnt man dann das reine Fluorderivat.

Fluormetaxylol, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{F}$.

Das gewöhnliche Metaxylidin liefert ein vorzüglich krystallisirendes Diazopiperidid, welches nahe über Zimmertemperatur schmilzt. Aus diesem wurde das Fluorxylol als eine leicht bewegliche, bei 143° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch erhalten.

Diese leicht zugängliche Verbindung habe ich dargestellt, um im Allgemeinen die Reactionsfähigkeit der im Kern durch Fluor substituirten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu prüfen. Es hat sich z. B. gezeigt, dass auf dem Wege der Fittig'schen Synthese das Fluor durch Methyl und Propyl ersetzt werden kann. Ueber diese Versuche werde ich in einem der nächsten Hefte in Gemeinschaft mit Herrn Küper berichten.

Fluormesitylen, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{C}H_3 . \overset{6}{F}$

habe ich nach der erwähnten Methode aus dem flüssigen Mesitylendiazopiperidid, gewonnen aus dem von den Höchster Farbwerken bezogenen reinen Mesidin, dargestellt. Es ist eine bei 171—172° siedende, nicht erstarrende Flüssigkeit.

Fluorpseudocumol, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{F} . \overset{5}{C}H_3$.

Das symmetrische Pseudocumidin liefert ein festes, gut krystallisirendes Diazopiperidid, welches bei 43—45° schmilzt. Dieses giebt leicht das entsprechende Fluorpseudocumol als ein schon bei Zimmertemperatur erstarrendes Oel. Der Schmelzpunkt liegt bei 26°, der Siedepunkt bei 172°.

Ueber die Resultate der näheren Untersuchung der beiden letztgenannten Fluorverbindungen wird bald berichtet werden.

Der von Wallach[2]) aus dem Verhalten des Fluorbenzols, des *p*-Fluortoluols, des *p*-Fluornitrobenzols und des *p*-Fluoranilins gefolgerte Satz, dass die Ersetzung von Wasserstoff durch Fluor den Siedepunkt der Verbindung nur wenig verändert, findet durch die Dar-

---

[1]) Auch starke wässrige Blausäure reagirt in ähnlicher Weise; so konnte ich aus Paratoluoldiazopiperidid das Paratolunitril, wenn auch nur in geringer Ausbeute, erhalten.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 235, 269.

stellung oben erwähnter Fluorverbindungen Bestätigung, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Sdp.		Sdp.		Sdp.
Metaxylol . .	137°	Mesitylen	163°	Pseudocumol .	166°
Fluormetaxylol . . .	143°	Fluormesitylen	171—172°	Fluorpseudocumol . .	172°

Der Schmelzpunkt des Fluorpseudocumols (26°) kommt dem des Jodpseudocumols (37°) am nächsten, während das Chlorpseudocumol bei 70—71° und das Brompseudocumol bei 73° schmilzt.

222. A. Töhl: Ueber die Zersetzung des Monobromprehnitols durch Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Nachdem Jacobsen[1]) festgestellt hatte, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und Pentamethylbenzol (später wies er es auch für das Pentaäthylbenzol[2]) nach) eine Uebertragung von Seitenketten stattfindet, zeigte er, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Monobromdurol[3]) nicht eine Methylgruppe, sondern das Bromatom übertragen wird. Ebenso wies er nach, dass die durch Schwefelsäure bewirkte Umlagerung des symmetrischen Brompseudocumols[4]) durch eine Wanderung des Bromatoms bedingt wird.

Es lag deshalb nahe, das dem Bromdurol isomere Bromprehnitol in dieser Richtung zu untersuchen.

Das Monobromprehnitol, $C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{B}r$, wurde erhalten durch Zusatz der berechneten Menge Brom in Eisessig-Lösung zu dem ebenfalls in Eisessig gelösten Prehnitol, welches ich aus Pentamethylbenzol dargestellt hatte. Durch Zufügung von Wasser wurde das Bromderivat als schweres Oel ausgefällt, welches bald erstarrte. Nach Reinigung durch Destillation und Krystallisation aus Petroleumäther bildete es grosse durchsichtige Tafeln, die bei 30° schmolzen. Der Siedepunkt liegt bei 265°.

[1]) Diese Berichte XIX, 1210 und XX, 896.
[2]) Diese Berichte XXI, 2814.
[3]) Diese Berichte XX, 2837.
[4]) Diese Berichte XXII, 1581.

Das Bromprehnitol wird durch Schwefelsäure sehr schnell verändert, wenn man diese an einem warmen Ort (so dass es geschmolzen ist) unter häufigem Umschütteln einwirken lässt. Schon nach zweitägiger Einwirkung war kein Monobromprehnitol mehr vorhanden. Die stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit, in der sich ein fester hochschmelzender Körper befand, wurde mit Eis versetzt, die dann filtrirte Lösung mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung eingedampft. Das erhaltene schwer lösliche Baryumsalz erwies sich als das der Prehnitolsulfonsäure. Nach Ueberführung in das Natriumsalz wurde das in Alkohol schwer lösliche, in Prismen krystallisirende Prehnitolsulfamid vom Schmelzpunkt 187° erhalten.

Der abfiltrirte ausgeschiedene Körper wurde aus toluolhaltigem Alkohol krystallisirt. Er bildete lange Nadeln, die übereinstimmend mit reinem Dibromprehnitol bei 210° schmolzen.

0.192 g gaben 0.2445 g Bromsilber = 0.1041 g Brom.

Berechnet für Dibromprehnitol	Gefunden
Br 54.8	54.2 pCt.

Nebenproducte waren kaum gebildet. Die Reaction verläuft also glatt so, dass 2 Moleküle Bromprehnitol unter dem Einfluss der Schwefelsäure 1 Molekül Prehnitol und 1 Molekül Dibromprehnitol liefern.

$$2\,C_6H.\overset{1.2.3.4}{(CH_3)_4}Br = C_6H_2.\overset{1.2.3.4.}{(CH_3)_4} + C_6.\overset{1.2.3.4}{(CH_3)_4}Br_2.$$

---

223. A. Töhl: Ueber die Umwandlung des Chlordurols durch Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Reines Monochlordurol[1]) vom Schmelzpunkt 48°, welches constant bei 237—238° siedete, wurde der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bei ca. 60° unter häufigem Durchschütteln ausgesetzt.

Schon gleich nachdem das Chlordurol geschmolzen war, entwickelte sich Salzsäure, so dass ein mit Silberlösung befeuchteter, in die Flasche gehaltener Glasstab sich mit einem ziemlich starken Niederschlag von Chlorsilber überzog. Diese Erscheinung verschwand jedoch bald wieder und es wurde fast alles angewendete Chlordurol unverändert wiedergewonnen.

[1]) Siehe vorletzte Mittheilung.

Als ich dann von Neuem Schwefelsäure einwirken liess, zeigte sich nach einigen Stunden ein ziemlich starker Geruch nach schwefliger Säure. Aus der dunkler gefärbten Flüssigkeit hatte sich ein höher schmelzender Körper abgeschieden.

Es wurde nun Eis hinzugefügt und nach dem Abfiltriren des unlöslichen Körpers die in der Lösung befindliche Sulfonsäure in Form des Bariumsalzes isolirt.

Den ausgeschiedenen Körper hielt ich, eine Analogie in dem Verhalten des Chlordurols mit dem des Bromdurols[1]) vermuthend, für Dichlordurol.

Nach dem Umkrystallisiren zeigte sich jedoch, dass neben dem für Dichlordurol zu niedrigem Schmelzpunkte, auch der Chlorgehalt ein viel zu geringer war; dieser stimmte annähernd für Chlortetra- oder Chlorpentamethylbenzol.

Der Substanz haften Verunreinigungen, die eine Gelbfärbung und grünliche Fluorescenz der Lösungen bedingen, so an, dass eine Reindarstellung erst nach häufigem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln gelang.

Aus Petroleumäther wurden schliesslich bei langsamer Ausscheidung derbe Prismen, sonst feine Nadeln enthalten, deren Schmelzpunkt wie bei dem von mir aus Pentamethylbenzol dargestellten Chlorpentamethylbenzol[2]) bei 155° lag. Uebereinstimmend mit letzterem, war der Körper mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig; die destillirte lockere Masse schmolz ebenfalls bei 155°.

Auch die Analyse bestätigte die Identität mit Chlorpentamethylbenzol.

0.2234 g gaben 0.1740 g Chlorsilber.

	Berechnet für Chlorpentamethylbenzol	Gefunden
Chlor	19.45	19.27 pCt.

Die bei der Zerlegung des Chlordurols gebildete Sulfonsäure lieferte ein sehr schwer lösliches

Bariumsalz,

welches sich in kleinen, harten, glasglänzenden Krystallen abschied.

Nach dem Umkrystallisiren wurde es analysirt.

Das Krystallwasser entweicht erst vollständig bei 170—180°.

0.9902 g lufttrockenes Salz verloren 0.0294 g Wasser und lieferten 0.3756 g Bariumsulfat.

0.4595 g gaben 0.208 g Chlorsilber.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2839.

[2]) Vorletzte Mittheilung.

Berechnet für Chlortrimethylbenzolsulfons. Barium $(C_9H_{10}ClSO_3)_2Ba + H_2O$		Gefunden
H_2O	2.90	2.97 pCt.
Ba	22.06	22.30 »
Cl	11.41	11.27 »

Das aus diesem Bariumsalz gewonnene

Natronsalz

scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in kleinen compacten Krystallen aus. Es enthält $^1/_2$ Molekül Wasser.

1.1093 g lufttrockenes Salz gaben bei 120° 0.0398 g Wasser ab. Durch 1stündiges Erhitzen auf 170° erfolgte keine weitere Gewichtsabnahme.

Berechnet für $C_9H_{10}.Cl.SO_3Na + {}^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	3.77	3.60 pCt.

Das Kalisalz

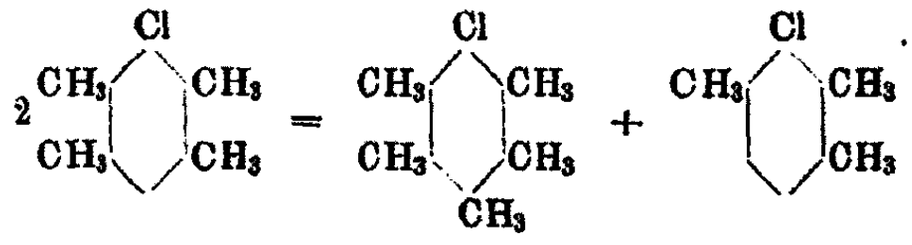
ist ziemlich schwer löslich in Wasser und krystallisirt in Blättchen. Es enthält 1 Molekül Wasser.

0.4760 g verloren bei 130° 0.0296 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_{10}.Cl.SO_3K + H_2O$		Gefunden
H_2O	6.20	6.34 pCt.

Aus dem Natronsalz wurde durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° das bei 213° (uncorr.) siedende, auch in Kältemischung nicht erstarrende Chlortrimethylbenzol abgesprengt. Es lieferte ein bei 174° schmelzendes Dinitroderivat und dieses bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine Base, welche die Reactionen der Orthodiamine zeigte. Es liegt also höchstwahrscheinlich das benachbarte Chlorpseudocumol[1]) $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}l.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3$ vor.

Die von mir beobachtete Reaction der Schwefelsäure auf das Chlordurol lässt sich folgendermaassen ausdrücken:



Die gebildeten Nebenproducte sind eine braune humusartige Substanz und eine kleine Menge einer (Sulfo-?) Säure, die ein leicht lösliches Bariumsalz bildet.

---

[1]) Ueber die verschiedenen Chlorderivate des Pseudocumols werde ich demnächst gemeinschaftlich mit Herrn Strobel berichten.

Während durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromdurol das Bromatom übertragen wird, ist es beim Chlordurol eine Methylgruppe, welche wandert. Letztere Reaction ist auch insofern von Interesse, als es überhaupt die erst beobachtete ist, bei welcher die umlagernde Wirkung der Schwefelsäure, trotz Anwesenheit eines Halogens nicht die Wanderung dieses, sondern die einer Alkylgruppe bedingt. Mit der Untersuchung des Verhaltens des mit dem Chlordurol isomeren Chlorprehnitols bin ich beschäftigt. Anführen möchte ich noch, dass die beschriebene Reaction auch herbeigeführt werden kann durch schnelles Erhitzen des Chlordurols mit concentrirter Schwefelsäure. Kühlt man dann sofort stark ab, so sind die Producte dieselben wie bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure bei niederer Temperatur.

224. A. Töhl und D. von Karchowski: Ueber das dem Durol analog constituirte Aethylpseudocumol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April).

Die eigenthümliche Wanderung von Methylgruppen, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Durol hervorgerufen wird[1]), liess es von Interesse erscheinen, zu versuchen, ob ähnliche Umlagerungen noch stattfinden, wenn die Symmetrie der Verbindung durch Ersetzung einer Methylgruppe durch eine andere Seitenkette gestört wird.

Wir haben deshalb aus dem festen, bei 72—73° schmelzenden Brompseudocumol nach der Fittig'schen Reaction das

Aethylpseudocumol, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C_2}H_5 . \overset{5}{C}H_3$,

dargestellt. Durch mehrere Synthesen wurden 67 g des flüssigen, bei —20° noch nicht erstarrenden und bei 206—208° siedenden Kohlenwasserstoffes erhalten.

Elementaranalyse:

0.1372 g lieferten 0.4492 g Kohlensäure und 0.1380 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	89.19	89.30 pCt.
H	10.81	11.07 »

[1]) Jacobsen, diese Berichte XIX, 1209.

Die durch die Constitution des angewandten Brompseudocumols bedingte symmetrische Structur des Aethylpseudocumols wurde bestätigt durch die mittels Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gewonnene bei 148° schmelzende Durylsäure.

Das Dibromäthylpseudocumol,

erhalten durch Einwirkung von überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod, ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in schönen Nadeln, die bei 218° schmelzen.

0.3472 g lieferten nach Carius 0.4244 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	52.28	52.02 pCt.

A. Einwirkung von Schwefelsäure auf das Aethylpseudocumol.

30 g des Kohlenwasserstoffes wurden der Einwirkung von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln ausgesetzt. Die Reaction verlief sehr langsam. Noch nach drei Wochen befanden sich einige Gramm des anscheinend nicht veränderten Oeles auf der Oberfläche der Schwefelsäurelösung. Letztere wurde nach Abhebung des unangegriffenen Kohlenwasserstoffes mit Eis versetzt. Die dadurch ausgeschiedene krystallinische Masse löste sich vollständig in Wasser, enthielt also nicht einen festen Kohlenwasserstoff. (Beim Durol das Hexamethylbenzol.) Ein Hexaderivat war überhaupt nicht gebildet, denn die abgehobene Kohlenwasserstoffschicht ging bei der Destillation beim Siedepunkt des angewandten Kohlenwasserstoffes vollständig über. Es war also nur zu untersuchen, ob die Sulfonsäure (es zeigte sich bei der folgenden Prüfung, dass nur eine einzige gebildet war) sich von dem angewandten Aethylpseudocumol ableitete oder nicht.

Zur Reingewinnung der Sulfonsäure eignete sich wegen der Schwerlöslichkeit das

Bariumsalz, $(C_{11}H_{15}.SO_3)_2Ba + H_2O$,

welches aus heisser Lösung in kleinen Blättchen sich abschied.

0.5965 g verloren bei 140—150° 0.0185 g Wasser.
0.4030 g wasserfreies Salz gaben 0.1598 g Bariumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.04	3.10 pCt.
Ba	23.18	23.30 »

Das aus dem Bariumsalz gewonnene Natronsalz lieferte mit Phosphorpentachlorid ein flüssiges Sulfochlorid und dieses mit concentrirtem Ammoniak

das Sulfamid,

welches aus verdünnter alkoholischer Lösung sich in zarten Nadeln ausschied, die bei 153° schmolzen.

Zur Abspaltung des Kohlenwasserstoffes wurde das aus dem Bariumsalz gewonnene Natronsalz mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt. Das erhaltene Product destillirte wie der angewandte Kohlenwasserstoff zwischen 206—209° über und gab übereinstimmend mit diesem ein in Nadeln krystallisirendes Dibromderivat, welches bei 217—218° schmolz. Der absolut sichere Nachweis der Identität beider Kohlenwasserstoffe konnte nicht erbracht werden, da die Reindarstellung der durch Oxydation des abgesprengten Kohlenwasserstoffes erhaltenen Säure wegen Mangels an Material nicht durchgeführt werden konnte. Das erhaltene Product schmolz bei 139—144°.

Mit Sicherheit ist also nur festgestellt, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure ohne Bildung höherer oder niederer Kohlenwasserstoffe eine Sulfonsäure eines Aethyltrimethylbenzols aus dem Aethylpseudocumol entstanden ist. Höchst wahrscheinlich ist die Sulfonsäure ein Derivat des angewandten Kohlenwasserstoffes. Welche von den beiden möglichen Constitutionsformeln ihr dann zukommt, ist nicht festgestellt.

B. Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf das Aethylpseudocumol.

Um festzustellen, ob durch Schwefelsäurechlorhydrin dieselbe Sulfonsäure entsteht, wurden etwa 25 g Aethylpseudocumol in etwas mehr als die berechnete Menge Chlorsulfosäure eingetragen. Die Reaction verlief unter stürmischer Entwickelung von Salzsäure. Nach langsamer Zersetzung des überschüssigen Schwefelsäurechlorhydrins durch Wasser wurde verdünnt und abfiltrirt. Bei der üblichen Verarbeitung der wässrigen Lösung auf das Bariumsalz der Sulfonsäure konnte nur eine ganz geringe Quantität desselben isolirt werden. Dagegen wurde durch Kochen des in Wasser unlöslichen Reactionsproductes (Sulfon und Sulfochlorid) mit alkoholischem Kali eine beträchtliche Menge

Aethylpseudocumolsulfonsaures Kalium, $C_{11}H_{15}SO_3K + H_2O$.

erhalten. Es bildete, aus Wasser umkrystallisirt, glänzende Blätter.

1.1270 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0.0694 g Wasser.

	Ber. für 1 Molekül	Gefunden
H_2O	6.44	6.15 pCt.

Das aus der wässrigen Sulfonsäurelösung gewonnene

Aethylpseudocumolsulfonsaure Barium,
$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 3H_2O$,

ist auch in heissem Wasser schwer löslich und bildet kleine Blättchen.

0.5750 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0.0495 g Wasser.
0.5255 g wasserfreies Salz lieferten 0.2096 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.37	8.66 pCt.
Ba	23.18	23.42 »

Während also das mit Schwefelsäure dargestellte Bariumsalz nur 1 Molekül Wasser enthält, weist dieses 3 Moleküle Wasser auf.

Die Verschiedenheit der beiden Sulfonsäuren gab sich auch zu erkennen durch den Vergleich der Sulfamide.

Das Bariumsalz mit 3 Molekülen Wasser lieferte auf die bekannte Weise ein schon bei 86° schmelzendes Sulfamid, welches aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nädelchen krystallisirte.

Wenn es sich bestätigt, was ziemlich sicher erscheint, dass das Aethylpseudocumol bei beiden Methoden der Sulfonirung keine Umlagerung erlitten hat, so lässt sich also leicht nach Belieben die eine oder die andere der beiden möglichen Sulfonsäuren gewinnen, je nachdem man concentrirte Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin verwendet.

---

225. A. Töhl und A. Geyger: Ueber das symmetrische und das unsymmetrische Aethylmetaxylol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Die Untersuchung der zwischen 170—200° siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröles führte Jacobsen[1]) zu der Darstellung einiger Aethyldimethylbenzole. Seine Mittheilungen über die aus den gewöhnlichen Monobromderivaten der drei Xylole durch die Fittig'sche Synthese erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden dann durch eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeit von Stahl[2]) ergänzt, der auch auf dem Wege der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Metaxylol neben dem unsymmetrischen Aethylmetaxylol die symmetrische Verbindung erhielt. Schliesslich wurden von Uhlhorn[3]) in den Producten der Destillation von Campher mit Chlorzink Aethylxylole aufgefunden.

Da die Angaben Stahl's über den symmetrischen Kohlenwasserstoff nur spärliche sind, haben wir die von Stahl ausgeführte Reac-

---

[1]) Jacobsen, diese Berichte XIX, 2515.
[2]) Stahl, diese Berichte XXIII, 988.
[3]) Uhlhorn, diese Berichte XXIII, 2346.

tion wiederholt und auch den Kohlenwasserstoff aus dem symmetrischen Monobromxylol[1]) und Aethylbromid nach der Fittig'schen Synthese dargestellt.

Der auf die letzte Weise dargestellte bei 186° siedende Kohlenwasserstoff stimmte mit dem früher von Jacobsen[2]) durch Condensation von rohem Aceton erhaltenen überein. Der Schmelzpunkt des durch längere Einwirkung von Brom bei Gegenwart von etwas Jod erhaltenen Tribromderivates wurde gefunden bei 216—217° (Jacobsen 218°) und der des Trinitroproductes, erhalten durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme, lag bei 234—235° (Jacobsen 238°). Die Analysen stimmten in beiden Fällen auf Triderivate.

Die Trennung des nach der Friedel-Crafts'schen Reaction erhaltenen bei 182—186° siedenden Kohlenwasserstoffgemenges konnte leider nicht in einfacherer Weise ausgeführt werden, als von Stahl angegeben ist, nämlich durch die Sulfamide, nur dass nach der Abscheidung des zunächst öligen Sulfonsäuregemisches aus der Schwefelsäurelösung durch Eis tafelförmige Krystalle isolirt werden konnten, die das bei 147—148° schmelzende Sulfamid ergaben, also von dem unsymmetrischen Aethylmetaxylol derivirten; aber nur der kleinste Theil dieser Sulfosäure wurde so abgeschieden.

Nach Isolirung genügender Mengen der bei 147—148° resp. bei 127—128° schmelzenden Sulfamide wurde aus ersterem das unsymmetrische, aus letzterem das symmetrische Aethylmetaxylol mit Salzsäure abgesprengt. Die Constitution beider Kohlenwasserstoffe wurde durch die Oxydationsproducte, Xylylsäure resp. Mesitylensäure bestätigt.

A. Unsymmetrisches Aethylmetaxylol,

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}_2H_5.$$

Das Tribrom- und das Trinitroproduct entsprachen den Angaben von Stahl.

Das

Monobromäthylxylol, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}_2H_5 . \overset{6}{B}r$,

wurde auf die gewöhnliche Weise als ein bei 247—248° siedendes Oel erhalten.

Zur Ermittelung der Constitution wurde der Körper mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die erhaltene Säure erwies sich als die bei 172—173° schmelzende Bromxylylsäure, welche von Süssenguth[3]) und später von Walcker[4]) durch Oxydation des festen

[1]) Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 192, 215.
[2]) Jacobsen, diese Berichte VII, 1432.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 215, 244.
[4]) Walcker, Dissertation Rostock 1890.

Brompseudocumols erhalten wurde. Dem Bromderivat kommt also hiernach die symmetrische Formel zu.

Das

Mononitroäthylxylol

wurde dargestellt durch Eintragen des Kohlenwasserstoffes in kalte concentrirte Salpetersäure. Es ist ein bei 270—272° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel.

Das durch Reduction der Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure gewonnene

Amidoäthylxylol

ist eine farblose, an der Luft sich leicht bräunende Flüssigkeit, die bei einem Druck von 20 mm bei 144—145° siedet.

Das schwefelsaure Salz $(C_{10}H_{15}N)_2H_2SO_4 + H_2O$ krystallisirt in kleinen weissen Blättchen, die sich am Licht bald röthen.

1.264 g verloren 0.057 g Wasser.

0.551 g wasserfreies Salz gaben 0.327 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.56	4.50 pCt.
H_2SO_4	24.74	24.86 »

Die Constitution der Base, also auch die des Mononitroäthylxylols wurde als die symmetrische erkannt, da nach Ersetzung der Amidogruppe durch Brom und Oxydation des Bromderivates mit Chromsäure in Eisessig wieder die oben erwähnte bei 172—173° schmelzende Bromxylylsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}OOH . \overset{6}{B}r$, erhalten wurde.

Um auch die Constitution der Sulfonsäure festzustellen, wurde das bei 148° schmelzende Sulfamid in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die in langen Nadeln krystallisirende Sulfaminsäure schmolz bei 266—267° und lieferte ein in Tafeln krystallisirendes Kaliumsalz, welches 1 Molekül Wasser enthielt.

0.345 g lufttrockenes Salz verloren 0.0559 g Wasser.

Ber. für 1 Mol. Wasser		Gefunden
H_2O	6.33	6.66 pCt.

Die Säure entspricht den Eigenschaften der von Jacobsen[1]) und Meyer durch Oxydation des Pseudocumolsulfamids dargestellten Sulfaminxylylsäure $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}OOH . SO_2 . \overset{6}{N}H_2$. Das Sulfamid des Aethylxylols, also auch die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff entstehende Sulfonsäure besitzen demnach die symmetrische Constitution.

[1]) Diese Berichte XVI, 190.

B. Symmetrisches Aethylxylol.

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{C_2}H_5.$$

Die Bestimmung der Constitution des bei 128° schmelzenden Sulfamids, aus dem dieser Kohlenwasserstoff gewonnen wurde, geschah wieder durch Oxydation des Amids mit Kaliumpermanganat. Die resultirende Sulfaminsäure gab beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° Mesitylensäure und schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 275°. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Jacobsen[1]) für die Sulfaminmesitylensäure $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{SO_2}NH_2 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{C}OOH$ angegebenen (276°) fast überein. Da die zweite mögliche Sulfaminmesitylensäure $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{SO_2}NH_2 . \overset{5}{C}OOH$ schon bei 263° schmilzt (Jacobsen) und überdiess dasjenige Sulfamid des symmetrischen Aethylxylols, welches bei der Oxydation diese Säure liefern würde, niedriger schmilzt als das hier angewandte, nämlich bei 116 bis 117° (siehe unten), so ist für das bei 128° schmelzende Sulfamid die Constitution $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{SO_2}NH_2 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{C_2}H_5$ bewiesen.

Die Constitution des durch Bromiren des symmetrischen Aethylxylols bei Gegenwart von Jod erhaltenen

Monobromäthylxylol, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{Br} . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{C_2}H_5$

ergab sich aus der durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhaltenen Brommesitylensäure. Diese schmolz bei 211°.

Von den beiden möglichen Brommesitylsäuren schmilzt die eine $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{Br} . \overset{5}{C}OOH$ bei 146—147°, die andere $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{Br} . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{C}OOH$ bei 214—215°[2]).

Es unterliegt also also keinem Zweifel, dass die für das Monobromäthylxylol oben angegebene Constitutionsformel die richtige ist. Aus derselben erhellt, dass durch Einführung einer Sulfongruppe nur eine Sulfonsäure des Bromäthylxylols sich bilden kann, vorausgesetzt, dass nicht eine Umlagerung mit der Sulfurirung gleichzeitig stattfindet. Da die Schwefelsäure besonders bei Tetra- und Pentaderivaten des Benzols leicht Umlagerungen herbeiführt, während Schwefelsäurechlorhydrin meistens nur substituirend wirkt, liessen wir letzteres in berechneter Menge auf das Bromäthylxylol einwirken. Aus der gebildeten halbflüssigen Masse wurde die Sulfonsäure mit Wasser ausgezogen und der in Wasser unlösliche Theil (Sulfochlorid) durch Digeriren mit alkoholischer Natronlauge in das Natronsalz verwandelt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 177.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 8 und 193, 172.

Bromäthylxylolsulfonsaures Barium

$(C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{Br} . \overset{3}{C}H_3 . C_2\overset{5}{H}_5 . \overset{6}{S}O_3)_2Ba + 4H_2O$

krystallisirt in Blättchen und ist in Wasser schwer löslich.

0.340 g lufttrockenes Salz verloren 0.031 g Wasser.
0.432 g wasserfreies Salz gaben 0.229 g Silberbromid.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9.07	9.11 pCt.
Br	22.19	22.46 »

Bromäthylxylolsulfonsaures Cadmium

ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und bildet Blättchen mit 3 Molekülen Krystallwasser.

0.326 g lufttrockenes Salz verloren 0.023 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.2	7.05 pCt.

Aethylxylolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . C_2\overset{5}{H}_5 . \overset{6}{S}O_3H$.

Um zu dieser der oben erwähnten Sulfonsäure, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das symmetrische Aethylxylol entsteht, isomeren Säure zu gelangen, wurde das aus dem Bromäthylxylolsulfochlorid mit alkoholischer Natronlauge gewonnene Natronsalz entbromt. 20 g desselben wurden mit Zinkstaub und starkem Ammoniak verrieben und das Gemenge 3 Tage stehen gelassen. Das Reactionsproduct wurde zur Trockne gebracht und der wässrige Auszug mit Bariumacetatlösung gefällt. Durch Umkrystallisiren wurde das

Aethylxylolsulfonsaure Barium,

$(C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . C_2\overset{5}{H}_5 . \overset{6}{S}O_3)_2Ba + 6H_2O$

in Nadeln erhalten.

0.505 g lufttrockenes Salz verloren 0.080 g Wasser.
0.544 g wasserfreies Salz gaben 0.228 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2H	16.09	15.84 pCt.
Ba	24.33	24.63 »

Das Bariumsalz der isomeren Sulfonsäure des symmetrischen Aethylxylols bildet nach Stahl wasserfreie Blättchen.

Aethylxylolsulfamid,

$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . C_2\overset{5}{H}_5 . \overset{6}{S}O_2NH_2$

krystallisirt in kleinen Blättchen, die bei 116—117° schmelzen.

Zweite Bromäthylxylolsulfonsäure.

Während die oben erwähnte Bromäthylxylolsulfonsäure erhalten wurde durch Sulfoniren des Bromäthylxylols, musste die Bromirung der Sulfonsäure $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . S\overset{2}{O}_3H . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{C}_2H_5$ zu der isomeren Verbindung des Kohlenwasserstoffes führen.

Zu der wässrigen Lösung von äthylxylolsulfonsaurem Natron wurde die berechnete Menge Brom, in Salzsäure gelöst, hinzugegeben. Die von dem entstandenen öligen Niederschlage (bromirtes Aethylxylol) getrennte saure Flüssigkeit gab mit kohlensaurem Kalk gesättigt das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, in glänzenden Blättern krystallisirende

bromäthylxylolsulfonsaure Calcium,

$$(C_6H . \overset{1}{C}H_3 . S\overset{2}{O}_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{C}_2H_5 . \overset{6}{B}r)_2\,Ca + 6\,H_2O.$$

0.479 g lufttrockenes Salz verloren 0.068 g Wasser.

0.342 g wasserfreies Salz ergaben 0.202 g Bromsilber.

0.421 g wasserfreies Salz ergaben 0.0915 g Anhydrid.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	14.75	14.19 pCt.
Br	25.64	25.14 »
Ca	6.41	6.41 »

Aus dem Calciumsalz wurde nach Ueberführung in das Natronsalz auf die bekannte Weise das Sulfamid dargestellt. Es krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 156° schmelzen.

Bei der oben erwähnten Gewinnung der beiden Aethylmetaxylole aus den Producten der Einwirkung von Aethylbromid und Aluminiumchlorid auf *m*-Xylol zeigte es sich, dass neben den beiden Sulfamiden, die das unsymmetrische und das symmetrische Aethylxylol lieferten, noch ein nicht krystallisirendes in der Mutterlauge vorhanden war. Dieses konnte sich entweder von einem dritten bei der Friedel-Crafts'schen Reaction entstandenen Aethylxylol ableiten, oder es konnte bei der Sulfonirung aus dem unsymmetrischen Kohlenwasserstoff noch eine zweite Sulfosäure gebildet sein.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das nicht krystallisirte Sulfamid mit concentrirter Salzsäure im Rohr erhitzt und der gebildete bei 183—185° siedende Kohlenwasserstoff mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die resultirende Säure erwies sich als die Paraxylylsäure [$CH_3 : CH_3 : COOH = 1 : 2 : 4$]. Sie schmolz bei 162° und das Calciumsalz gab mit Aetzkalk erhitzt Orthoxylol.

Es war also der dem nicht krystallisirenden Sulfamid zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff das von Jacobsen dargestellte Aethylorthoxylol $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C_2}H_5$. Nach dessen Angabe schmilzt das Sulfamid in reinem Zustande bei 126°, scheidet sich aber aus Weingeist zunächst ölig ab.

Das Aethylorthoxylol muss also, da vom Metaxylol ausgegangen wurde, seine Entstehung der umlagernden Wirkung des Aluminiumchlorids verdanken.

---

226. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Ueber Halogenderivate der China-Alkaloïde.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. April.)

Frühere Versuche von Zorn, Skraup, Hesse, sowie von uns haben das allgemeine Resultat ergeben, dass die China-Alkaloïde sich mit Halogenwasserstoffsäuren stärkster Concentration vereinigen zu zweifach sauren Salzen halogenhaltiger Basen, welche sich von den ursprünglichen Alkaloïden durch den Mehrgehalt der Elemente von einem Molekül Halogenwasserstoff unterscheiden. So giebt z. B. Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, mit stärkster Bromwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur das zweifach bromwasserstoffsaure Salz des Hydrobromcinchonins, $C_{19}H_{23}BrN_2O, 2HBr$. Ferner hatten wir gezeigt, dass Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, sowie die beiden »Anhydrobasen« des Cinchonins und Chinins, das Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ und das Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$, bei geeigneter Behandlung mit Brom zweisäurige, farblose Basen, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$, resp. $C_{19}H_{20}Br_2N_2$ und $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$ liefern, welche zwei Atome Brom an Kohlenstoff gebunden enthalten. Beim Kochen mit alkoholischem Kali gaben diese »Dibromide« zwei Moleküle Bromwasserstoff ab und gingen in halogenfreie, wasserstoffärmere »Dehydrobasen« über.

In neuester Zeit sind nun von verschiedenen Seiten Arbeiten über Additionsproducte von Chinabasen mit Halogenwasserstoffsäuren publicirt oder angekündigt worden. Es dürfte daher den in dieser Richtung arbeitenden Fachgenossen die Mittheilung einiger Ergänzungen und Nachträge zu unseren früheren Abhandlungen[1]) über Additionsproducte von China-Alkaloïden nicht unwillkommen sein.

---

[1]) Comstock und Koenigs, diese Berichte XIX, 2853 und XX, 2510.

Cinchonindibromide, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$.

Wie schon früher berichtet wurde, scheinen beim Bromiren des Cinchonins in einem Gemisch von Sprit und Chloroform zwei isomere Dibromide zu entstehen, welche beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff dasselbe Dehydrocinchonin, $C_{19}H_{20}N_2O$, liefern. Die beiden Dibromide zeigen verschiedene Löslichkeit der Salze, namentlich aber unterscheiden sie sich von einander dadurch, dass das eine (α) ein Molekül Krystallwasser enthält, während die β-Verbindung unter denselben Bedingungen immer wasserfrei krystallisirt.

Herrn D. Muthmann verdanken wir die folgenden Angaben über die krystallographischen Verhältnisse dieser beiden Basen.

»Das α-Cinchonindibromid ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$) krystallisirt in schönen rhombischen Pyramiden, an denen manchmal die Basis auftritt. Die Krystalle zeigen ziemlich starke Doppelbrechung. Auslöschung parallel und senkrecht zu den Basiskanten.«

»β-Cinchonindibromid ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O$) bildet lanzettförmige Blättchen, die sich oft zu sternförmigen Gruppen vereinigen. Doppelbrechung schwach, Auslöschungsrichtung parallel und senkrecht zur Längsrichtung.«

Um zu sehen, ob die beiden Cinchonindibromide fähig sind, noch 1 Molekül Bromwasserstoff zu addiren, ob also das Cinchonin zwei doppelte (resp. eine dreifache) Bindungen enthält, wurden je 2 Gramm der α- und der β-Verbindung in 20 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) gelöst, die Lösung bei -17^0 mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt und im zugeschmolzenen Rohr 6 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. In einem zweiten Versuch wurden die ebenso hergestellten Lösungen der beiden Cinchonindibromide in stärkster Bromwasserstoffsäure 8 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 100^0 erhitzt. In keinem Falle hatte die Bildung einer Base $C_{19}H_{23}Br_3N_2O$ stattgefunden. Es liessen sich durch Fällen der stark verdünnten sauren Lösungen mit Ammoniak unter sorgfältiger Kühlung und Umkrystallisiren der Niederschläge aus einem Gemisch von Chloroform und Sprit lediglich Basen erhalten, welche bei 100^0 getrocknet, sehr annähernd den Brom-Gehalt von Cinchonindibromid (ber. 35.24 pCt. Br.) besassen. Die α-Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff behandelt, enthielt 34.89 pCt. Brom, die mit Bromwasserstoffsäure auf 100^0 erhitzte α-Base 34.72 pCt. Brom. In der β-Verbindung, welche denselben Bedingungen ausgesetzt worden war, wurden 34.96 pCt. resp. 35.01 pCt. Brom gefunden.

Die beiden Cinchonindibromide vermögen also selbst bei 100^0 kein Molekül Bromwasserstoff mehr an Kohlenstoff zu addiren.

Durchaus ähnlich verhalten sich nach den früheren Angaben von Zorn [1]), Hesse [2]), Skraup [3]) und Julius [4]) die Additionsproducte, welche beim Erhitzen der China-Alkaloïde mit stärkster Salzsäure auf 140 — 150° oder mit concentrirtester Bromwasserstoffsäure auf 100° entstehen. Trotz der erhöhten Temperatur, welche bei der Darstellung dieser Verbindungen in Anwendung kam, konnte in keinem Falle die Bildung einer Base beobachtet werden, welche mehr als ein Atom Halogen enthalten hätte. Um so auffallender sind die Resultate, welche neuerdings Skraup [5]) und seine Mitarbeiter Schubert und Pum durch Behandlung einiger China-Alkaloïde mit stärkster Jodwasserstoffsäure erhalten haben. Danach sollen Cinchonin und Chinidin — und etwas weniger leicht auch das Chinin — in Basen übergehen, welche die Elemente von zwei Molekülen Jodwasserstoff an Kohlenstoff gebunden enthalten. Zu einem völlig abweichenden Resultat sind Lippmann und Fleissner [6]) beim Cinchonin gelangt, welches nach den Angaben dieser Forscher nur ein Molekül Jodwasserstoff an Kohlenstoff anzulagern vermag.

Auf Grund seiner umfassenden Versuche über die Additions- und Oxydationsproducte der China-Alkaloïde kommt Skraup zu der Schlussfolgerung, dass die von mir früher gemachte Annahme eines hydrirten Chinolinrestes in diesen Pflanzenbasen wenig Wahrscheinlichkeit habe.

Ich möchte mir daher erlauben, an dieser Stelle eine Modification meiner früheren Ansicht über die Constitution der sog. »zweiten Reste« in den Chinabasen einzuschalten, eine Modification, welche unseren heutigen erweiterten Kenntnissen vielleicht besser entsprechen dürfte als die frühere Annahme. Unter den zweiten Resten versteht man bekanntlich die Atomcomplexe $(C_{10}H_{16}NO)'$, welche im Cinchonin und Cinchonidin mit dem Chinolinrest $(C_9H_6N)'$, im Chinin und Chinidin mit dem *p*-Methoxychinolinrest $(CH_3O.C_9H_5N)'$ verbunden sind. Aus diesen Atomgruppen entsteht unter gewissen Bedingungen, z. B. beim Schmelzen der China-Alkaloïde mit Alkalien β-Aethylpyridin; dieselbe Base erhielt Skraup auch durch Destillation von Cincholoipon, $C_9H_{17}NO_2$, mit Zinkstaub. Das Cincholoipon entdeckte Skraup unter den Producten, welche bei Oxydation der Chinabasen

[1]) Zorn, Journ. für prakt. Chem. (N. F.), Bd. VIII, 279.
[2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **174**, 340 und **205**, 314.
[3]) Skraup, Ann. Chem. Pharm. **201**, 324.
[4]) P. Julius, Wiener Monatsh. VI, 750.
[5]) Skraup, Wiener Monatsh. XII, 431. — Pum, ib. XII, 582. — Schubert und Skraup, ib. XII, 667.
[6]) Wiener Monatsh. XII, 661.

mit Chromsäure neben der Carbonsäure des Chinolins, resp. *p*-Methoxylchinolins entstehen. Dieselben Reste ($C_{10}H_{16}NO$) können andrerseits aber auch, nachdem sie durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit alkoholischem Kali die Elemente von einem Molekül Wasser verloren haben, durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure in ein Benzolderivat $(C_{10}H_{12}.OH)'$ übergehen, wie die Bildung und die Eigenschaften des Apocinchens und Apochinens beweisen. Auf Grund dieser beiden total verschiedenen Spaltungen hatte ich angenommen, dass in den beiden wahrscheinlich unter einander isomeren Atomcomplexen ($C_{10}H_{16}NO$), welche im Chinin und im Cinchonin vorhanden sind, sowohl ein Pyridin- wie ein Benzolrest enthalten sei. Die einzige früher bekannte Combination dieser beiden Reste, welche die disponible Zahl von 10 Kohlenstoff-Atomen nicht überschreitet, war das Chinolin. Die grosse Zahl der vorhandenen Wasserstoff-Atome führte dann ohne Weiteres zur Annahme eines sowohl im Benzol- wie im Pyridinkern hydrirten Chinolins, womit auch die geringere Beständigkeit der zweiten Reste der Chinabasen übereinstimmte. Schwer zu deuten blieb aber auch dann noch die Abspaltung von Ammoniak, welche in so auffallend leichter Weise durch Kochen der Anhydrobasen Cinchen und Chinen mit Bromwasserstoff erfolgt, während das Piperidin, sowie die bisher bekannten Hydrochinoline ihren Stickstoff viel fester gebunden enthalten. Seitdem wir nun durch Merling's[1]) schöne Arbeiten im Tropin und Ecgonin eine neue und weniger beständige Combinationsform eines hydrirten Pyridin-Ringes mit einem hydrirten Benzolrest kennen gelernt haben, scheint es mir sehr wohl möglich, dass den zweiten Resten ($C_{10}H_{16}NO$) in den China-Alkaloïden ein ähnlich constituirtes gemischtes und hydrirtes Ringsystem zu Grunde liegt wie dem Tropin und Ecgonin. Dasselbe unterscheidet sich von den bisher bekannten hydrirten Chinolinen wesentlich durch die geringere Festigkeit des Benzol- und Pyridinringes. Je nach den Bedingungen wird bekanntlich beim Tropin und Ecgonin das eine Mal der Hydrobenzol-, das andere Mal der Hydropyridin-Ring gesprengt. Ersteres findet z. B. statt bei der Oxydation des Tropins und Ecgonins mit schwefelsaurer Chromsäure-Lösung unter Bildung der Tropinsäure, $C_8H_{13}NO_4$, welche Merling als eine Dicarbonsäure des am Stickstoff methylirten Piperidins, $C_5H_{10}N(CH_3)$, auffasst. Genau unter denselben Bedingungen liefern nun nach Skraup's[2]) schönen Untersuchungen die China-Alkaloïde neben andern Oxydationsproducten die Cincholoiponsäure. Dieselbe ist nicht nur isomer mit der Tropinsäure, sondern sie würde nach Skraup auch eine ähnliche Constitution besitzen, da sie als eine Dicarbon-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3108.

[2]) Wiener Monatsh. IX, 783; X, 39 und 220.

säure eines Homologen des Piperidins, des Pipekolins, $CH_3 C_5 H_9 NH$, angesprochen wird.

Andrerseits haben Einhorn[1]) und Eichengrün das durch Abspaltung von Wasser aus dem Ecgonin entstehende Anhydroecgonin mit auffallender Leichtigkeit unter Sprengung des Hydropyridinringes in Methylamin und eine stickstofffreie aromatische Verbindung, den Dihydrobenzaldehyd, spalten können, indem sie Dibromanhydroecgonin mit Sodalösung erwärmten. Eine ähnlich glatte Spaltung: Loslösung von Ammoniak und Bildung einer aromatischen Verbindung findet nun auch statt, wenn man die dem Anhydroecgonin entsprechenden Anhydrobasen der China-Alkaloïde mit Bromwasserstoffsäure kocht. — Weitere Anhaltspunkte zur Prüfung und näheren Präcisirung der vorstehend skizzirten Hypothese über die Constitution der Chinabasen hoffe ich durch das Studium der Spaltung[2]) des Cinchens und Chinens durch verdünnte Essigsäure, sowie durch den weiteren Abbau des Apocinchens zu erhalten, womit ich zur Zeit beschäftigt bin.

Die Einwirkung von Chlor auf Cinchonin ist schon 1849 von Laurent[3]) studirt worden. Er leitete Chlor durch eine warme concentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin und erhielt so ein Dichlorcinchonin, welches aus Alkohol krystallisirte und schwer lösliche zweifach saure Salze mit Salzsäure und Salpetersäure bildete. Dieselben Eigenschaften besitzt die Base, welche wir beim Durchleiten von Chlor durch eine Lösung von Cinchonin in Salzsäure unter Abkühlen erhielten. Dieselbe wird am besten durch Ueberführung in das schwer lösliche saure salpetersaure Salz gereinigt. Die Base scheidet sich aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in farblosen Krystallen ab. Sie besitzt, ebenso wie viele Halogenderivate der Chinabasen, keinen scharfen Schmelzpunkt, da beim Erhitzen allmählich Zersetzung stattfindet. Erwärmt man die Base langsam im Capillar-Röhrchen, so schmilzt sie unter theilweiser Zersetzung bei 202—204°, bei raschem Erhitzen schmilzt sie erst bei 220 oder gar erst bei 230°. Die aus Alkohol umkrystallisirte, bei 110° getrocknete Base enthielt 19.24 pCt. Chlor (berechnet für $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O$ 19.45 pCt.). Beim Kochen mit äthylalkoholischem Kali spaltet sie nur sehr langsam und unvollständig Salzsäure ab, rascher dagegen, wenn man statt Aethyl-, Amylalkohol verwendet. Dabei wurde eine aus Alkohol krystallisirte Base erhalten, welche nur mehr Spuren von Chlor enthielt, bei 203—205° schmolz, und welche also wahrscheinlich Dehydro-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2870.
[2]) Koenigs, diese Berichte XXIII, 2669.
[3]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. 69, 9.

cinchonin war. Indessen müssen wir es einstweilen noch dahingestellt lassen, ob die durch Behandlung von Cinchonin mit Chlor entstehende Base ein Dichlor-Substitutions- oder Additionsproduct ist. Aehnliches gilt von dem

Dehydrocinchonindibromid, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ (oder $C_{19}H_{18}Br_2N_2O$?)

Das Dehydrocinchonin $C_{19}H_{20}N_2O$ hatten wir durch Kochen der Cinchonindibromide mit alkoholischem Kali erhalten. Zur Darstellung des Dibromids lösten wir das salzsaure Salz des Dehydrocinchonins in etwa der fünfzehnfachen Menge einer Mischung von 3 Theilen Chloroform und 1 Theil Sprit und fügten dazu unter Abkühlen auf 0° allmählich die äquimoleculare Menge Brom, in ca. 8 Theilen Chloroform gelöst, hinzu. Nachdem die Mischung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde das Chloroform auf dem Wasserbade abdestillirt.

Der Rückstand, aus welchem sich salzsaures Salz zum Theil ausgeschieden hatte, wurde in Wasser gelöst und die Base in der Kälte durch Ammoniak in Freiheit gesetzt. Sie fällt in festem amorphen Zustande aus. Zur Reinigung wird sie in überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und heiss mit einer Lösung von Natriumacetat versetzt. Sowie die überschüssige Bromwasserstoffsäure an Natrium gebunden ist, scheidet sich das neutrale bromwasserstoffsaure Salz der neuen Base in krystallisirtem Zustand aus. Dasselbe ist in verdünnter Essigsäure schwer löslich. Um es vollständig von dem Dehydrocinchonin zu befreien, welches letztere für sich allein unter diesen Umständen zwar keinen Niederschlag giebt, indessen doch anfangs zum Theil von dem Dibromid mitgerissen zu werden scheint, wird das Salz wiederholt in derselben Weise durch Lösen in überschüssiger Bromwasserstoffsäure und Abstumpfen mit essigsaurem Natron gereinigt, bis eine Probe der aus dem Salz in Freiheit gesetzten und aus Alkohol umkrystallisirten Base bei 172—173° schmilzt. Die so gereinigte Base enthielt nach dem Trocknen bei 110° 35.12 pCt. Brom. Die Formel des Dibromids $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ verlangt 35.39 pCt. Brom.

Die Base löst sich leicht in heissem Alkohol, aus welchem sie in kleinen durchsichtigen Prismen krystallisirt. Auch durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser kann die Base krystallisirt erhalten werden. Sie löst sich leicht in Methylalkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Aether und in Ligroïn. Das zur Reinigung benutzte bromwasserstoffsaure Salz wird von Wasser nur wenig, sehr leicht aber von überschüssiger Bromwasserstoffsäure aufgenommen. Aus heisser gesättigter wässriger Lösung krystallisirt es in Rosetten von kleinen compacten Tafeln, welche wasserfrei sind und 44.81 pCt. Brom enthielten. Die Formel $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, HBr verlangt 45.03 pCt.

Brom. Auffallender Weise scheidet sich auch aus der concentrirten Lösung in überschüssiger Bromwasserstoffsäure dasselbe einfach saure, wasserfreie Salz aus; dasselbe enthielt 44.76 pCt. Brom.

Der Versuch, aus der bromhaltigen Base durch Kochen mit alkoholischem Kali eine wasserstoffärmere halogenfreie Base darzustellen, führte zu keinem befriedigenden Resultat. Es schied sich zwar allmählich Bromkalium ab, indessen nur sehr langsam und gleichzeitig schien tiefergehende Zersetzung zu erfolgen. Rascher scheidet sich das Bromkalium ab beim Kochen mit amylalkoholischem Kali, dabei bildet sich ein phenolartiges Harz, aus welchem wir nichts Krystallisirendes gewinnen konnten.

Cinchoninchlorid, $C_{19}H_{21}N_2Cl$.

Diese Verbindung hat der Eine von uns schon vor längerer Zeit durch vorsichtiges Erwärmen von getrocknetem salzsaurem Cinchonin mit einem Gemisch von Fünffachchlorphosphor und Phosphoroxychlorid erhalten. Wie wir ebenfalls schon früher[1]) andeuteten, haben wir nachher bei der Darstellung des Cinchoninchlorids ebenso wie bei der des Chininchlorids mit gutem Erfolg statt des Phosphoroxychlorids das Chloroform als Lösungsmittel angewandt. Da das Cinchoninchlorid der Ausgangspunkt zur Darstellung des Cinchens und Apocinchens ist, so wollen wir die früher nur flüchtig angedeutete Vorschrift derselben etwas ausführlicher mittheilen, nach welcher Hr. Bernhart mehrere Kilo dieser Verbindung gewonnen hat.

100 g bei 110° getrocknetes salzsaures Cinchonin werden in 1200 g warmem Chloroform gelöst, welches vorher mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Die abgekühlte Lösung wird auf 134 g fein zerriebenes und mit Chloroform überschichtetes Phosphorpentachlorid gegossen und dann noch etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden im Wasserbad erwärmt, so dass das Chloroform in gelindem Sieden bleibt. Wenn eine Probe des Gemisches, mit Wasser versetzt, nach Verdunsten des Chloroforms auf Zugabe von Ammoniak sich beim Schütteln mit Aether klar löst und gelöst bleibt, so wird die ganze Menge unter guter Kühlung mit Wasser versetzt, das Chloroform abgehoben und aus der sauren wässrigen Lösung durch Ammoniak die Base gefällt, welche dann mit Wasser ausgewaschen und aus getrockneter ätherischer Lösung leicht krystallisirt erhalten wird.

Im Cinchoninchlorid ist das Chlor ziemlich fest gebunden. Durch Kochen mit alkoholischem Kali konnten wir ja allerdings Salzsäure abspalten und wir gelangten so ja zu dem chlor- und sauerstofffreien Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. Auch beim Stehen der weingeistigen Lösung des Chlorids mit zweiprocentigem Natriumamalgam hatte sich schon bei

[1]) Diese Berichte XVIII, 2379 (Fussnote).

gewöhnlicher Temperatur nach einem Tage reichlich Chlornatrium gebildet. Die Lösung hatte sich gelb gefärbt und enthielt eine secundäre Base, welche, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitrit erwärmt, gelbe Flocken ausschied. Da Chinolin von Natriumamalgam und Weingeist ebenfalls leicht angegriffen und in ein amorphes Reductionsproduct übergeführt wird, welches den Charakter einer schwachen secundären Base besitzt, so haben wir die aus dem Cinchoninchlorid — wahrscheinlich ebenfalls durch Reduction des Chinolinrestes — entstehende Base nicht weiter untersucht.

Nach eintägigem Erwärmen mit Silbernitrat hatte das Cinchoninchlorid in stark verdünnter salpetersaurer Lösung nur wenig Chlorsilber ausgeschieden; leichter erfolgt die Bildung des letzteren, wenn man das Chlorid mit essigsaurem Silber und Essigsäure erwärmt; indessen war die Base auch nach zweitägigem Erwärmen noch immer stark chlorhaltig. Noch schwieriger scheint Cyankalium sowie Cyansilber auf die kochende weingeistige Lösung einzuwirken. Durch Kochen von Cinchoninchlorid mit einem Gemisch von concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127 °) und rothem Phosphor, wodurch Chinolin nicht verändert wird, erhielten wir eine jodhaltige Base von wenig angenehmen Eigenschaften, welche weniger stark basischen Charakter besass als das Ausgangsmaterial. Lässt man Cinchoninchlorid mit bei 0 ° gesättigter Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr erst einen Tag stehn, wobei Addition von Jodwasserstoff stattfindet, und erhitzt man dann mehrere Stunden auf 240—250 °, so erhält man halogenfreie wasserstoffreichere Basen, welche unter denselben Bedingungen auch aus dem Hydrobromcinchoninchlorid entstehen.

Hydrobromcinchoninchlorid, $C_{19}H_{22}BrN_2Cl$.

Dasselbe bildet sich, wenn man Cinchoninchlorid in der 9fachen Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) löst, die Lösung mit gasförmigem Bromwasserstoff bei — 17 ° sättigt und dieselbe dann mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Die Base wird durch Ueberführung in das schön krystallisirte Nitrat gereinigt, welches in kalter verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure spec. Gew. 1.38 und 3 Vol. Wasser) schwer löslich ist. Aus diesem Salz wurde die Base durch Soda in Freiheit gesetzt und zuerst aus Weingeist und dann aus Aether umkrystallisirt. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, welche nach mehrtägigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entweichen. Sie verloren bis zu constantem Gewicht getrocknet 8.09 pCt., während sich 8.38 Procent für 2 Moleküle Wasser berechnen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{22}BrClN_2$
C	57.75	57.94 pCt.
H	6.01	5.6 »

Schon beim Erhitzen auf 100° erleidet die Base theilweise Zersetzung unter Bildung eines in Wasser löslichen Salzes.

In der Mutterlauge des salpetersauren Hydrobromcinchoninchlorids ist noch ein leichter lösliches Salz, vielleicht ein Isomeres, enthalten, welches wir nicht weiter verfolgt haben.

Die Halogene lassen sich aus dem Hydrobromcinchoninchlorid durch Natriumamalgam in weingeistiger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr unvollständig eliminiren; selbst nach mehrtägiger Einwirkung war die Base noch stark halogenhaltig.

Reduction des Hydrobromcinchoninchlorids.

Je 2 g krystallisirtes Hydrobromcinchoninchlorid wurden im Einschmelzrohr mit 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) 9—10 Stunden lang auf 240—250° erhitzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entwich unter ziemlich beträchtlichem Druck ein brennbares Gas. In der tiefroth-gefärbten Flüssigkeit war sehr viel braunrothes Harz ausgeschieden, wahrscheinlich aus Perjodiden bestehend. welches in Alkohol gelöst und dann allmählich in wässrige Bisulfitlösung und überschüssige Salzsäure eingegossen wurde. Nach Fortjagen des Alkohols wurde die saure wässerige Lösung mit Natronlauge übersättigt — durch Ammoniak werden die Basen nur sehr unvollständig gefällt — und die ausgeschiedenen Basen dann in Aether aufgenommen, dem Aether durch verdünnte Schwefelsäure wieder entzogen, nochmals mit Natronlauge gefällt und mit Aether extrahirt und die beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden ölig-harzigen Basen mit Wasserdampf behandelt, um eine geringe Menge einer flüchtigen Base zu entfernen. Der Destillationsrückstand wurde darauf in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit Chlorcadmium versetzt. Es entstand dabei gewöhnlich zunächst eine ölige Fällung, welche sich aber nach einigem Stehen in Krystalle verwandelte. Dieses Doppelsalz wurde durch Umkrystallisiren aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure gereinigt. Wir erhielten etwa 5 g reines Cadmiumsalz aus 26 g Hydrobromcinchoninchlorid. Dasselbe scheidet sich in derben, schwach gelblichen Krystallen aus; es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches noch nicht bei 100°, wohl aber gegen 140° entweicht. Bei 140—150° schmilzt es zu einem gelben Oel, welches beim Erkalten zu einem hygroskopischen Harz erstarrt.

Die Analysen stimmen am besten zur Formel: $C_{19}H_{28}N_2$, 2H Cl, Cd Cl_2.

Das bei 100° getrocknete Salz erlitt beim Erhitzen auf 140° einen Gewichtsverlust von 3.48 pCt. (berechnet für 1 Mol. Wasser 3.23 pCt.).

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{28}N_2$, 2HCl, Cd Cl_2 + H_2O
C	41.04	40.86 pCt.
H	5.98	5.76 »

Das bei 140° getrocknete Salz wurde ebenfalls analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{28}N_2$, 2HCl, $CdCl_2$
C	42.39	42.22 pCt.
H	5.99	5.55 »
Cl	26.03	26.30 »

Aus diesem reinen Cadmiumsalz stellten wir die Platindoppelverbindung dar, indem wir zunächst in verdünnter Salzsäure lösten, das Cadmium durch Schwefelwasserstoff ausfällten, die Base der alkalisch gemachten Lösung durch Aether entzogen und die heisse, verdünnte, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzten. Das ausgeschiedene, gelbrothe, krystallinische Salz wurde, bei 130° getrocknet, der Analyse unterworfen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{28}N_2$, 2HCl, $PtCl_4$
Pt	27.98	27.94 pCt.

Bisher haben wir die freie Base $C_{19}H_{28}N_2$, welche man als ein Oktohydrocinchen bezeichnen könnte, und deren weiteres Studium wir uns vorbehalten möchten, noch nicht in krystallisirtem Zustande, sondern nur in Form eines dickflüssigen Oels erhalten können. Jedenfalls bedarf diese Formel noch weiterer Controle.

Die Verbindung besitzt stärker basische Eigenschaften, als das Cinchen; abweichend von diesem wird sie aus ätherischer Lösung durch feuchte Kohlensäure als Carbonat gefällt, dagegen aus ihren sauren Lösungen durch Ammoniak nur unvollständig ausgeschieden. Sie scheint durch Säure-Radicale vertretbaren Wasserstoff zu enthalten. Von schwefelsaurer Chromsäure wird sie weit schwerer angegriffen, als wie das Cinchonin oder Cinchen. Dieselbe Base scheint auch direct aus Cinchoninchlorid durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 240—250° zu entstehen; das auf solche Weise dargestellte und gereinigte Reductionsproduct hatte selbst nach zwanzigtägigem Stehen mit stärkster Bromwasserstoffsäure keine bromhaltige Base gebildet.

Aus dem Cinchinonchlorid haben wir folgende Basen dargestellt:

$C_{19}H_{21}N_2Cl$ Cinchoninchlorid

- → Oktohydrocinchen $C_{19}H_{28}N_2$
- → $C_{19}H_{20}N_2$ Cinchen
  - → $C_{19}H_{20}Br_2N_2$ Cinchendibromid
    - → $C_{19}H_{18}N_2$ Dehydrocinchen
      - → $C_{19}H_{18}Br_2N_2$ Dehydrocinchendibromid
        - → $C_{19}H_{16}N_2$ (?) Tetradehydrocinchen.

In dieser Tabelle sollen die Pfeile die genetischen Beziehungen der einzelnen Glieder zu einander andeuten. Das Dehydrocinchendibromid sowie die daraus durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehende Base, welche wir übrigens noch nicht rein erhalten haben, sind bisher noch nicht von uns beschrieben worden.

Dehydrocinchendibromid, $C_{19}H_{18}Br_2N_2$.

Aus dem Cinchen hatten wir früher durch Addition von 2 Atomen Brom und darauf folgende Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff das um 2 Wasserstoff-Atome ärmere Dehydrocinchen erhalten. Diese Base addirt nun noch mit derselben Leichtigkeit Bromwasserstoff und Brom an Kohlenstoff wie das Cinchen und das Cinchonin. Schon nach zweitägigem Stehen einer Probe analysenreinen Dehydrocinchens mit stärkster Bromwasserstoffsäure hatte sich eine stark brombaltige Base gebildet, die wahrscheinlich Hydrobromdehydrocinchen war.

Zur Darstellung des Dibromids wurden 5 g krystallisirtes Dehydrocinchen in 50 ccm Chloroform gelöst und zu der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung allmählich eine zehn-volumprocentige Lösung von Brom in Chloroform unter Abkühlen langsam hinzugetropft. Anfangs erfolgt sofort Entfärbung. Nachdem etwa 13 ccm der Bromlösung hinzugesetzt waren, schied sich eine geringe Menge gelber Flocken eines Perbromids aus, welche auch beim Umschütteln nicht mehr verschwanden. Die Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure und Natriumbisulfit geschüttelt, die wässrige saure Flüssigkeit vom Chloroform getrennt, welches nur eine kleine Menge eines rothen Harzes zurückhält, und dann mit Soda gefällt. Der Niederschlag wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gut ausgewaschen. Die Base erwies sich als stark brombaltig. Zur Reinigung wurde dieselbe in das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz übergeführt. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, bedeutend schwerer dagegen in überschüssiger, salzsaurer Chlorzinklösung. Aus einer solchen fällt es leicht harzig aus, krystallisirt aber nach längerem Stehen in kugelförmig angeordneten weissen Nädelchen. In absolutem Alkohol ist es schwer löslich. Aus dem krystallisirten Chlorzinkdoppelsalz machten wir die Base durch überschüssige kalte Natronlauge wieder frei und führten dieselbe dann in die Platindoppelverbindung über, welche aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Die bei 130—140° getrocknete Verbindung, welche erst über 280° schmilzt, gab bei der Analyse Zahlen, welche nahezu auf die berechnete Zusammensetzung stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{18}Br_2N_2, H_2PtCl_6$
C	27.59	27.04 pCt.
H	2.98	2.37 »
Pt	22.64	23.04 »

Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali giebt das Dehydrocinchendibromid sein Brom ab unter Bildung einer noch nicht genauer untersuchten bromfreien Base, die vielleicht ein Tetradehydrocinchen, $C_{19}H_{16}N_2$, ist. Dieselbe unterscheidet sich vom Dehydrocinchen und vom Cinchen dadurch, dass sie kein schwer lösliches saures Tartrat bildet. Mit alkoholischer Pikrinsäure giebt sie einen schwer löslichen harzigen Niederschlag, welcher aus 50procentigem Sprit zu krystallisiren scheint. Platinchlorid erzeugt in einer alkoholischen, salzsauren Lösung der Base eine Fällung, welche sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder krystallinisch ausscheidet.

Chinindibromid, $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$.

Man löst 30 g reines salzsaures Chinin im 240 g Chloroform und fügt soviel Alkohol hinzu, bis eine klare Lösung entsteht. Zu dieser wird tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 13 g Brom in 100 ccm Chloroform bei 0° hinzugesetzt. Sollte sich etwas Perbromid ausscheiden, so giebt man noch etwas Alkohol zu. Man schüttelt nun die Chloroformlösung mit Wasser aus, hebt ab und erwärmt die wässrige Lösung, bis der Chloroformgeruch verschwunden ist. Nach dem Erkalten versetzt man dieselbe mit überschüssigem Ammoniak. Die Base scheidet sich als gefärbte harzige Masse aus. Zur Reinigung eignet sich auch hier wieder das schön krystallisirte Nitrat. Man löst die harzige Base in Alkohol und versetzt die kalte Lösung mit Salpetersäure. Das Nitrat scheidet sich in glänzenden, gelblich gefärbten Kryställchen aus. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt, die Ausscheidung erfolgt noch vollständiger durch Zusatz von überschüssiger Salpetersäure. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich. Die Abscheidung der freien Base darf man nicht in der Wärme vornehmen, weil sie sonst harzig fällt. In der Kälte wird sie in Form eines voluminösen weissen Niederschlags erhalten, der beim Stehen dichter wird, ohne indessen krystallinisch zu werden. In Benzol ist die Base ziemlich leicht löslich und sie krystallisirt daraus mit einem Molekül Krystallbenzol, welches bei längerem Liegen an der Luft langsam entweicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 + C_6H_6$
Br	28.54	28.47 pCt.

Versetzt man eine Lösung der Base in Alkohol mit überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich beim Stehen das saure Salz in weissen Krystallen aus. Beim Erwärmen concentrirter Lösungen tritt leicht Verharzung ein.

Die lufttrockenen Krystalle des zweifach bromwasserstoffsauren Chinindibromids enthalten 2 Moleküle Wasser, welches sie bei 110° verlieren. Der Gewichtsverlust betrug 4.78 pCt. (ber. 5.28 pCt. H_2O). Auch bei längerem Liegen an der Luft verliert das Salz zum Theil

sein Krystallwasser. In dem bei 110° getrockneten Salz wurden 49.40 pCt. Brom gefunden, während die Formel $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$, $2HBr$ 49.53 pCt. verlangt.

Es gelang uns nicht, aus dem Chinindibromid das Dehydrochinen zu erhalten, da die Base beim Kochen mit alkoholischem Kali verschmierte. Das dem Chinindibromid analog constituirte Hydrochlor- und Hydrobromchinin, $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$ und $C_{20}H_{25}BrN_2O_2$, ist schon früher von uns beschrieben worden.

Herr Karl Bernhart hat uns bei Ausführung vorstehender Versuche mit grosser Ausdauer und Gewandtheit unterstützt, wofür wir demselben besten Dank sagen.

227. Friedrich Bölsing und Julius Tafel: Zur Kenntniss der Säurehydrazide II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. April.)

Vor kurzer Zeit hat der Eine von uns über eine eigenthümliche Umwandlung der Acetyl- und Benzoylderivate des Phenylhydrazins berichtet, welche diese bei der Einwirkung von Kupferacetat erleiden und durch welche dieselben in Derivate des Diphenylhydrazins verwandelt werden[1]). Wir haben nun die Reaction sowohl auf eine Reihe anderer Säuren als auf einige weitere Hydrazine auszudehnen versucht, um die Grenzen ihrer Gültigkeit annähernd zu bestimmen. Wir fanden den gleichen Verlauf der Reaction bei den Phenylhydraziden der Isobuttersäure, Phenylessigsäure, Zimmtsäure und endlich der Oxalestersäure, ebenso bei den Acetylderivaten des Paratolylhydrazins und Parabromphenylhydrazins. Dagegen verläuft die Einwirkung von Kupferacetat anders beim Acetyl-α-Naphtylhydrazin.

[1]) Diese Berichte XXV, 413. Unsere jetzt vorliegenden, in der ersten Mittheilung angekündigten Untersuchungen wurden im Wintersemester ausgeführt. Ihre Veröffentlichung ist durch Erkrankung des einen von uns verzögert worden. Inzwischen haben Gattermann, Johnson und Hölzle (diese Berichte XXV, 1075) über Versuche berichtet, nach welchen die Anwendung von ammoniakalischer Kupferlösung zu analogen Resultaten führt, wie die des Acetats.

Wir haben ferner auch ein fettes Hydrazin in die Untersuchung mit eingezogen und allem Anschein nach geht auch beim Benzoylmethylhydrazin die Reaction wie bei den Phenylhydrazinderivaten vor sich, doch ist bisher das Reactionsproduct nicht krystallisirt, so dass wir Sicheres hierüber zur Zeit noch nicht aussagen können.

Derivate des Diphenylhydrazins.

Isobutyryl-Diphenylhydrazin.

Isobutyryl-Phenylhydrazin. — Wir haben diesen Körper durch Erhitzen der berechneten Mengen Phenylhydrazin und Isobuttersäure auf 150° dargestellt und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$
C	67.46	67.42 pCt.
H	8.05	7.87 »
N	15.89	15.73 »

Der Körper ist in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Blättchen, welche bei 140° (unkorr.) schmelzen. In heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und in Essigsäure ist das Hydrazid leicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat oder Eisenchlorid zeigt es eine rothbraune Färbung [1]). Die Fehling'sche Lösung wird schon bei gelindem Erwärmen kräftig reducirt.

Die Oxydation des Körpers haben wir in alkoholischer Lösung in der für das Acetylphenylhydrazin beschiebenen Weise (l. c.) ausgeführt. Das Reactionsproduct wird als graue, krystallinische Masse in einer Ausbeute erhalten, welche 60 bis 70 pCt. der theoretisch berechneten Menge entspricht. Zur Reinigung wird das Product aus Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$		Gefunden	
C	75.59	75.67	75.69 pCt.
H	7.09	7.16	7.31 »
N	11.02	11.12	— »

Das Isobutyryl-Diphenylhydrazin schmilzt bei 171—172° (unkorr.) und destillirt bei höherer Temperatur fast unzersetzt. Es zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des Acetylderivates, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, liefert mit concentrirter Schwefelsäure und mit Salpetersäure die beim Acetylderivat beschriebenen Farbenreactionen und ist, wie dieses, auch gegen kochende Fehling'sche Lösung beständig.

---

[1]) Vergl. Bülow, Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

Phenylacetyl-Diphenylhydrazin.

Die Oxydation des Phenylessigsäure-Phenylhydrazids verläuft genau wie beim Isobuttersäurederivat und das Product hat analoge Eigenschaften. Es wurde für die Analyse aus Alkohol umkrystallisirt und in farblosen Nadeln erhalten, welche bei 188° (uncorr.) schmelzen.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	79.47	79.59 pCt.
H	5.96	6.31 »
N	9.27	9.30 »

Cinnamyl-Diphenylhydrazin.

Das Product schmilzt bei 205°, es ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in schwach gelben Nädelchen erhalten.

Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	80.25	80.43 pCt.
H	5.73	5.89 »
N	8.92	8.89 »

Oxalestersäure-Diphenylhydrazid, $(C_6H_5)_2N-NH-CO-COOC_2H_5$.

Das dem Oxanilid entsprechende Oxalylphenylhydrazin wird beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kupferacetat nur sehr schwierig angegriffen, wohl infolge seiner Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol; dagegen geht die Einwirkung sehr glatt vor sich beim Hydrazid der Oxalestersäure.[1])

Das Oxydationsproduct wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, es ist in Wasser, Aether und Ligroïn sehr schwer, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus den concentrirten, warmen Lösungen in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 131° (uncorr.).

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$		Gefunden
C	67.47	67.61 pCt.
H	5.87	5.63 »
N	9.97	9.86 »

Die Farbenreactionen sind dieselben, wie bei den übrigen Diphenylhydraziden. Durch Alkali wird die Estergruppe glatt verseift.

Oxaldiphenylhydrazinsäure, $(C_6H_5)_2N-NH-CO-COOH$.

Der Ester wurde mit der fünffachen Menge fünfprocentiger Kalilauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis die Substanz völlig

[1]) Bülow, Ann. Chem. Pharm. 239, 197.

in Lösung gegangen war. Aus der erkalteten, gelben Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Salzsäure sofort ein gelblicher, amorpher Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure in farblose, mikroskopische Nadeln verwandelt wird. Zur Analyse wurden dieselben im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
C	65.47	65.63 pCt.
H	4.94	4.69 »
N	11.03	10.94 »

Die Säure ist in siedendem Wasser nur schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in voluminösen, grauen Flocken ab; in Alkohol, Chloroform, sowie in Aether ist sie leicht löslich. Letzteres Verhalten ist auffallend, weil alle anderen Säurederivate des Diphenylhydrazins, welche wir untersucht haben, in Aether schwer löslich sind. Auch von heissem Benzol und Ligroïn wird die Substanz in reichlicher Menge aufgenommen. Sie löst sich ferner leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien, sowie in Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert abgeschieden. Wird der Körper an der Luft erhitzt, so färbt er sich schon bei 100° bald violet, bei 171° (uncorr.) schmilzt er unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Formyl-Diphenylhydrazin.

Formyl-Diphenylhydrazin.

Die eben beschriebene Säure wird im Oelbade auf 180° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Das Product ist ein dunkelbraunes Oel, das beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrt, sich in viel kochendem Wasser löst und beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln krystallisirt.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	73.58	73.41 pCt.
H	5.66	5.79 »
N	13.21	13.17 »

Das Formyldiphenylhydrazin wurde von Gattermann, Johnson und Hölzle (l. c.) durch Oxydation von Formylphenylhydrazin dargestellt. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 116° (uncorr.). Mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat liefert der Körper dieselbe violette Färbung, wie das Acetylderivat.

Acetyl-Diparatolylhydrazin.

Die Oxydation des Acetyl-Diparatolylhydrazins[1]) mit Kupferacetat verläuft sehr glatt, so dass auch hier 60—70 pCt. der theoretisch be-

[1]) Der Körper ist von Gattermann, Johnson und Hölzle (l. c.) analysirt und beschrieben. Er zeigt die Bülow'sche Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid nicht. (Vergl. diese Berichte XXV, 412, Anm. 3.) Den Schmelzpunkt fanden wir bei 127° (uncorr).

rechneten Menge von Acetyl-Ditolylhydrazin gewonnen wurden. Das Rohproduct wurde für die Analyse aus Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	75.59	75.74 pCt.
H	7.09	7.20 »
N	11.02	11.24 »

Das Acetyldiparatolylhydrazin haben auch Gattermann, Johnson und Hölzle (l. c.) dargestellt. Ihrer Beschreibung fügen wir bei, dass der Körper mit concentrirter Schwefelsäure, im Gegensatz zum Diphenylhydrazinderivat, eine gelbe Lösung und auch mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat keine Blaufärbung liefert. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 170° (uncorr.). Beim Erhitzen des Körpers mit alkoholischer Salzsäure tritt die Bildung gefärbter Producte in den Vordergrund; durch Zusatz von Zinnchlorür kann dieselbe vermieden werden. Es entsteht dann ein Product, welches, nach seinem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung zu schliessen, Ditolylhydrazin enthält, aber zum grössten Theil aus Paraditolylamin besteht. Das letztere konnten wir leicht durch Destillation der schwach angesäuerten Lösung mit Wasserdampf in reinem Zustande gewinnen und durch den Schmelzpunkt, wie die Analyse identificiren.

Ber. für $C_{14}H_{15}N$		Gefunden
N	7.11	7.08 pCt.

Acetyl-Di-Parabromphenyl-Hydrazin

$(C_6H_4Br)_2N—NH—CO—CH_3$.

Das Parabromphenylhydrazin ist von Elsinghorst[1]) dargestellt worden; das Acetylproduct entsteht beim Kochen der Base mit Eisessig und kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Es krystallisirt in meist bräunlich gefärbten Nadeln.

Ber. für $C_8H_9BrN_2O$		Gefunden
Br	34.93	34.72 pCt.
N	12.23	12.29 »

Das Acetyl-Parabromphenylhydrazin schmilzt bei 161° (uncorr.), es löst sich in heissem Wasser, in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn sehr schwer, wird dagegen von warmem Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen. Die Bülow'sche Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid liefert es nicht.

Bei der Oxydation mit Kupferacetat haben wir über 70 pCt. der theoretisch berechneten Menge an Diphenylhydrazinderivat gewonnen, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein war.

---

[1]) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 248, 94.

Ber. für $C_{14}H_{12}Br_2N_2O$		Gefunden	
Br	41.67	41.39	— pCt.
N	7.29	7.32	7.26 »

Das Acetyl-Di-Parabromphenylhydrazin ist in heissem Wasser, Aether und Ligroïn fast unlöslich, in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 214° (uncorr.). Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung auch bei längerem Erwärmen nicht. Salpetersäure erzeugt, wie bei dem Ditolylhydrazinderivat, keine Blaufärbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Hydrazid mit grüner Farbe, welche bald in Schmutzigbraun übergeht.

Das Acetyl-α-Naphtylhydrazin ist vor Kurzem von G. Schuftan[1]) beschrieben worden. Der Körper wird von alkoholischer Kupferacetatlösung energisch angegriffen, aber die Reaction verläuft in der Hauptsache anders, als bei den bisher beschriebenen Versuchen. Dies erhellt schon daraus, dass weit mehr als die nach den letzteren berechnete Menge Kupferacetat reducirt wird. Wir haben aus dem Producte ausser geringen Mengen Naphtalin keinen krystallisirten Körper gewonnen.

---

228. L. Marchlewski: Volumchemische Studien über wässerige Lösungen der Weinsäure und Traubensäure.

(Eingegangen am 25. April.)

Die wässerigen Lösungen der Weinsäure und Traubensäure waren sehr häufig Gegenstand von Untersuchungen. Das Hauptziel derselben war, zu erforschen, ob Traubensäure als solche in wässerigen Lösungen existirt, oder ob dieselbe vollständig oder zum Theil in ihre Componenten, die Links- und Rechtsweinsäure gespalten wird.

Das Problem wurde zum Theil auf thermochemischem Wege gelöst. Die Versuche von Berthelot und Jungfleisch zeigten, dass beim Vermischen von Links- und Rechtsweinsäurelösungen keine Wärmetönung zu beobachten ist. Zu demselben Resultate gelangte

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 4183.

Jahn.[1]) Die von diesem Forscher angewandten Concentrationen entsprachen der Formel $C_4H_6O_8 + 200\ H_2O$.

Die Wärmetönungen, die Jahn beobachtete, waren so klein, dass sie vernachlässigt werden konnten und zieht er in Folge dessen, in Uebereinstimmung mit Berthelot und Jungfleisch, den Schluss, dass Links- und Rechtsweinsäure sich in wässerigen Lösungen nicht mit einander vereinigen, was sich durch das Ausbleiben einer thermischen Reaction kundgiebt, oder mit anderen Worten, dass Traubensäure in obiger Concentration (ca. 4 procentiger Lösung) thatsächlich in ihre Componenten zerfällt.

Ostwald strebte dem oben genannten Ziel auf einem anderen Wege zu. Bei seinen klassischen Untersuchungen über die Leitungsfähigkeit der Säuren überzeugte er sich, dass Weinsäure- und Traubensäurelösungen gleiche Leitfähigkeiten und zwar durch alle Verdünnungen hindurch zeigen.

Da sich a priori annehmen lässt, dass die Linksweinsäure in allen Eigenschaften der Rechtsweinsäure gleich ist, so ist die obige Thatsache nur dadurch zu erklären, dass Traubensäure bei den von Ostwald untersuchten Concentrationen in ihre Componenten gespalten wird.

Die von den oben genannten Forschern benutzten Concentrationen sind indess verhältnissmässig sehr gering. Es war im hohen Grade interessant zu studiren, ob auch in den höheren Concentrationen die Spaltung der Traubensäure in ihre Componenten quantitativ vor sich geht. Diese Frage versuchte Raoult[2]) durch kryoskopische Versuche zu erledigen.

Die Bestimmung der Erstarrungspunktdepressionen von Weinsäure- und Traubensäurelösungen ergab, dass von 14.229 g Traubensäure, die in 100 g Wasser gelöst waren, sich 13.192 g in Weinsäure umgewandelt hatten, während nur 1.037 g Traubensäure unzerlegt geblieben sind.[3]) Eine Lösung von der Zusammensetzung 100 g Wasser und 7.627 Traubensäure enthielt 0.227 unzersetzte Traubensäure.

Indess scheinen mir Raoult's Versuche nicht einwurfsfrei zu sein. Es handelt sich nämlich darum, dass eine 12.46 procentige Lösung, mit welcher Raoult experimentirte, nach den Versuchen von Leidie zu schliessen, in der Nähe des Erstarrungspunktes (— 1.807 °) übersättigt war, denn nach Leidie[4]) lösen 100 Theile Wasser bei 0°

---

[1]) Wiedem. Annal. 1891, N. F., Bd. 43.

[2]) Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 1, S. 186.

[3]) Raoult giebt an 13.349 g Weinsäure und 0.88 g Traubensäure. Der Berechnung wurde aber ein falscher Werth für das Traubensäuremolecular-gewicht zu Grunde gelegt, nämlich 188×2 anstatt 150×2.

[4]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1883, S. 269.

8.16 Theile »Traubensäureanhydrid« und 9.23 Traubensäurehydrat. Diesen Zweifel trifft aber die zweite oben erwähnte Lösung nicht.

Es giebt nun schliesslich noch einen vierten Weg zur Lösung der eingangs gestellten Frage. Dies ist der volumchemische. Nachdem Ostwald [1]) gezeigt hatte, dass durch chemische Vorgänge, welche im Inneren homogener Flüssigkeiten vor sich gehen, Volumänderungen hervorgebracht werden, lag es nahe, zu untersuchen, ob beim Mischen von Links- und Rechtsweinsäurelösungen Dichtigkeitsänderungen eintreten.

Die volumchemische Methode ist für den vorliegenden Zweck sehr geeignet, denn sie ermöglicht die Lösung der Aufgabe, wenn auch nur in qualitativem Sinne, ohne Anwendung von Linksweinsäure, welche trotz vieler vorgeschlagenen Isolirungsmethoden, dennoch zu sehr schwer zugänglichen Substanzen gehört. Es benöthigt nämlich nur der Bestimmung der specifischen Volume von Trauben- und Weinsäurelösungen. Sind erstere kleiner als die letzteren, so muss beim Vermischen von Links- und Rechtsweinsäurelösungen Contraction stattfinden; sind die Volume gleich, so findet die Mischung der erwähnten Lösungen ohne Volumänderung statt, sind sie schliesslich grösser, so wird eine Dilatation eintreten. Im Falle eine Volumänderung eingetreten ist, muss geschlossen werden, dass die entsprechende Traubensäurelösung neben Weinsäuremolekülen auch einen Bruchtheil Traubensäuremoleküle enthalten.

Durch obige Ueberlegung geleitet, führte ich einige Dichtebestimmungen von Weinsäure- und Traubensäurelösungen aus, über welche ich nachstehend berichten möchte.

Untersuchungsmaterial.

Die benutzte Weinsäure wurde durch fünfmaliges Umkrystallisiren der reinsten Säure des Handels hergestellt.

Die Traubensäure, die aus der Fabrik von Kahlbaum herstammte, wurde ebenfalls mehreren Krystallisationen unterworfen.

Die Linksweinsäure, mit welcher übrigens nur ein Versuch ausgeführt wurde, stellte ich mir schliesslich nach der bekannten Methode von Pasteur dar.

Untersuchungsmethoden.

Die specifischen Gewichte resp. Volume wurden mittelst zweier, von Lunge[2]) modificirten, Pyknometer ausgeführt. Dieselben liefern,

---

[1]) Pogg. Erg. 8, 154 (1876); Journal für prakt. Chemie [2], 18, 353 (1878).

[2]) Zeitschrift für angew. Chemie 1890, S. 131.

wie die unten zusammengestellten Werthe zeigen, sehr befriedigende Resultate. Leider konnte ein solches Pyknometer für diesen speciellen Zweck nicht allen Anforderungen entsprechen. Um genaue Resultate zu erhalten, muss dafür gesorgt werden, dass die ursprüngliche Temperatur der Lösung einige Grade unterhalb der Versuchstemperatur (15 °) zu liegen kommt, denn nur in diesem Falle findet während der längeren Zeit des Steigens des Thermometerfadens eine vollkommen gleichmässige Vertheilung der Wärme statt. Dieser Umstand verhinderte mich, die Untersuchung der Traubensäurelösungen weiter als etwa bis ca. 14 pCt. zu führen, denn höher concentrirte Lösungen schieden in der Regel beim Abkühlen Krystalle ab. In solchen Fällen wird sich wohl am besten ein Ostwald-Sprengel'sches Pyknometer bewähren, nur muss man dann im Besitz eines gut functionirenden constanten Wasserbades sein und dieses fehlte mir leider.

Die Thermometer der Pyknometer wurden mit einem genauen Normalthermometer verglichen.

Die Herstellung der Weinsäurelösungen geschah entweder durch directes Abwägen der Säure und des Wassers oder durch Titrirungen der fertigen Lösungen mittelst ca. $^1/_5$ n. Natronlauge. Letztere wurde auf Salzsäure gestellt, deren Titer mit schwach geglühter Soda bestimmt wurde. [1]) Die Controlle mittelst Silber wurde selbstverständlich nicht unterlassen.

Als Indicator diente Phenolphtaleïn. Die Titrirungen wurden alle in Platin vorgenommen. Die gefundenen spec. Gewichte der Weinsäure sind etwa um 0.0002 grösser als die von Gerlach[2]) ermittelten. Dieser Umstand nöthigte eben zur doppelten Herstellungsweise der Weinsäurelösungen.

Ueberdies war es wichtig, den Gehalt einiger Weinsäurelösungen titrimetrisch zu ermitteln, da sämmtliche Traubensäurelösungen auf dieselbe Art untersucht wurden.

Kaum nöthig zu erwähnen ist, dass Büretten und Gewichtsatz genau kalibrirt waren.

Die specifischen Gewichte wurden nach der bekannten Formel

$$S_{\frac{15°}{4°}} = \frac{m}{w} - 0.00205\,\frac{m}{w} + 0.0012$$

auf Wasser von 4 ° und luftleeren Raum reducirt.

---

[1]) Lunge, Taschenbuch für Sodaindustrie.

[2]) Gerlach, Sp. Gew. der Salzlösungen. Freiburg 1859.

Resultate.

A. Specifische Gewichte und Volume der Weinsäurelösungen.

No.	Procent. Säure	Procent. Säure Mittel	Specifische Gewichte a	Specifische Gewichte b	Reducirte specifische Gewichte	Specifische Volume
1.	[1]) + 0.573	0.573	1.00264	[2]) 1.00265	1.00184	0.99816
2.	+ 3.307	3.307	1.01525	1.01526	1.01443	0.98578
3.	a) 5.014 b) 5.017	5.015	1.02329	1.02328	1.02244	0.97805
4.	+ 6.562	6.562	1.03059	1.03058	1.02972	0.97114
5.	+ 8.780	8.780	1.04121	1.04117	1.04031	0.96125
6.	a) 10.269 b) 10.262	10.266	1.04859	1.04858	1.04768	0.95449
7.	+ 12.078	12.078	1.05724	1.05722	1.05632	0.94668
8.	+ 13.497	13.497	1.06432	1.06429	1.06337	0.94040
9.	a) 14.828 b) 14.823	14.825	1.07101	1.07100	1.07006	0.93452
10.	+ 15.182	15.182	1.07274	1.07277	1.07182	0.93299

B. Specifische Gewichte und Volume der Traubensäure.

No.	Procent. Säure	Procent. Säure Mittel	Specifische Gewichte a	Specifische Gewichte b	Reducirte specifische Gewichte	Specifische Volume
1.	a) 1.679 b) 1.679	1.679	1.00780	1.00779	1.00698	0.99307
2.	a) 3.901 b) 3.910	3.905	1.01811	1.01810	1.01727	0.98302
3.	a) 10.660 b) 10.672	10.666	1.05057	1.05061	1.04969	0.95266
4.	a) 14.012 b) 14.014 c) 14.028	14.018	1.06719	1.06716	1.06623	0.93788

Die erhaltenen Zahlen wurden zur Construction einer Curve benutzt. In der Originalzeichnung entsprachen 20 mm auf der Abscissen-

---

[1]) Die mit einem + bezeichneten Säuren wurden durch directes Abwägen hergestellt.

[2]) Die specifischen Gewichte wurden immer in zwei verschiedenen Pyknometern ausgeführt.

axe einem Procent Säure und 1 mm auf der Ordinatenaxe 0.00025 des specifischen Gewichtes.

Die Punkte, die den Traubensäuren 1.2 entsprechen, fallen vollkommen mit der Weinsäurecurve zusammen; erst die Punkte, die den 10 procentigen und 14 procentigen Traubensäurelösungen entsprechen, weichen etwas ab.

Zur Bestimmung der Grösse der Abweichung wurden durch graphische Interpolation die specifische Gewichte resp. Volume einer 10.666 procentigen und 14.018 procentigen Weinsäurelösung ermittelt und mit der Dichte resp. Volum der entsprechenden Traubensäurelösungen verglichen.

Procent. Weinsäure oder Traubensäure	Specifisches Gewicht der Weinsäure	Specifisches Gewicht der Traubensäure	Spec. Volum der Weinsäure d_1	Spec. Volum der Traubensäure d_2	$d_1 - d_2$
10.666	1.04950	1.04969	0.95283	0.95266	0.00017
14.018	1.06600	1.06623	0.93809	0.93788	0.00021

Es zeigt sich, dass eine circa 10 procentige und 14 procentige Traubensäurelösung ein kleineres specifisches Volum besitzt, als die entsprechende Weinsäurelösung. Ohne Zweifel wird daher beim Vermischen von 10- resp. 14 procentigen Lösungen von Links- und Rechtsweinsäure eine Contraction und thermische Reaction wahrzunehmen sein. Schwächere Lösungen hingegen werden sich ohne Volumänderung resp. ohne Wärmetönung vermischen.

Die, den letzt erwähnten Schluss bestätigenden volum-chemischen Versuche wurden mit 4 procentigen Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure ausgeführt. Die Lösungen der beiden Säuren wurden durch directes Abwägen hergestellt. Die specifischen Gewichte ergaben sich zu:

4 pCt. Rechtsweinsäurelösung . . . 1.01770
4 » Links- » » . . . 1.01767

sie sind also, wie zu erwarten war, in den Fehlergrenzen des Experimentes gleich. Gleiche Gewichte dieser Lösungen werden zusammengemischt.

Das Abwägen geschah in zwei Erlenmeyer-Kölbchen mit etwas gebogenen Hälsen. Die letzteren waren in der Weise geschliffen, dass einer in den anderen gut hineinpasste und so beide Kölbchen dicht abgeschlossen wurden. Durch Hin- und Herbewegen der Kölbchen wurde der Inhalt derselben d. h. die Weinsäurelösungen gut durcheinander gemischt. Nach dem Mischen wurde dann die Be-

stimmung des specifischen Gewichtes der entstandenen Flüssigkeit vorgenommen. Zwei Versuche ergaben:

1) 1.01769 2) 1.01766.

Das Mittel unterscheidet sich fast gar nicht von dem Mittel der oben angeführten specifischen Gewichte der beiden Weinsäurelösungen und ist mithin zu schliessen, dass keine Volumänderung also auch keine chemische Reaction zwischen 4 pCt. Links- und Rechtsweinsäurelösungen eingetreten war. Zu demselben Resultat gelangt man auf thermo-chemischem Wege, wie dies Berthelot, Jungfleisch und Jahn nachgewiesen haben.

Zürich. Chemisch-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

229. L. Rügheimer und E. Mischel: Zur Kenntniss des Diamidoacetons.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Diamidoaceton ist von dem Einen von uns aus verschiedenen Körpern, wie Dibenzamidodioxytetrol[1]), Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin (Hippurylhippursäure)[2]), Dioxybenzamidopyrrolin (Amidoacetylhippursäureanhydrid)[3]), welche sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat aus Hippursäureester bilden, durch Behandlung mit Säuren erhalten worden. Es ist bis jetzt nur durch das Sulfat und das Platindoppelsalz charakterisirt. Wir haben dasselbe daher einer etwas eingehenderen Untersuchung unterzogen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3328.

[2]) Diese Berichte XXII, 1955. Merkwürdigerweise habe ich das Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin später nicht wieder zu erhalten vermocht, ohne eine Erklärung für diese Thatsache geben zu können. Anstatt seiner erhielt ich, trotzdem der Process der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester ganz in der früher beschriebenen Weise geleitet wurde und auch in der Weiterverarbeitung der Producte eine Aenderung nicht eintrat, Benzoësäure und Dioxybenzamidopyrrolin, in welche Körper übrigens das Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin ausserordentlich leicht zerfällt.

[3]) Diese Berichte XXII, 1957.

In Anbetracht der Leichtzersetzlichkeit der α-Amidoketone [1]) war es von vornherein sehr unwahrscheinlich, dass man den Körper in Substanz würde isoliren können. Wir haben uns daher in dieser Richtung auf wenige Versuche beschränkt.

Man kann sich leicht eine wässrige Lösung durch Lösen des Sulfats in Wasser und Entfernen der Schwefelsäure mit Hülfe der nöthigen Menge verdünnten Barytwassers herstellen. In einer solchen frisch bereiteten Lösung ist jedenfalls die Base, wenn nicht vollständig, so doch zum grossen Theile in unzersetztem Zustand vorhanden, wie wir uns aus der Menge, dem Aussehen und der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes überzeugten, das wir durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss und darauf folgendes Einengen erhalten konnten.

Der wässrigen Lösung durch Ausschütteln die Base zu entziehen, gelang nicht. Eine gleine Menge, auf dem Uhrglas im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, hinterliess eine dunkelbraune, vom Gefäss sich lamellenartig lösende Masse, die aber nicht mehr die die Eigenschaften des Diamidoacetons besass. Ueberlässt man die wässrige Lösung sich selbst, so erleidet das Diamidoaceton eine allmählich fortschreitende Zersetzung, und es scheidet sich in Folge derselben ein dunkelbrauner, basischer Körper ab.

Nach den Untersuchungen von V. Meyer und Braun und Gudemann [2]) liefern α-Amidoketone vor ihrem Uebergang in Aldine eigenthümliche Zwischenproducte. Solche Körper liegen wohl auch hier vor. Wier haben dieselben nicht weiter untersucht.

Was die Salze des Diamidoacetons betrifft, so ist das Sulfat

$$CO(CH_2NH_2)_2 . SO_4H_2$$

und das Platindoppelsalz, $CO(CH_2NH_2)_2(HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$

bereits früher beschrieben.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats, die man durch genaues Ausfällen der Schwefelsäure in einer Sulfatlösung mit Chlorbaryum erhält, hinterlässt beim langsamen Verdunsten das Salz in grossen, glänzenden Krystallen, die aber nach dem Herausnehmen aus der

---

[1]) Von α-Amidoketonen sind in Form von Salzen isolirt: α-Amidoacetophenon, $C_6H_5COCH_2NH_2$ (Braun und V. Meyer, diese Berichte XXI, 19, 1271, 1947; Goedeckemeyer, diese Berichte XXI, 2687), Desylamin, $C_6H_5COCH(NH_2)C_6H_5$ (Braun, diese Berichte XXII, 556; Neumann, diese Berichte XXIII, 996), α-Amidopropiophenon, $C_6H_5COCH(NH_2)CH_3$ (Ch. Schmidt, diese Berichte XXII, 3250), während das Diamidoaceton zur Zeit noch der einzige Vertreter dieser Körperklasse in der Fettreihe ist.

[2]) Braun und V. Meyer, diese Berichte XXI, pg. 1269, 1947; Braun, diese Berichte XXII, pg. 556; Gudemann, diese Berichte XXII, pg. 562.

Mutterlauge bald matt werden. Es krystallisirt mit $1^1/_2$ Molekül Wasser.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $CO<\begin{matrix}CH_2NH_2HCl\\CH_2NH_2HCl\end{matrix} + 1^1/_2 H_2O$
HCl	38.70	38.68	38.77 pCt.

Das Salz verliert bei 105° 1 Molekül Krystallwasser, während sich der Rest nicht ohne tiefer gehende Zersetzung austreiben lässt. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. Jedoch kann man eine alkoholische Lösung durch Versetzen der wässrigen Lösung mit Alkohol herstellen, wobei es nicht ausfällt. In Chloroform und Aceton ist es wenig löslich, nicht in Aether, Benzol und Eisessig.

Das Nitrat, wie das Chlorhydrat mit Hülfe von salpetersaurem Baryum hergestellt, krystallisirt aus Wasser in Nadeln. Es ist wenig löslich in Alkohol und in Aether.

Das Oxalat scheidet sich in gut krystallisirtem Zustand ab, wenn die concentrirte wässrige Lösung der Base mit Oxalsäure versetzt wird. Dasselbe ist in Wasser löslich, dagegen nicht in Alkohol und in Aether.

Das Pikrat krystallisirt alsbald in Form kleiner gelber Nädelchen aus, wenn die concentrirte wässrige Lösung des Sulfats mit einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure versetzt wird. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es braungelb gefärbte glänzende Nadeln. Beim Erhitzen verliert es zunächst seinen Glanz und verkohlt über 200°, während ein gelber Körper sublimirt. Es ist löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol.

Das Golddoppelsalz scheidet sich aus der wässrigen Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure in glänzenden Nadeln, zum Theil auch in etwas grösseren Formen aus.

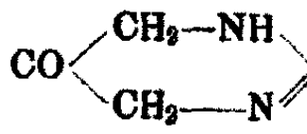
Säurechloride wirken auf das Diamidoaceton in Gegenwart von Alkali im Sinne der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix} + ClCOX = CO\begin{matrix}CH_2-N\\CH_2-N\end{matrix}C-X + HCl + H_2O$$

Es entstehen demnach Körper, die sich von einem aus 4 Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Ring ableiten, in welchem die beiden Stickstoffatome in Metastellung zu einander stehen. Sie treten hierdurch in nahe Beziehung zu einer Körperklasse, welche einen Kohlenstoff-Stickstoffring in der gleichen Atomfolge, aber mit benzolartiger Atombindung besitzt, und welche Pinner[1]) mit dem Na-

[1]) Pinner, diese Berichte XVIII, pg. 759.

men Pyrimidine belegt hat. Sie leiten sich vom einem Tetrahydropyrimidin ab. Der Bequemlichkeit der Benennung wegen sei indess dieser Beziehung im Nachfolgenden in den Namen nicht Ausdruck gegeben.

Das Benzenyldiamidoaceton,  , erhält man leicht, wenn man Diamidoaceton und Benzoylchlorid in molecularen Mengen auf einander wirken lässt. Das schwefelsaure Salz des Diamidoacetons wird in Wasser gelöst, und das Benzoylchlorid nach und nach unter kräftigem Schütteln in die durch verdünnte Natronlauge stets schwach alkalisch gehaltene Lösung eingetragen. Nach vollendeter Reaction wird das abgeschiedene Benzenyldiamidoaceton abfiltrirt und zur Reinigung aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es in Form farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 190 bis 191°.

Analyse:

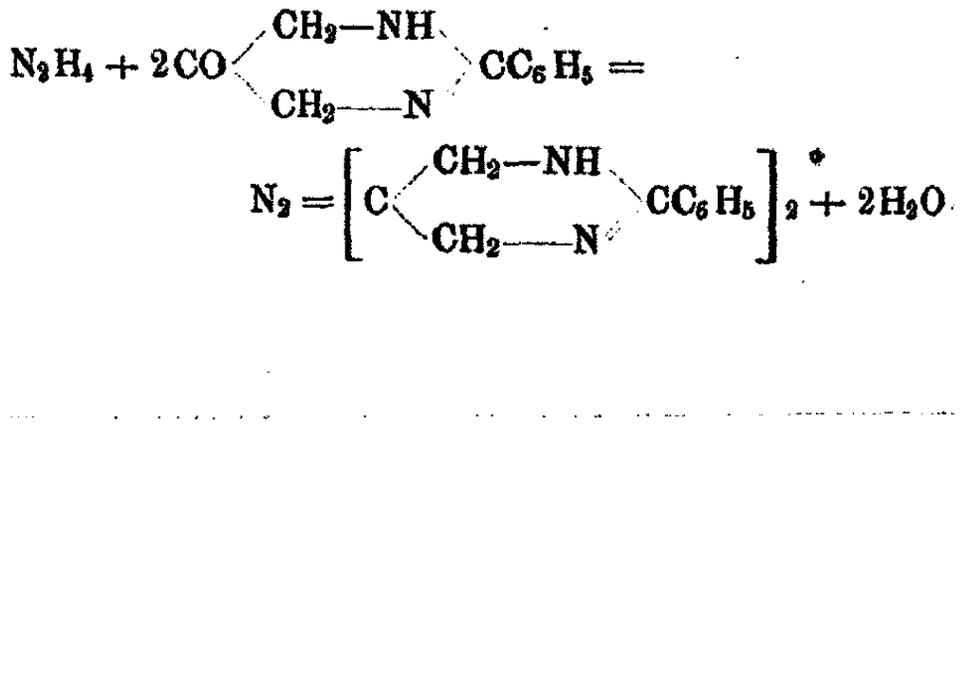
	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$
C	68.73	68.85	—	68.97 pCt.
H	5.82	5.85	—	5.75 »
N	—	—	16.30	16.09 »

Das Benzenyldimidoaceton ist in reinem Zustande in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Es ist nicht löslich in kaltem Wasser und Benzol. Es löst sich nicht in Alkalien. Dagegen nehmen es concentrirte Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure unter Bildung schwach gefärbter Lösungen auf, aus denen es auf Wasserzusatz wieder abgeschieden wird. Es besitzt demnach keine sauren, dagegen schwach basische Eigenschaften. Doppelsalze mit Quecksilberchlorid oder Platinchlorid gelang es uns nicht zu gewinnen.

Das Benzenyldiamidoaceton besitzt reducirende Eigenschaften. Es scheidet aus einer neutralen, noch leichter aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Silbernitrat metallisches Silber ab. Auch reducirt es Fehling'sche Lösung.

Der Sauerstoff ist in dem Körper jedenfalls noch in Form einer Ketogruppe vorhanden, denn es gelingt leicht sowohl mit Hydrazin als Phenylhydrazin Hydrazone zu gewinnen.

Hydrazin wirkt auf das Benzenyldiamidoaceton im Sinne der Gleichung ein:



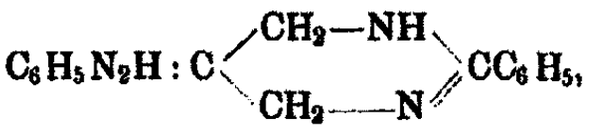
Herr Professor Curtius hatte die Güte, uns das für den Versuch nöthige Hydrazinhydrat zur Verfügung zu stellen.

Wird Benzenyldiamidoaceton mit wenig absoluten Alkohol übergossen und Hydrazinhydrat hinzugefügt, so tritt bald Lösung ein. Nach längerem Stehen scheiden sich centrisch gruppirte Nadeln aus, welche von der Mutterlauge befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Durch die Entfernung des freien Hydrazins nimmt die Löslichkeit in Alkohol beträchtlich ab. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Amylalkohol, wenig in Benzol, nicht in Wasser und in Aether. Concentrirte Mineralsäure, sowie Eisessig lösen ihn unter Gelbfärbung.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{20}N_6$
C	69.64	69.77 pCt.
H	5.98	5.81 »

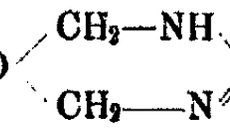
Das Phenylhydrazon,



erhält man durch halbstündiges Erhitzen molecularer Mengen Benzenyldiamidoaceton und Phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Der Körper fällt beim Erkalten aus oder wird durch Zusatz von etwas Wasser zur Abscheidung gebracht und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn so in Form kleiner, gegen Licht und Wärme ziemlich empfindlicher Nadeln vom Schmelzpunkt 173—175°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$
C	72.34	72.73 pCt.
H	6.44	6.07 »

Phenyläthenyldiamidoaceton,  lässt sich wie das Benzenyldiamidoaceton aus schwefelsaurem Diamidoaceton und dem Chlorid der Phenylessigsäure bereiten. Es bildet glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 189.5 — 190.5°. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heissem, etwas löslich in heissem Wasser und heissem Benzol, nicht löslich in Aether. Wie die entsprechende Benzenylverbindung ist es in Alkalien unlöslich, dagegen löslich in concentrirten Säuren, fällt aber auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen wieder aus.

Das Phenyläthenyldiamidoaceton reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, Fehling'sche Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{18}N_2O$
C	70.16	70.21 pCt.
H	6.45	6.38 »

Auch das Chlorid der Zimmtsäure liefert mit Diamidoaceton einen entsprechenden Körper. Jedoch gelang es uns nicht, ihn im Zustande vollständiger Reinheit darzustellen.

Durch Zusammenbringen von schwefelsaurem Diamidoaceton mit Kaliumisocyanat in wässriger Lösung erhält man den Harnstoff

$$CO\begin{<}CH_2NHCONH_2\\CH_2NHCONH_2\end{>}.$$

Aber dieser Körper ist so unbeständig, dass wir ihn nicht isoliren konnten. Er spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab und geht in das Biuret über:

$$CO\begin{<}CH_2NHCONH_2\\CH_2NHCONH_2\end{>} = CO\begin{<}CH_2NHCO\\CH_2NHCO\end{>}NH + NH_3.$$

Höchst concentrirte Lösungen von 1 Mol. Diamidoacetonsulfat und 2 Mol. Kaliumisocyanat wurden gemischt. Es trat sofort eine Abscheidung von Krystallen (Diamidoacetonisocyanat(?)) ein. Diese Krystalle lösten sich wieder auf und nach Verlauf von einigen Tagen schied sich aus der Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur stehen geblieben war, eine anscheinend amorphe Masse aus. Dieselbe wurde, nachdem eine weitere Ausscheidung nicht mehr bemerkbar, abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Dabei war deutlich fortwährende Ammoniakentwicklung bemerkbar, und nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser ergab die Analyse Zahlen, welche den für das Biuret berechneten bereits sehr nahe kommen.

	Gefunden	Ber. für $CO\begin{<}CH_2NHCONH_2\\CH_2NHCONH_2\end{>}$	Ber. für $CO\begin{<}CH_2NHCO\\CH_2NHCO\end{>}NH$
C	37.34	34.47	38.22 pCt.
H	5.06	5.75	4.46 »

Das Acetonylbiuret — der Rest $CO\begin{<}CH_2-\\CH_2-\end{>}$ sei Acetonylen benannt — scheidet sich aus heissem Wasser in kleinkrystallinischer Form ab. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, nicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es schmilzt unter vorherigem Braunwerden bei

etwa 224° und zersetzt sich wenig höher erhitzt unter Gasentwicklung. Seine wässrige Lösung zeigte, wie diejenige des Biurets, auf Zusatz einer kalischen Kupferlösung Rothfärbung. Auf ammoniakalische Silberlösung wirkte sie reducirend unter vorübergehender Bildung eines Silbersalzes.

Chlorkohlensäureester wirkt auf Diamidoaceton unter Bildung eines aus heissem Alkohol in weissen, glänzenden Krystallschuppen ausfallenden Körpers, in dem vermuthlich der Harnstoff



vorliegt.

Kiel, im Februar 1892.

---

230. L. Rügheimer: Nachträgliches über den bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester entstehenden Körper von der Formel $C_{36}H_{28}N_4O_6$.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor etwa 2½ Jahren[1]) berichtete ich über einen Körper von der Formel $C_{36}H_{28}N_4O_6$, der wahrscheinlich als vierfach hydrirtes Dianhydrotetrabenzamidotetraoxyoktol aufzufassen ist. Derselbe konnte wegen der ausserordentlich schwierigen Beschaffbarkeit des Materials nur wenig eingehend studirt werden, und auch jetzt kann ich dem bereits Mitgetheilten aus demselben Grunde nur Weniges hinzufügen. Aber ich glaube trotzdem die nachstehenden Beobachtungen nicht zurückhalten zu sollen, weil ich schon seit längerer Zeit die Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester zurückgestellt habe, also voraussichtlich so bald nicht in die Lage kommen werde, dieselben zu ergänzen.

Auf Grund der Zusammensetzung der Salze und deren Verhalten zog ich früher den Schluss, dass der fragliche Körper zwei phenolartig gebundene Hydroxylgruppen besitzen müsse. Diese Annahme gelang mir durch die Darstellung des Diacetesters zu stützen.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1961.

Der Körper wurde mit Essigsäureanhydrid in grossem Ueberschuss am Rückflusskühler erhitzt. Er geht nach und nach in Lösung. Das Kochen wurde sodann noch einige Stunden fortgesetzt. Nach dem Erkalten krystallisirt bei längerem Stehen ein Theil des entstehenden Esters in Form kleiner Nadeln aus. Man filtrirt dieselben ab und kann durch Abdestilliren eines Theils des Essigsäureanhydrids noch eine weitere Menge des Körpers gewinnen. Für die Analyse wurde der zuerst ausgefallene Antheil durch Krystallisation aus absolutem Alkohol gereinigt.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{28}(CH_3CO)_2N_4O_6$
C	92.02	68.93 pCt.
H	4.99	4.60 »

Die Diacetverbindung ist in absolutem Alkohol selbst in der Hitze sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in Form kleiner, feiner Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr bräunt sie sich über 195° und schmilzt bei 201—202°.

Während der ursprüngliche Körper eine intensiv gelbe Farbe besitzt und diese sich auch auf die Salze überträgt, ist der Acetester so gut wie farblos.

Dass in diesem letzteren die Acetylgruppen dieselben Wasserstoffatome vertreten, welche in den Salzen durch Metall substituirt sind, geht zweifellos aus seinem Verhalten gegen Basen hervor. Entsprechend der ziemlich stark aciden Natur des ursprünglichen Körpers ist der Ester ziemlich leicht verseifbar. Uebergiesst man ihn mit verdünnter Natronlauge, so erscheint er nach kurzer Zeit oberflächlich gelb gefärbt; auch die Lösung hat einen Stich ins Gelbliche erhalten und lässt auf Zusatz von Salzsäure einen gelben Niederschlag fallen, ein Zeichen, dass sich bereits ein ansehnlicher Theil des sich durch seine gelbe Farbe auszeichnenden ursprünglichen Körpers zurückgebildet hat. Gegen verdünntes Ammoniak ist der Ester etwas beständiger. Aber auch in diesem Falle bemerkt man nach mehrtägigem Stehen, dass die Flüssigkeit eine schwach gelbe Färbung angenommen hat. Noch beständiger ist er gegen eine Lösung von kohlensaurem Natron. Selbst nach mehrtägigem Zusammenstehen damit konnte nicht beobachtet werden, dass etwas in Lösung gegangen war. Erwärmt man aber, so tritt auch hier Verseifung ein.

Auch einen Versuch habe ich gemacht, die vier Wasserstoffatome herauszunehmen, welche das Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoktol nach der früher entwickelten Ansicht über die Constitution des Körpers $C_{36}H_{28}N_4O_6$ aufgenommen hat, indem ich mich dabei im Wesentlichen an die Methoden anlehnte, welche Baeyer für die hydrirten

Benzolabkömmlinge ausgebildet hat. Leider konnte ich denselben wegen Mangels an Material nicht vollständig durchführen.

Ich behandelte den fraglichen Körper mit Brom. Es erwies sich am besten, dabei in folgender Weise zu verfahren:

Der Körper wird in Schwefelkohlenstoff suspendirt und sodann Brom im Ueberschuss eingetragen. Er geht allmählich in Lösung und andererseits setzt sich mit der Zeit ein Niederschlag in deutlich krystallisirter Form ab. Dabei macht sich Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar.

Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird der Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom möglichst vollständig bei gewöhnlicher oder doch wenig höherer Temperatur mit Hülfe eines Kohlensäurestromes verjagt, der Rückstand mit wenig Eisessig übergossen und einige Zeit damit auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich nach Entfernung der dunklen Eisessiglösung durch Krystallisation aus siedendem Eisessig gereinigt. Der entstandene Körper enthält zwei Bromatome.

	Gefunden	Berechnet für $C_{36}H_{24}Br_2N_4O_6$	Berechnet für $C_{36}H_{26}Br_2N_4O_6$
C	55.93	56.25	56.10 pCt
H	3.32	3.13	3.38 »

Durch die Analyse lässt sich bei dem hohen Moleculargewicht des Körpers keine sichere Entscheidung darüber treffen, ob demselben die Formel $C_{36}H_{24}Br_2N_4O_6$ oder $C_{36}H_{26}Br_2N_4O_6$ zukommt. Im ersten Falle würden zwei Wasserstoffatome herausgenommen und zwei durch Brom substituirt, im zweiten Falle nur zwei Wasserstoffatome durch Brom substituirt sein.

Das Dibromid fällt aus heissem Eisessig in mehr oder minder verbreiterten Nadeln oder blättrigen Krystallen, die nach dem Abfiltriren eine stark glänzende blättrige Masse von schön gelber Farbe bilden. Beim Erhitzen im Capillarrohr verfärbt es sich bei höherer Temperatur, wird um 220° stärker missfarbig, dann immer dunkler und schmilzt schliesslich bei etwa 240—241° zu einer schwarzen Flüssigkeit, die wenig später lebhaft aufschäumt, offenbar in Folge einer Bromwasserstoffentwicklung. Es ist selbst in heissem Eisessig sehr schwer löslich.

Kommt dem Dibromid die Formel $C_{36}H_{24}Br_2N_4O_6$ zu, so durfte man hoffen durch Entbromung zu dem gesuchten vier Wasserstoffatome ärmeren Körper zu gelangen. Die Entbromung geht bei Anwendung von Zinkstaub und Eisessig ausserordentlich leicht vor sich. Man fügt zu dem Behufe zur heissen Eisessiglösung des Dibromids Zinkstaub im Ueberschuss und erwärmt unter stetem Umschütteln 5—7 Minuten auf dem

Wasserbade. Die vom Zinkstaub heiss filtrirte Lösung lässt beim Erkalten zunächst essigsaures Zink auskrystallisiren. Bald setzen sich aber auch grünlichgelb gefärbte, aus kleinen Nadeln bestehende Krystallwarzen ab. Die Ausscheidung wurde durch längeres Behandeln mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade von den Zinksalzen befreit. Sie besteht dann aus zwei Antheilen, einem gelb gefärbten und einem farblosen, die man am besten mit Hülfe von Amylalkohol trennt. Löst man in heissem Amylalkohol, so fallen nach dem Erkalten zunächst gelb gefärbte Krystalle aus und filtrirt man dann nach genügend langem Stehen, so erhält man aus der Mutterlauge eine so gut wie farblose Krystallisation. Verfährt man mit dieser nochmals in derselben Weise unter Zuhülfenahme gewöhnlichen Alkohols, so erhält man den farblosen Körper rein.

Was zunächst den gelb gefärbten Antheil betrifft, so habe ich mich durch eine Analyse desselben nach seiner vollständigen Reinigung durch Krystallisation aus Eisessig überzeugt, dass er im Wesentlichen aus dem Ausgangsproduct, dem als vielfach hydrirten Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoktol angesprochenen Körper besteht.

Was den farblosen Körper betrifft, so krystallisirte er aus Alkohol in kleinen, aus farblosen Nädelchen bestehenden Krystallwarzen. Er schmilzt bei 183—184°. In seinem Verhalten ist er dem Dioxybenzamidopyrrolin[1]), jenem aus Dibenzamidodioxytetrol durch die Einwirkung von Säuren und, wie ich hier hinzufügen will, auch durch Basen unter Sprengung des Tetrolringes so leicht entstehenden Zersetzungsproduct sehr ähnlich. Er löst sich leicht in kohlensaurem Natron und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr grün gefärbt. Der Körper kann nicht wohl direct bei der Reduction des Dibromids entstanden sein, denn er ist in Eisessig so ausserordentlich leicht löslich, dass er sich nicht aus den grossen Mengen dieses Lösungsmittels, wie sie bei der Reduction angewandt wurden, hätte abscheiden können, sondern ist jedenfalls als das Umwandlungsproduct eines anderen bei der Reduction entstehenden Körpers zu betrachten.

Sollte sich in der That hierbei Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoktol gebildet haben, aber der tertiäre Ring in diesem Körper ebenso leicht oder noch leichter sprengbar sein als der Tetrolring im Dibenzamidodioxytetrol und in Folge einer solchen Sprengung bei der Weiterverarbeitung der Reductionsproducte sich der bei 183—184° schmelzende Körper gebildet haben? Würde die Zersetzung des Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoktols in ähnlicher Weise erfolgen,

[1]) Diese Berichte XXII, 114.

wie diejenige des Dibenzamidodioxytetrols unter dem Einfluss von Säuren, so wäre auch die Bildung eines dem Dioxybenzamidopyrolin in seinem Verhalten ähnlichen Körpers verständlich. Leider war es mir nicht möglich, mir die für die Analyse nöthige Menge reiner Substanz zu verschaffen, um diese Annahmen auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Kiel, im April 1892.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIV, No. 12, S. 1985 ist das viermal in der Tabelle wiederkehrende »NH_2« als »NO_2« zu lesen. In der 9. Zeile befindliche »Schmp. 115°« aus der zweiten Spalte zu streichen und statt dessen in die erste Spalte »Schmp. 126°« zu setzen. Am Ende ist das Wort »Graz« zu streichen und in der Fussnote statt »*o*-Nitrochinolinjodmethylat« »*a*-Nitrochinolinjodmethylat«, statt »*a*-Bromchinolin« »*a*-Bromchinolinjodmethylat« zu setzen.

Jahrg. XXIV, No. 19, S. 4065, Z. 7 v. o. lies: »$C_6H_5CH:CH.CH.OH.CO_2H$« statt »$C_6H_5CH_2.CH:CH.OH.CO_2H$«.

» » » » » 4121, Z. 5 v. u. lies:

» «

statt »

«.

» » » » » 4128, Z. 10 v. u. lies: »$C_{22}H_{40}O_2Br_4$« statt »$C_{22}H_{40}C_2Br_4$«.

» » » » » 4129, Tabelle, fünfte Horizontale v. o. lies: »Erukasäuredichlorid« statt »Erukasäurodibromid«.

» » » » » 4131, Z. 4 v. o. lies: »Natriumnitrit« statt »Natriumacetat«.

Jahrg. XXV, No. 7, S. 1408, Z. 2 v. u. lies: »1 . 4 . 2« statt »1 . 4 . 2 oder 3«.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Mai 1892, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 9. Mai 1892.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Die Gesellschaft hat sich in dem gewohnten Sitzungssaale versammelt, welcher der Bedeutung des Tages entsprechend mit Trauerzeichen und der von grünen Pflanzen umgebenen Büste August Wilhelm von Hofmann's geschmückt ist.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit folgender Ansprache:

»Meine Herren! Der schwerste Verlust, welchen wir erleiden konnten, hat uns getroffen.

AUGUST WILHELM VON HOFMANN,

der Stifter der Deutschen chemischen Gesellschaft, das geistige Oberhaupt derselben während der ganzen Zeit ihres Bestehens, ist aus dem Leben geschieden. Vor wenigen Stunden erst sind wir von dem frischen Grabe zurückgekehrt und blicken heute mit tiefster Trauer auf die Stelle, wo der Verewigte seit 24 Jahren so oft seines Amtes als Präsident gewaltet hat. Noch steht sein Bild lebhaft vor unsern Augen, aber schon jetzt müssen wir uns mit dem Gedanken vertraut machen, dass die altgewohnte Stimme, welche bis dahin die Verhandlungen mit unvergleichlichem Geschick und stets frischer Anregung zu leiten verstand, für immer verstummt ist.

Wir stehen jetzt allein und haben uns fortan allein weiter zu helfen.

Der Schlag ist überraschend gekommen. Obwohl in dem Alter von 74 Jahren stehend, erfreute sich der Verstorbene, wie wir alle wissen, einer vortrefflichen

Gesundheit sowie einer bewunderungswürdigen Geistesfrische, und Niemand, auch er selbst nicht, dachte an ein so nahe bevorstehendes Ende. Erst vor wenigen Tagen war er von einer Erholungsreise zurückgekehrt und hatte in gewohnter Weise seine Vorlesungen begonnen. Am Abend des 5. Mai, nachdem er aus einer Facultätssitzung nach Hause gekommen war, befiel ihn ein Unwohlsein, welches sich rasch steigerte und schon nach Verlauf einer halben Stunde durch Lungenlähmung zum Tode führte. Noch bei völliger Besinnung nahm unser Meister von den Seinen Abschied und schloss wenige Minuten später für immer die Augen. Nicht müde und nach schmerzlicher Krankheit, wie es in solchem Alter oft der Fall ist, sondern noch in voller Kraft, mitten aus seiner Thätigkeit, wurde er abgerufen, und so blieb ihm auch in diesem schönen Tode das Glück treu, welches seinen Lebensweg von der Jugend bis zum Alter begleitet hat.

Mit schmerzlicher Wehmuth haben wir heute an dem Sarge gestanden, welcher August Wilhelm von Hofmann's sterbliche Hülle aufgenommen hat. Wir wissen, was wir verloren haben; nicht blos den hochbegabten, ruhmvollen Forscher, sondern auch einen der edelsten Menschen, der uns Allen ein treuer, wohlwollender Freund gewesen ist. Seine Liebenswürdigkeit, seine noch im Alter jugendlich frohe Natur wird Jedem in Erinnerung bleiben, der mit ihm in Berührung gekommen ist.

Was August Wilhelm von Hofmann als Forscher und Lehrer leistete, kennt die ganze chemische Welt. Mit unvergleichlicher Arbeitskraft und Arbeitslust hat er während eines Zeitraumes von über fünfzig Jahren im Dienste der Wissenschaft gestanden und sie nach den verschiedensten Richtungen mächtig gefördert. Es kann mir heute nicht in den Sinn kommen, auch nur in der kürzesten Form einen Ueberblick über die gewaltigen Leistungen des Verstorbenen zu geben; Aufgabe des künftigen Biographen ist es, ein Bild derselben zu entwerfen. Aber eine Seite seiner Thätigkeit muss ich kurz streifen. Wir sind alle Zeugen, welche Aufopferung und wieviel Sorgfalt er stets der Deutschen chemischen Gesellschaft zugewandt hat. Von der ersten Zeit ihrer Gründung an, während nahezu eines Vierteljahrhunderts hat er dieselbe mit sicherer Hand geleitet, und der beispiellose Er-

folg, den sie errang, ist zum bei weitem grössten Theile seiner Umsicht und seinem Eifer zu verdanken. Wir haben jetzt das Vermächtniss übernommen, aber damit auch die ernste Pflicht, dasselbe mit allen Kräften zu ehren und hoch zu halten.

Wie der Verstorbene in zahlreichen Erinnerungsblättern mit Hingebung und warmem Herzen vorangegangenen Freunden bleibende Denkmale gesetzt hat, so wollen auch wir es mit ihm halten. Dass wir der Nachwelt eine getreue Schilderung des Lebens von August Wilhelm von Hofmann überliefern werden, ist selbstverständlich. Aber das allein dürfte nicht genügen: schon hat der Vorstand den Beschluss gefasst, den Verstorbenen auch durch Erinnerungszeichen anderer Art zu ehren. Das fünfundzwanzigjährige Jubiläum der Gesellschaft, welches im kommenden Herbste gefeiert werden sollte und an dessen Ausgestaltung der Verewigte sich mit Lust und Liebe betheiligt hatte, wird nunmehr zu einer Gedenkfeier für den heimgegangenen Präsidenten werden.

August Wilhelm von Hofmann ist von uns geschieden, aber in unsern Herzen und in dem schönsten Denkmale, das er sich selbst errichtet hat, in der Deutschen chemischen Gesellschaft, wird er für immer weiter leben.«

Der Vorsitzende erklärt, unter dem Eindruck dieses Verlustes in die Geschäfte des Abends einzutreten, sei nicht möglich; er handle im Sinne der Gesellschaft, indem er die Sitzung schliesse.

Mittheilungen.

231. A. W. von Hofmann und S. Gabriel: Ueber das Product der Einwirkung des Jods auf Thiobenzamid.

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

(Eingegangen am 6. Mai.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine[1]) von uns eine sehr schön krystallisirende Verbindung beschrieben, welche aus dem Thiobenzamid durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung nach folgender Gleichung hervorgeht:

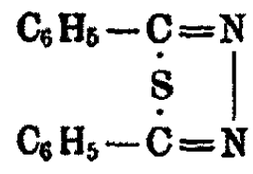
$$2\,C_6H_5CSNH_2 + J_4 = S + 4\,HJ + C_{14}H_{10}N_2S.$$

Eine ganz analoge Beobachtung ist einige Zeit später von Wanstrat[2]) an dem Thiocuminamid sowie an dem Amidothiobenzamid, ferner von Bernthsen[3]) an dem Thiamid der Phenylessigsäure gemacht worden, denn auch diese Forscher gewannen Verbindungen, welche aus 2 Molekülen Thiamid unter Austritt von einem Atom Schwefel und vier Atomen Wasserstoff entstanden waren.

Es handelt sich also offenbar um eine allgemeine Reaction, zum mindesten der aromatischen Thiamide.

Um so wünschenswerther erschien es demnach, die Constitution der erhaltenen Producte zu ermitteln, über welche in der erstgenannten Abhandlung vorbehaltlich weiterer Untersuchungen nur eine Ansicht ausgesprochen worden ist.

Nach dieser Auffassung könnte die Anordnung der Atome in dem aus Thiobenzamid gewonnenen Körper $C_{14}H_{10}N_2S$ durch folgendes Schema



wiedergegeben werden, welches denn auch in den späteren Arbeiten benutzt worden und in Beilstein's Handbuch[4]) übergegangen ist.

Wir haben die Versuche zur Aufklärung der Constitution des Körpers $C_{14}H_{10}N_2S$ wieder aufgenommen und sind zu folgenden Ergebnissen gelangt.

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte II, 645.
[2]) Wanstrat, ebend. VI, 332.
[3]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 310.
[4]) Beilstein, Hdbch. d. org. Chemie. 2. Aufl., II. Bd. 829.

Zunächst unternahmen wir, die oben angedeutete Constitutionsformel des Schwefelkörpers zu erweisen, indem wir es versuchten, denselben auf anderem Wege aus Verbindungen von bekannter Constitution herzustellen.

Zu dem Ende erhitzten wir Benzalazin, $\begin{matrix}C_6H_5.CH:N\\ C_6H_5.CH:N\end{matrix}$, welches man nach Curtius und Jay[1]) mit der grössten Leichtigkeit aus Benzaldehyd und Hydrazin erhält, mit Schwefel und zwar in der Hoffnung, die Wasserstoffatome der beiden Methenylgruppen durch ein Atom Schwefel zu ersetzen: führte dieser Versuch zu der gewünschten Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S$, so war die oben angenommene Constitution erwiesen.

In der That entwich beim Erwärmen von 3 Theilen Benzalazin mit 1 Theil Schwefel auf 200° reichlich Schwefelwasserstoff, bei etwa 240° wurde die Gasentwickelung recht lebhaft; als nun nach $1^1/_2$-stündigem Erhitzen bis auf 230° das Product mit Dampf behandelt wurde, ging reichlich Benzonitril in die Vorlage über; in dem bräunlichen, nicht flüchtigen Antheil war aber die gesuchte Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S$ nicht aufzufinden. Man darf also annehmen, dass die Reaction grösstentheils gemäss der Gleichung

$$\begin{matrix}C_6H_5CH:N\\ C_6H_5CH:N\end{matrix} + S = H_2S + 2\,C_6H_5.CN$$

verlaufen ist.

Bei einem zweiten Versuch gingen wir gleichfalls von einer Verbindung aus, welche zwei direct mit einander verknüpfte Stickstoffatome enthält, und zwar wählten wir die einfachste derartige Verbindung, das Hydrazin. Letzteres vereinigt sich bekanntlich mit Aldehyden unter Wasseraustritt zu Azinen; da nun Säureanhydride zuweilen auch die Reactionen der Aldehyde zeigen, so brachten wir Thiobenzoësäureanhydrid, $C_6H_5CO.S.CO.C_6H_5$[2]) mit Hydrazin in alkoholischer Lösung zusammen in der Hoffnung, eine Reaction im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix}C_6H_5.CO\\ S\\ C_6H_5.CO\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix}C_6H_5.C:N\\ S\\ C_6H_5.C:N\end{matrix}$$

eintreten zu sehen. Allein ohne Erfolg: die Mischung zeigte bald den Geruch des Schwefelwasserstoffs, und der so leicht krystallisirende,

---

[1]) Curtius und Jay, Journ. f. pr. Chem. 39, 27.

[2]) Engelhard, Latschinow und Malyscheff, Zeitschrift für Chemie 1868, 357.

bequem zu charakterisirende Körper $C_{14}H_{10}N_2S$ war in der Flüssigkeit nicht nachzuweisen.

Nach dem Misslingen dieser synthetischen Versuche kehrten wir zu dem bereits früher betretenen Wege zurück, die Constitution der fraglichen Verbindung durch das Studium ihrer Zersetzungsproducte zu erschliessen.

Die ausserordentliche Beständigkeit des Schwefelkörpers $C_{14}H_{10}N_2S$ ist bereits früher[1]) hervorgehoben worden, welcher erwähnt, dass die Verbindung, ohne zersetzt zu werden, mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, ja mit mässig concentrirter Salpetersäure längere Zeit bis auf 150° erhitzt werden kann.

Da ihre Widerstandsfähigkeit offenbar durch ihre Unlöslichkeit in den genannten Agentien begünstigt wird, so haben wir die Einwirkung der Mineralsäure zu erleichtern versucht durch Zusatz einer Substanz, welche den Schwefelkörper leicht löst. Wir erhitzten nämlich 1.2 g des Schwefelkörpers mit 8 ccm rauchender Salzsäure und 2 ccm Eisessig 3 Stunden lang auf 180—190°; nach dem Erkalten enthielt nun das Rohr einen Brei feiner Krystalle, welche dem Schmelzpunkt (90°) zufolge aus unveränderter Substanz bestanden, während in dem flüssigen Antheil Spuren von Salmiak nachzuweisen waren.

Eine völlige Umsetzung war erst erzielt, als man das Rohr 7 Stunden lang auf etwa 230° erhitzt hatte; nunmehr bestand der Rohrinhalt aus einem Brei flacher, farbloser Nadeln von Benzoësäure; hier und da waren Kügelchen erstarrten Schwefels eingebettet und in der sauren Flüssigkeit war reichlich Salmiak enthalten. Eine Verkohlung oder Schwärzung war nicht eingetreten, der Zerfall der Substanz also offenbar glatt nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_{14}H_{10}N_2S + 4H_2O = 2C_6H_5.CO_2H + 2NH_3 + S.$$

Ertheilt man dem Schwefelkörper die oben angegebene Constitution, so sollte man eher die folgende Zersetzung

$$\begin{matrix} C_6H_5-C:N \\ \quad\quad S \\ C_6H_5-C:N \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} C_6H_5CO_2H \\ C_6H_5CO_2H \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S + \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

erwarten; allein keine Spur von Schwefelwasserstoff machte sich bemerkbar, und auch Hydrazin liess sich nicht nachweisen.

Ebenso wenig wie die eben geschilderte Spaltung des Körpers durch Salzsäure erklärt sich aus der angegebenen Constitutionsformel die Umbildung, welche er unter dem Einflusse von Zink und Salzsäure erfährt.

---

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

Bereits früher ist nämlich beobachtet worden, dass der Schwefelkörper durch die genannten Agentien nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}N_2S + H_6 = H_2S + C_{14}H_{14}N_2$$

reducirt wird, indem neben Schwefelwasserstoff eine einsäurige Basis entsteht. Man sollte aber unter Zugrundelegung der mehrfach angeführten Constitutionsformel eher eine der folgenden Reactionen erwarten:

I. $$\begin{matrix} C_6H_5 . C = N \\ \quad\quad S \quad\quad | \\ C_6H_5 . C = N \end{matrix} + H_8 - H_2S = \underset{\text{(Dibenzylhydrazin)}}{\begin{matrix} C_6H_5CH_2NH \\ C_6H_5CH_2NH \end{matrix}} = C_{14}H_{16}N_2$$

II. $$\begin{matrix} C_6H_5 . C = N \\ \quad\quad S \quad\quad | \\ C_6H_5 . C = N \end{matrix} + H_{10} - H_2S = 2\,C_6H_5CH_2NH_2 \text{ (Benzylamin).}$$

Demgegenüber hat der Eine von uns bereits constatirt, dass die Reduction mit Zink und Salzsäure selbst bei längerer Andauer nicht bis zum Benzylamin [1]) führt, also eine Reaction im Sinne der Gleichung II nicht statthat. Wohl aber hielten wir es für nicht ausgeschlossen, dass gemäss der Gleichung I Dibenzylhydrazin entstehen könnte; letzteres bildet nämlich nach Curtius und Jay (l. c.) ein Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2.HCl$, welches sich von dem bei der Reduction erhaltenen Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2.HCl$, nur um zwei Wasserstoffatome unterscheidet. Allerdings stimmen die damals ausgeführten Analysen, welche nicht veröffentlicht worden sind und daher nachträglich hier eingeschaltet werden mögen:

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2.HCl$		Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2.HCl$	
C	68.15	67.99	—	67.60	Cpt.
H	6.09	6.31	—	6.84	»
Cl	14.41	—	14.74	14.29	»

sehr gut auf die wasserstoffärmere, damals adoptirte Formel; trotzdem haben wir der grösseren Sicherheit halber die Reduction noch einmal wiederholt.

Bei dieser Wiederholung ist das seiner Zeit nur sehr kurz skizzirte Reductionsverfahren in einigen Punkten abgeändert worden, so dass es sich empfiehlt, den Verlauf der Operation mit wenigen Worten zu schildern.

---

[1]) Eine Reduction bis zum Benzylamin lässt sich aber, wie wir gefunden haben, mit Leichtigkeit herbeiführen, wenn man eine alkoholische Lösung des Schwefelkörpers mit metallischem Natrium versetzt.

Man löst 8 g der Schwefelverbindung $C_{14}H_{10}N_2S$ in 200 ccm 96procentigen Alkohols, fügt 60 ccm. Salzsäure (d = 1.13) hinzu, und wirft in das erkaltete, zu einem Krystallbrei erstarrte Gemisch ohne weitere Kühlung Zinkstreifen, welche den ganzen Brei durchsetzen. Nach 24stündigem Stehen ist unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwickelung eine klare Lösung entstanden, welche man vom Zink abgiesst und durch Kochen vom Alkohol befreit. Nach dem Verjagen des Alkohols scheiden sich Oeltropfen aus, welche ein Zinkdoppelsalz der neuen Base darstellen, nach längerem Stehen krystallinisch erstarren und alsdann aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt werden können. Man bringt aber die öligen Abscheidungen durch Zusatz von Wasser und etwas Salzsäure unter Erwärmen wieder in Lösung, übersättigt das Ganze mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des Zinkoxydes und schüttelt nun das von Oeltröpfchen durchsetzte Gemisch mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird event. filtrirt und dann verdunstet, wobei etwa 5 g einer dickflüssigen Base (a) hinterbleiben. Zur Reinigung löst man die letztere in etwa 15 bis 20 ccm 15procentiger Salzsäure unter Erwärmen auf und lässt die Flüssigkeit erkalten. Dabei scheidet sich ein Chlorhydrat in schön ausgebildeten, farblosen, glasglänzenden Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 222—225° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2 . HCl$		Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 . HCl$
C	68.15	68.50	67.60 pCt.
H	6.09	6.27	6.84 »
Cl	14.41	14.77	14.29 »

Hierdurch hat sich die bereits früher aufgestellte Formel der Base $C_{14}H_{14}N_2$ durchaus bestätigt, und es liegt nicht etwa salzsaures Dibenzylhydrazin[1]) $C_{14}H_{16}N_2 . HCl$. vor, welches übrigens bereits bei 140°, d. h. etwa 80° niedriger als die oben analysirte Substanz, schmilzt.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrates $C_{14}H_{14}N_2 . HCl$ mit Ammoniak, so fällt die Base als zähes Oel aus, welches erst nach mehrtägigem Stehen erstarrt, während die überstehende Flüssigkeit sich mit irisirenden Blättchen erfüllt[2]). Ist man einmal im Besitz der erstarrten Substanz, so kann man mit ihrer Hülfe die oben erwähnte Rohbase (a) zum Erstarren bringen und alsdann durch Umkrystallisiren aus warmem Aether direct reinigen. Die so gereinigte Base schiesst in Blättchen an und schmilzt bei 77—78°, während früher der Schmelzpunkt zu 71° angegeben worden ist.

---

[1]) Curtius und Jay, loc. cit.

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

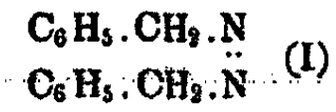
Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden
C	80.00	79.78 pCt.
H	6.67	6.89 »

Welche Constitution kommt nun der Base $C_{14}H_{14}N_2$ zu?

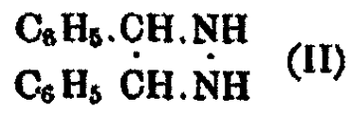
Die Beantwortung dieser Frage war wichtig, weil man hoffen durfte, nach gewonnener Einsicht in den Bau der Base auch die Constitution des Schwefelkörpers $C_{14}H_{10}N_2S$ zu erschliessen.

In der eingangs citirten Abhandlung wird der Base vorläufig die Constitution



(I)

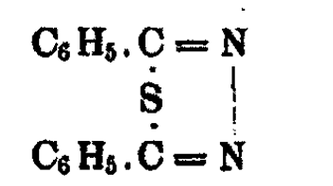
zugeschrieben, während Beilstein[1]) sie unter der mit einem Fragezeichen versehenen Formel



(II)

aufführt.

Beide Formeln sind aber nicht sehr wahrscheinlich, sobald man dem Schwefelkörper die mehrfach aufgeführte Constitution



zuschreibt: weshalb sollte die einfache Bindung zwischen den Stickstoffatomen des Schwefelkörpers unter reducirenden Einflüssen zu einer Doppelbindung werden (Formel I), und weshalb sollten die zwei lediglich durch ein Schwefelatom verankerten Kohlenstoffatome des Schwefelkörpers directe Bindung mit einander eingehen (Formel II), wenn der Schwefel herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt wird?

Aber nicht blos die Ueberlegung führt dazu, die beiden Formeln zu verwerfen, sondern auch das Experiment hat gegen sie entschieden.

Erhitzt man nämlich die Base (oder ihr Chlorhydrat) mit 10 Theilen rauchender Salzsäure 4 Stunden lang auf etwa 230°, so enthält das Rohr ausser einem zähen Oel eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Erkalten mit Krystallen von Benzoësäure erfüllt, während viel Salmiak mit Spuren von salzsaurem Benzylamin in der Lösung bleibt. Bei einem zweiten Versuch wurde das Rohr 3 Stunden nur auf 180° erhitzt; aus dem Rohrinhalt, welcher neben

[1]) Beilstein, loc. cit.

einer klaren Lösung ein zähes Harz enthielt, liess sich durch Wasserdampf Benzylchlorid abblasen. Somit waren als Spaltungsproducte der Base $C_{14}H_{14}N_2$ im Wesentlichen ausser Ammoniak noch Benzylchlorid und Benzoësäure entstanden; hiernach lag es nahe zu vermuthen, dass die beiden Reste $C_6H_5.C$ nicht im Sinne der Formel I und II den anderen Atomen des Moleküls gegenüber gleichartige Bindung aufweisen, sondern verschiedene Function besitzen.

Zur weiteren Aufklärung trug wesentlich der folgende Versuch bei, welcher das Verhalten der Base bei höherer Temperatur kennen lehrt.

Die Base wurde im Siedekölbchen etwa 5 Minuten lang bis zum gelinden Sieden erhitzt, wobei die Temperatur des Dampfes etwa 210° erreichte und etwas Ammoniak entwich; alsdann destillirte man das Product: zunächst ging zwischen 200—250° ein farbloses Oel (A) über, während im Kölbchen eine grünliche Flüssigkeit verblieb, die erst jenseits der Grenze des Quecksilberthermometers destillirte, um in der Vorlage zu einer Krystallmasse (B) zu erstarren.

Das Oel (A) war ein Gemenge: als es mit verdünnter Salzsäure übergossen wurde, ging ein Theil in Lösung, der andere liess sich mit Dampf abblasen und erwies sich als Benzonitril; der säurelösliche Antheil bestand aus Benzylamin. Das schwerflüchtige Product B schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 227—229°, zeigte also annähernd den Schmelzpunkt des reinen Kyaphenins (Schmp. 231°).

Dieser Zerfall der Base erinnert an das Verhalten der Amidine in der Hitze; so zerlegt sich z. B. Benzenylamidin nach Pinner und Klein[1]) bei der Destillation nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5C\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix} = 3\,NH_3 + (C_6H_5CN)_3$$

in Ammoniak und Kyaphenin, und zerfällt Phenylbenzenylamidin nach Bernthsen[2]) bei der Sublimation theilweise nach der Gleichung:

$$C_6H_5C{:}N_2H_2C_6H_5 = C_6H_5CN + H_2NC_6H_5$$

in Benzonitril und Anilin.

Da nun die in Rede stehende Base $C_{14}H_{14}N_2$ als Zersetzungsproduct neben dem Nitril Benzylamin geliefert hat, wird man sie als

---

[1]) Pinner und Klein, diese Berichte XI, 6.

[2]) Bernthsen, Lieb. Ann. 184, 351.

benzylirtes Benzenylamidin, $C_6H_5C{:}N_2H_2(CH_2C_6H_5)$, d. i.:

$C_6H_5C(=NH)(NHCH_2C_6H_5)$ (I) oder $C_6H_5.C(=N.CH_2.C_6H_5)(NH_2)$ (II) [1])

auffassen dürfen.

Um diese Anschauung zu prüfen, wurde ein benzylirtes Amidin aus dem entsprechenden Oximidoäther und zwar wie folgt dargestellt:

1.8 g salzsaurer Benzimidoäther, welchen man mit grösster Leichtigkeit nach Pinner's [2]) Vorschrift erhält, wurde in 6 ccm lauwarmem Alkohol gelöst, dann die Lösung abgekühlt und die zu einem Krystallbrei gestandene Flüssigkeit unter Kühlung mit 2 g Benzylamin versetzt; das Gemisch wurde allmählich dünnflüssig und nach einer halben Stunde völlig klar. Alsdann begann die Abscheidung von prächtig ausgebildeten Krystallen, welche man nach 4 Stunden abfiltrirte und auf Thon strich. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, zeigte das Product den Schmelzpunkt 222—225°, schmolz also bei derselben Temperatur wie das oben erwähnte Chlorhydrat $C_{14}H_{14}N_2HCl$; in der That ist es mit letzterem identisch, denn mit Ammoniak wird aus beiden dieselbe bei 77—78° schmelzende Base $C_{14}H_{14}N_2$ abgeschieden.

Eine von Hrn. Dr. Emil Rosenthal ausgeführte Verbrennung der synthetisch erhaltenen Base ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden
C	80.00	80.26 pCt.
H	6.67	6.98 »

Somit ist die durch Reduction des Schwefelkörpers dargestellte Base $C_{14}H_{14}N_2$ Benzylbenzenylamidin.

Versucht man nun auf Grund dieses Befundes eine Constitutionsformel für den Schwefelkörper $C_{14}H_{10}N_2S$ aufzustellen, welcher 4 Wasserstoffatome weniger als die Base $C_{14}H_{14}N_2$, also jedenfalls das Skelett

$$C_6H_5-C<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>C-C_6H_5$$

---

[1]) Die monoalkylirten Amidine $X.C{:}N_2H_2R$ (R = Alkyl), welche theoretisch in 2 Modificationen: $XC(NH)(NHR)$ und $XC(NR)(NH_2)$ existiren sollten, sind nur in einer Modification bekannt, welcher bald die erste, bald die zweite Formel zugeschrieben wird; so fasste Bernthsen das Phenylbenzenylamidin anfangs als $C_6H_5C(NC_6H_5)NH_2$ auf, später gab er der Formel $C_6H_5C(NH)(NHC_6H_5)$ den Vorzug, während M. Kobbert (Lieb. Ann. **265**, 134) sich für die erste Formel entscheidet.

Bildungsweise und Verhalten der Alkylamidine sprechen eben für beide Formeln: es liegt also offenbar ein Fall sogenannter Tautomerie vor.

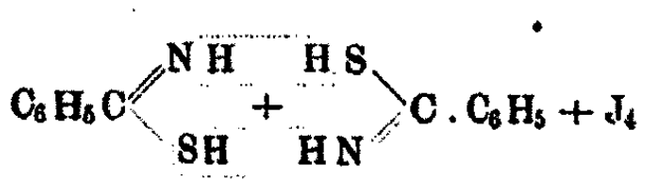
Die Entstehung des Benzylbenzenylamidins aus dem Schwefelkörper $C_{14}H_{10}N_2S$ erklärt sich am einfachsten, wenn man in der Benzylverbindung den Rest $(NHCH_2C_6H_5)^1$ (Formel I) annimmt.

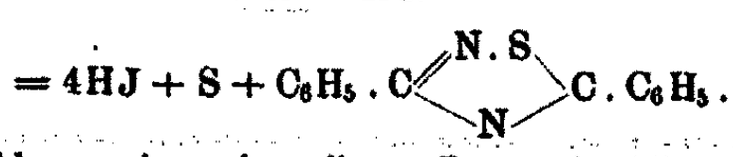
[2]) Pinner, diese Berichte XVI, 1652.

enthält, so gelangt man ungezwungen zu der Formel

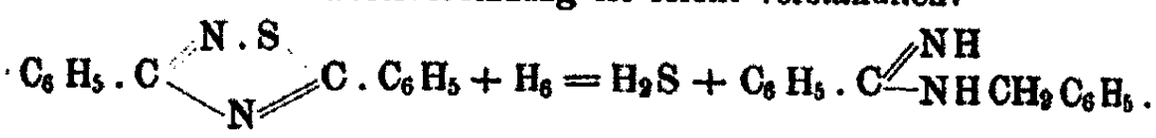


Die Entstehung einer so gegliederten Verbindung aus dem Thiobenzamid unter dem Einflusse des Jods erklärt sich im Sinne folgender Zeichen:





Die Bildung eines benzylirten Benzenylamidins bei der Reduction dieser Schwefelverbindung ist leicht verständlich:

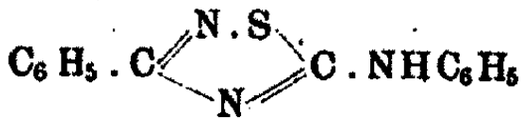


Auch der weiter oben beschriebene Zerfall der Schwefelverbindung unter dem Einflusse der Salzsäure ist mit der angegebenen Constitution wohl in Einklang zu bringen. Es sind nämlich in jüngster Zeit einige Verbindungen bekannt geworden, welche denselben fünfgliedrigen Ring



aufweisen und ein ähnliches Verhalten zeigen. Diese Körper hat Herr F. Tiemann[1]) in Gemeinschaft mit den Herren L. H. Schubart, G. Crayen und H. Koch dargestellt.

So ist z. B. Benzenylazosulfimcarbonanilid



aus Benzenylamidoxim und Phenylsenföl in kochender Chloroformlösung, ferner Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat



u. A. aus Benzenylamidoxim und Schwefelkohlenstoff bereitet worden. Alle diese Körper zerfallen, wenn man sie mit Salzsäure auf hohe Temperatur erhitzt, unter Abscheidung von Schwefel, und noch ist es nicht gelungen, das ihnen allen zu Grunde liegende geschwefelte Hydroxylamin (Hydrosulfamin) zu isoliren.

[1]) F. Tiemann, diese Berichte XXIV, 369.

Unter Benutzung der von Hrn. F. Tiemann vorgeschlagenen Nomenclatur könnte man die in Rede stehende Schwefelverbindung $C_{14}H_{10}N_2S$

Dibenzènylazosulfim, $C_6H_5 . C\begin{matrix}=N . S-\\-N=\end{matrix}C . C_6H_5$

nennen, d. h. als geschwefeltes Dibenzenylazoxim

$$C_6H_5C\begin{matrix}=N-O-\\-N=\end{matrix}C . C_6H_5$$ [1])

betrachten.

Nachdem es gelungen ist, die Constitution der aus dem Thiobenzamid durch Jodlösung erhältlichen Schwefelverbindung aufzuklären, liegt es nahe, die gewonnene Ansicht auf Körper zu übertragen, welche gleichfalls unter dem Einflusse des Jods oder sonstiger wasserstoffentziehender Mittel aus anderen, den aromatischen Thiamiden nahestehenden Körpern, z. B. den Thioharnstoffen hervorgehen.

D. S. Hector[2]) hat nämlich vor einiger Zeit gezeigt, dass aromatische Thioharnstoffe durch Jodlösung, Salpetrigsäure oder am bequemsten durch Wasserstoffsuperoxyd nach folgender Gleichung umgesetzt werden:

$$2RHN . CSNH_2 = H_4 + S + (RHN)_2C_2N_2S ,$$

welche also das vollkommene Analogon der Umbildung des Thiobenzamids:

$$2C_6H_5 . CSNH_2 = H_4 + S + (C_6H_5)_2C_2N_2S$$

darstellt. Der genannte Autor nennt die aus den aromatischen Thioharnstoffen erhaltenen Schwefelkörper Oiazthiole in der Voraussetzung, dass ihnen wahrscheinlich die Constitution

$$RHN . C\begin{matrix}=N-N-\\-S-\end{matrix}C . NHR$$

zukommt; sie würden also denselben fünfgliedrigen aus C_2, N_2 und S bestehenden Ring enthalten, welcher in dem aus Thiobenzamid dargestellten Körper $C_{14}H_{10}N_2S$ ursprünglich angenommen worden ist:

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}=N-N-\\-S-\end{matrix}C . C_6H_5 .$$

Letztere Formel ist aber durch vorliegende Untersuchung beseitigt.

---

[1]) F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte XVII, 1696.
[2]) D. S. Hector, diese Berichte XXII, 1176; XXIII, 357.

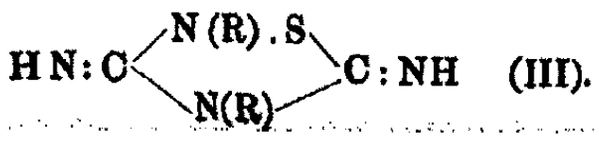
Nimmt man nun an, dass auch die von Hector erhaltenen Körper Azosulfime sind, so hat man bei den aus monosubstituirten Thioharnstoffen darstellbaren Körpern die Wahl zwischen den drei Formeln:



(I)



(II)



(III).

Diese drei Möglichkeiten reduciren sich aber auf eine einzige, sobald man von einem disubstituirten Thioharnstoff ausgeht; und zwar wird ein symmetrischer disubstituirter Thioharnstoff eine der Formel II oder III entsprechende Verbindung, welche an Stelle der Imidwasserstoffe Radicale enthält, ergeben; aus einem asymmetrischen disubstituirten Thioharnstoff $NH_2.CS.NXY$ sollte dagegen eine Verbindung,



entstehen, in welcher also die Bindungsverhältnisse der den Ring bildenden Atome durchaus analog den im Dibenzenylazosulfim angenommenen sind, und welcher demnach zur Vergleichung mit dem letzteren besonders geeignet erscheint.

Da Hector eine derartige Verbindung nicht selber dargestellt hat, so haben wir sie nach seinem Verfahren bereitet, zunächst um zu sehen, ob sie bei der Reduction mit Zink und Salzsäure eine ähnliche Aufspaltung erfährt, wie das Dibenzenylazosulfim.

Als Ausgangsmaterial sollte anfangs Piperidinthioharnstoff vom Schmp. 92° dienen, welcher nach W. Gebhard's[1]) Angaben beim Eindampfen einer wässriger Lösung von Piperidinsulfat und Rhodankalium entstehen soll; wir fanden aber, dass die bei 92° schmelzende Verbindung nicht der Schwefelharnstoff, sondern das rhodanwasserstoffsaure Salz des Piperidins ist, da seine wässrige Lösung die Reaction der Rhodanwasserstoffsäure zeigt und auf Zusatz von Kali Piperidin abscheidet.

Wir stellten uns nunmehr nach der Vorschrift desselben Autors Methylphenylthioharnstoff $CH_3(C_6H_5)NCSNH_2$ vom Schmp. 107° aus Methylanilin dar.

---

[1]) W. Gebhard, diese Berichte XVII, 3041.

7.5 g dieses Thioharnstoffs wurden mit 50 cc conc. Salzsäure (1.13) versetzt, auf dem Wasserbade in Intervallen von etwa 5 Minuten mit 3 mal 25 ccm 3 procentiger Wasserstoffhyperoxydlösung vermischt und kurze Zeit gekocht. Die entstandene gelbliche Emulsion befreit man durch Kochen von Alkohol; dabei senkt sich ein schweres gelbliches Oel zu Boden, dessen Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Wenn durch weitere Verdünnung mit Wasser nicht mehr Trübung eintritt, lässt man das Ganze über Nacht stehen und giesst alsdann die wässrige Flüssigkeit von dem krystallinisch erstarrten, unlöslichen Product ab. Dasselbe löst sich beim Erwärmen mit etwa 15 procentiger Salzsäure unter Hinterlassung von Schwefel; die filtrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt, wobei ein zähes Harz ausfällt. Letzteres führt man nach dem Abgiessen der wässrigen Schicht durch Erwärmen mit Alkohol in Lösung über; beim Erkalten derselben scheiden sich glasglänzende Krystallkörner aus, welche bei 94—95° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_4S$	Gefunden I.	II.	
N	18.92	19.28	—	pCt.,
S	10.81	—	10.53	»

Der Körper ist also, wie erwartet, gemäss der Gleichung

$$2\,CH_3(C_6H_5)NCSNH_2 + O_2 = 2\,H_2O + S + C_{16}H_{16}N_4S$$

entstanden.

Zur Reduction wurde die neue Verbindung (3 g) in je 30 ccm Alkohol und concentrirter Salzsäure aufgenommen, mit Zinkschnitzeln versetzt und unter Kühlung mit kaltem Wasser über Nacht stehen gelassen. Es entwich reichlich Schwefelwasserstoff. Die klare Lösung wurde nunmehr von Zink abgegossen, mit etwas Salzsäure versetzt, durch Kochen von Alkohol befreit, dann verdünnt, mit Kali übersättigt, bis das Zinkoxyd wieder gelöst war, und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben blieb ein farbloses Oel (1.4 g) zurück. Aus ihm konnte durch Wasserdampf Methylanilin abgeblasen werden, während der nicht flüchtige, weit geringere Antheil harzig erschien und durch Lösen in Alkohol krystallisirt erhalten werden konnte. Zur Untersuchung reichte die geringe Menge nicht aus.

Diese Versuche sollen später wiederholt werden; sie lassen aber bereits erkennen, dass die aus den Thioharnstoffen erhältlichen Producte bei der Reduction nicht blos den Schwefel abgeben, sondern gleichzeitig — zum mindesten theilweise — tiefgreifend zerlegt werden, wie die Entstehung des Methylanilins beweist.

232. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 25. April.)

III. Theil. Calciumchlorid und Calciumnitrat.

Die Untersuchung von Lösungen dieser beiden Salze, welche genau in der in den früheren Mittheilungen[1]) beschriebenen Weise ausgeführt wurde, ist lediglich in der Absicht unternommen worden, um das Vorhandensein von Krümmungswechseln festzustellen. Unglücklicherweise existiren, so weit meine Kenntnisse reichen, keine Bestimmungen über die elektrischen Leitfähigkeiten dieser Lösungen, welche hinreichend ausgedehnt wären, um eine genaue Berechnung der Gefrierpunkte gemäss der Dissociationstheorie zu gestatten, doch sind die drei Beispiele, welche ich bereits erforscht habe, wahrscheinlich hinreichend, um zu zeigen, dass solche berechneten Werthe keineswegs innerhalb der Versuchsfehler mit den beobachteten Resultaten übereinstimmen. Obgleich jedoch bei den beiden hier untersuchten Substanzen die berechneten Werthe nicht ermittelt werden können, so lässt sich doch mit einem ziemlich hohen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, dass dieselben beim Calciumchlorid sicherlich nicht mit den beobachteten Werthen übereinstimmen würden, denn in dem grössten Theil der Reihe wächst die beobachtete Moleculardepression mit der Stärke der Lösung, während die Dissociation und folglich auch die Werthe für die berechnete Moleculardepression mit wachsender Stärke der Lösung abnehmen müssen.

Calciumchlorid.

Wenn man die Resultate nach der Molecularzusammensetzung aufzeichnet, so bilden dieselben eine in langsam wachsendem Verhältniss nach unten geneigte Curve bis zu einer Depression von ungefähr 0.075^0, darauf wird die Krümmung weniger markirt, bis die Depression einen Werth von ungefähr 1.1^0 erreicht hat, hierauf wird sie wiederum markirter. Wie beim Kupfersulfat kann man auch hier vom Nullpunkt aus eine gerade Linie ziehen, welche die experimentelle Figur an zwei Punkten schneidet, wie man aus den in Columne X von Tabelle I wiedergegebenen Werthen ersieht, obgleich die Intensität der Krümmung beträchtlich geringer ist als beim Kupfersulfat. Es scheint jedoch, dass bei den schwächeren Lösungen eine beträchtliche Zahl von ziemlich grosen Fehlern vorhanden ist, und diese zerstören die Regelmässigkeit der Resultate.

---

[1]) Diese Berichte XXV, 1099, 1314.

Die Moleculardepression für verschiedene Concentrationen ist die folgende:

Moleküle auf 100 H_2O	Depression	Moleculardepression
0.01	0.0268°	2.68°
0.02	0.0573°	2.87°
0.03	0.0863°	2.88°
0.05	0.1403°	2.806°
0.10	0.2727°	2.727°
0.25	0.6714°	2.686°
0.40	1.0829°	2.707°
0.55	1.5102°	2.746°

Die Werthe zeigen, dass anfangs ein geringes Anwachsen mit der Stärke der Lösung stattfindet (während nach der Dissociationstheorie das Umgekehrte der Fall sein sollte), darauf folgt eine Verringerung und dann ein abermaliges Anwachsen.

Die Linie, welche durch die Resultate gebildet wird, scheint sich am besten deuten zu lassen durch die Annahme von der Existenz zweier Knicke bei ungefähr 0.4 und 2.4 pCt., und wenn man die Zeichnung in Uebereinstimmung mit dieser Anschauung ausführt (Columne IX), so fällt der Fehler der Zeichnung genau mit dem Versuchsfehler (1.03 : 1) zusammen, welcher im vorliegenden Falle etwas grösser ist als bei den früher untersuchten Lösungen.

Die genaue Gestalt der ersten dieser Curven, aus welchen die Figur zusammengesetzt ist, ist etwas unsicher, denn, wie man aus Columne IX ersieht, liegen fünf von den ersten sechs Punkten entschieden über der Curve, während vier von den folgenden sechs unter derselben liegen; aber die Fehler in dieser Region scheinen zu beträchtlich zu sein, um die Ausführung irgend einer weiteren Analyse zu gestatten. Der zweite Knick — der bei 2.4 pCt. liegt — ist nicht scharf markirt, und die Auslöschung desselben durch Anwendung einer wellenförmigen Curve bewirkt kein sehr beträchtliches Anwachsen des Fehlers der Zeichnung; derselbe wächst in diesem Falle nur auf das 1.22 fache des experimentellen Fehlers (Col. VIII). Das Vorhandensein des ersten Knickes jedoch, welcher bei ungefähr 0.4 pCt. liegt, scheint ziemlich sicher zu sein, denn bei dem Versuch, sowohl diesen als auch den bei 2.4 pCt. liegenden auszulöschen und so die ganze Figur in einer einzigen Curve zu zeichnen, zeigt es sich, dass der Fehler der Zeichnung 7.4 mal grösser wird, als er sein sollte (Columne VI). Columne VII zeigt eine andere Auffassung der Eincurvenzeichnung, in welcher die Summen der positiven und negativen Fehler mehr angenähert gleich gemacht sind, dadurch wird aber statt einer Verminderung des Gesammtfehlers der Zeichnung eine Vergrösserung desselben auf das 10.3 fache des experimentellen Fehlers bewirkt.

Tabelle I. Gefrierpunktsdepression

Mittlerer experimenteller

$CaCl_2$ =

I.	II.	III.	IV.	V.
Procente $CaCl_2$ p	Moleküle auf 100 H_2O	Moleküle im Liter m	Specifisches Gewicht	Depression
0.0099	0.0016	0.0010	1.0002	0.0040
0.0199	0.0032	0.0018	1.0003	0.0081
0.0300	0.0049	0.0027	1.0003	0.0138
0.0401	0.0065	0.0036	1.0005	0.0178
0.0598	0.0097	0.0054	1.0007	0.0270
0.0798	0.0130	0.0072	1.0008	0.0335
0.1003	0.0163	0.0091	1.0010	0.0467
0.1485	0.0241	0.0134	1.0015	0.0703
0.1998	0.0325	0.0181	1.0019	0.0929
0.2501	0.0407	0.0227	1.0023	0.1123
0.2992	0.0487	0.0271	1.0027	0.1387
0.3972	0.0647	0.0360	1.0035	0.1777
0.5017	0.0818	0.0455	1.0043	0.2252
0.6010	0.0981	0.0546	1.0051	0.2668
0.7994	0.1308	0.0727	1.0068	0.3578
0.9997	0.1636	0.0910	1.0085	0.4395
1.1999	0.1971	0.1100	1.0103	0.5302
1.4038	0.2311	0.1284	1.0120	0.6203
1.5923	0.2626	0.1459	1.0136	0.7066
1.7910	0.2960	0.1643	1.0152	0.7974
2.0019	0.3316	0.1840	1.0170	0.8934
2.1979	0.3648	0.2023	1.0187	0.9825
2.4000	0.3991	0.2213	1.0204	1.0804
2.7984	0.4337	0.2589	1.0237	1.2731
3.0004	0.4673	0.2780	1.0253	1.3737
3.1972	0.5021	0.2968	1.0270	1.4718
3.4124	0.5361	0.3176	1.0290	1.5789

Summe

θ =

θ_3 =

E =

Relativer Fehler =

des Wassers durch Calciumchlorid.
Fehler = 0.00106°.
110.65.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch:				Depression — 0.45 p
Eine Curve	Eine Curve	Zwei Curven	Drei Curven	
— 0.0008	— 0.0008	— 0.0010	— 0.0010	— 0.0005
— 0.0011	— 0.0011	— 0.0014	— 0.0014	— 0.0011
+ 0.0001	+ 0.0002	0	0	+ 0.0003
— 0.0005	— 0.0005	— 0.0012	— 0.0012	— 0.0003
— 0.0002	— 0.0001	— 0.0008	— 0.0008	+ 0.0001
— 0.0027	— 0.0028	— 0.0032	— 0.0032	— 0.0024
+ 0.0012	+ 0.0012	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0015
+ 0.0028	+ 0.0030	+ 0.0019	+ 0.0019	+ 0.0034
+ 0.0024	+ 0.0026	+ 0.0012	+ 0.0012	+ 0.0030
— 0.0008	— 0.0008	— 0.0020	— 0.0020	— 0.0003
+ 0.0036	— 0.0036	+ 0.0022	+ 0.0022	+ 0.0041
— 0.0011	— 0.0010	— 0.0022	— 0.0022	— 0.0009
— 0.0003	0	— 0.0003	0	— 0.0006
— 0.0026	— 0.0022	— 0.0013	— 0.0013	— 0.0036
+ 0.0003	+ 0.0010	+ 0.0037	+ 0.0035	— 0.0022
— 0.0054	— 0.0045	— 0.0012	— 0.0018	— 0.0096
— 0.0043	— 0.0026	+ 0.0002	— 0.0002	— 0.0098
— 0.0046	— 0.0024	— 0.0009	— 0.0012	— 0.0114
— 0.0023	+ 0.0009	+ 0.0005	+ 0.0003	— 0.0100
— 0.0007	+ 0 0030	+ 0.0010	+ 0.0008	— 0.0085
— 0.0006	+ 0.0036	— 0.0004	— 0.0004	— 0.0075
— 0.0017	+ 0.0026	— 0.0026	— 0.0025	— 0.0066
+ 0.0014	+ 0.0060	— 0.0007	0	+ 0.0004
+ 0.0020	+ 0.0060	+ 0.0002	— 0.0003	+ 0.0138
— 0.0008	+ 0.0042	+ 0.0002	+ 0.0001	+ 0.0235
— 0.0048	+ 0.0005	— 0.0005	+ 0.0006	+ 0.0332
— 0.0120	— 0.0062	— 0.0024	— 0.0003	+ 0.0433
— 0.0473	— 0.0279	— 0.0221	— 0.0192	
+ 0.0138	+ 0.0348	+ 0.0114	+ 0.0102	
0.00226	0.00232	0.00124	0.00109	
3.46	4.65	1.04	1	
0.00780	0.01083	0.00129	0.00109	
7.4	10.3	1.22	1.03	

Calciumnitrat.

Der allgemeine Charakter der bei diesem Salz erhaltenen Resultate ist in den meisten Beziehungen das Gegentheil von dem, was beim Calciumchlorid gefunden wurde. Wenn man die Werthe entweder nach der molecularen oder nach der Volumzusammensetzung aufzeichnet, so bilden sie eine gekrümmte Linie, welche schwach aufwärts geneigt ist, während beim Chlorid die allgemeine Neigung eine nach unten gerichtete war. Die Aufzeichnung nach der Volumzusammensetzung illustrirt diese Thatsache am besten. Die Aufzeichnung nach der procentischen Zusammensetzung liefert eine Linie, welche sich zuerst langsam nach oben neigt, dann auf eine beträchtliche Strecke hin nur wenig von einer geraden Linie abweicht und darauf plötzlich sich schwach nach unten neigt.

Im Folgenden sind einige von den Werthen für die Moleculardepression angeführt. Es zeigt sich hier ein geringes Anwachsen mit der Stärke der Lösung, so lange dieselbe sehr schwach ist; doch möchte ich in dem vorliegenden Falle nicht soviel Gewicht auf dieses Anwachsen legen, da es sich nur bis zu einer Totaldepression von 0.06^0 erstreckt; die 6 oder 7 Punkte, welche diesen Theil der Figur bilden, befinden sich jedoch in betreff dieses Anzeichens in voller Uebereinstimmung.

Moleküle auf 100 H_2O	Depression	Moleculardepression
0.005	0.0124^0	2.48^0
0.01	0.0270^0	2.70^0
0.02	0.0551^0	2.76^0
0.03	0.0811^0	2.70^0
0.05	0.1333^0	2.666^0
0.10	0.2623^0	2.623^0
0.25	0.6269^0	2.508^0
0.45	0.9897^0	2.474^0
0.55	1.3495^0	2.454^0

Bei der Prüfung mit einem biegsamen Draht zeigt es sich, dass zwei ziemlich gut markirte Knicke bei 1.4 und 3.8 pCt. vorhanden zu sein scheinen, obgleich über diesen Punkt hinaus die Bestimmungen zu spärlich sind, um die Lage des letzterwähnten Knickes mit zufriedenstellender Sicherheit bestimmen zu können.

Im Gegensatz zum Calciumchlorid scheint bei dem vorliegenden Beispiel der experimentelle Fehler aussergewöhnlich gering zu sein, nämlich 0.00063^0, und die Dreicurvenzeichnung liefert einen mittleren scheinbaren Fehler, welcher noch etwas geringer ist als dieser, nämlich 0.00055^0 (Columne VI), obgleich die Differenz nicht gross genug ist, als dass man berechtigt wäre, die Uebereinstimmung anders denn

als eine sehr zufriedenstellende zu bezeichnen. Wie ich oben erwähnte, zeigen die wenigen ersten Punkte in der Reihe eine aussergewöhnlich geringe Depression, und es ist vielleicht noch ein anderer Knick in dieser Region vorhanden, derselbe würde sich aber an der Stelle eines sehr niedrigen Procentgehaltes — etwa 0.1 — befinden, und über diesen Punkt hinaus sind zu wenige Bestimmungen vorhanden, als dass man mit Sicherheit eine Bestimmung betreffs dieses Knickes machen könnte. Der scheinbare Fehler der Zeichnung wird durch die Darstellung eines Knickes an dieser Stelle nicht merklich beeinflusst in Folge der geringen Zahl der jenseits derselben vorhandenen Punkte.

Wenn man eine Zeichnung ausführt, welche den Knick bei 3.8 pCt. überbrückt — und zwar muss man zu diesem Zwecke eine wellenförmige Curve anwenden — so wächst der scheinbare Fehler beträchtlich, nämlich auf das 2.33 fache des experimentellen Fehlers (Columne VIII); und noch weniger möglich erscheint es, den Knick bei 1.4 pCt. zu überbrücken, denn der Fehler der wellenförmigen Curve, welche zu diesem Zweck angewandt werden muss, ist sogar 13 Mal so gross wie der experimentelle Fehler (Columne IX), während ein Versuch beide Knicke zu überbrücken und die ganze Figur als eine Curve darzustellen, eine Zeichnung ergiebt, deren Fehler 25 Mal so gross ist, als er sein sollte. Solche Zeichnungen sind daher unzulässig und das Vorhandensein von zwei Knicken lässt sich nicht übersehen.

(Tabelle II siehe Seite 1596 und 1597.)

Bei dieser Gelegenheit will ich die Methode beschreiben, nach welcher ich in meiner neulichen Arbeit jenen constanten Fehler bei den beobachteten Gefrierpunkten abgeschätzt habe, welcher eine Folge davon ist, dass in dem Moment, wo die Beobachtung angestellt wird, nothwendiger Weise sich schon eine gewisse Menge Eis aus der Lösung abgeschieden haben muss, wodurch dieselbe stärker wird als sie sein sollte. Es muss jedoch daran erinnert werden, dass das Vorhandensein oder die Grösse dieses Fehlers die obigen Schlüsse nicht im geringsten verändern kann.

Der Gefrierpunkt einer ausgewählten Lösung wurde zuerst nach der »Krystallisationsmethode« (derjenigen, welche bei den oben beschriebenen Bestimmungen angewandt wurde) bestimmt und darauf nochmals nach der »Auflösungsmethode« ermittelt, eine Methode, welche darin besteht, dass man die Temperatur bestimmt, bei welcher das Eis in der theilweise gefrorenen Lösung geschmolzen ist, wenn man dieselbe allmählich erhitzt, wobei die Schnelligkeit des Steigens der Temperatur vor und nach dem Schmelzen gemessen wird[1]). Diese letztere

[1]) Chem. Soc. Trans. 1890, 335.

Tabelle II. Gefrierpunktsdepression

Experimenteller Fehler

$Ca(NO_3)_2$

I.	II.	III.	IV.	V.
Procente $Ca(NO_3)_2$ p.	Moleküle auf 100 H_2O	Moleküle im Liter m	Depression Grad	Specifisches Gewicht
0.0090	0.0011	0.0006	0.0023	1.0001
0.0199	0.0022	0.0012	0.0050	1.0001
0.0399	0.0044	0.0024	0.0112	1.0004
0.0597	0.0066	0.0030	0.0172	1.0006
0.0799	0.0088	0.0049	0.0241	1.0008
0.0998	0.0110	0.0061	0.0303	1.0009
0.1484	0.0156	0.0091	0.0449	1.0013
0.1974	0.0217	0.0121	0.0583	1.0017
0.2496	0.0257	0.0153	0.0745	1.0020
0.2980	0.0328	0.0182	0.0883	1.0024
0.3460	0.0381	0.0212	0.1034	1.0028
0.3969	0.0437	0.0243	0.1179	1.0031
0.4488	0.0495	0.0275	0.1320	1.0035
0.4968	0.0548	0.0305	0.1465	1.0038
0.5976	0.0660	0.0367	0.1744	1.0047
0.6942	0.0767	0.0426	0.2036	1.0053
0.7954	0.0880	0.0489	0.2324	1.0062
0.8989	0.0995	0.0553	0.2613	1.0070
0.9973	0.1105	0.0614	0.2890	1.0077
1.1901	0.1321	0.0734	0.3418	1.0091
1.3844	0.1540	0.0855	0.3954	1.0106
1.5873	0.1770	0 0982	0.4494	1.0122
1.7841	0.1993	0.1105	0.5050	1.0137
1.9985	0.2237	0.1240	0.5638	1.0153
2.1923	0.2459	0.1362	0.6180	1.0167
2.3915	0.2688	0.1488	0.6764	1.0182
2.5935	0.2921	0.1615	0.7299	1.0198
2.7870	0.3146	0.1739	0.7848	1.0213
2.9795	0.3369	0.1862	0.8389	1.0228
3.1851	0.3610	0.1993	0.8944	1.0243
3.3848	0.3844	0.2121	0.9512	1.0258
3.5865	0.4080	0.2251	1.0064	1.0274
3.7977	0.4331	0.2395	1.0648	1.0291
4.1469	0.4789	0.2637	1.1663	1.0320
4.4017	0.5052	0.2779	1.2394	1.0336
4.5952	0.5285	0.2906	1.2965	1.0352
4.7931	0.5524	1.3036	1.3500	1.0367
4.9901	0.5763	0.3165	1.4044	1.0383

Summe

e_1 =

e_3 =

E =

Relativer Fehler =

des Wassers durch Calciumnitrat.

= 0.00063°.

= 163.76.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch:				Depression — 0.29 p
Drei Curven	Zwei Curven	Eine Curve	Eine Curve bis 3.8 pCt.	
— 0.0007	— 0.0007	— 0.0007	— 0.0007	— 0.0006
— 0.0012	— 0.0012	— 0.0013	— 0.0012	— 0.0012
— 0.0008	— 0.0008	— 0.0011	— 0.0008	— 0.0004
— 0.0006	— 0.0006	— 0.0008	— 0.0006	— 0.0001
+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0011
+ 0.0002	+ 0.0002	+ 0.0002	+ 0.0001	+ 0.0014
+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0002	+ 0.0019
— 0.0009	— 0.0009	— 0.0009	— 0.0006	+ 0.0011
0	0	0	+ 0.0003	+ 0.0021
— 0.0002	— 0.0002	— 0.0002	0	+ 0.0019
— 0.0001	— 0.0001	0	+ 0.0003	+ 0.0023
— 0.0005	— 0.0005	— 0.0006	— 0.0001	+ 0.0018
— 0.0004	— 0.0004	— 0.0005	0	+ 0.0019
0	0	0	+ 0.0006	+ 0.0024
— 0.0010	— 0.0010	— 0.0012	— 0.0003	+ 0.0011
+ 0.0006	+ 0.0006	+ 0.0004	+ 0.0012	+ 0.0023
+ 0.0007	+ 0.0007	+ 0.0003	+ 0.0012	+ 0.0017
— 0.0003	— 0.0003	— 0.0008	+ 0.0001	— 0.0004
+ 0.0009	+ 0.0009	+ 0.0002	+ 0.0011	— 0.0002
— 0.0009	— 0.0009	— 0.0017	— 0.0011	— 0.0043
+ 0.0001	+ 0.0001	— 0.0011	— 0.0004	— 0.0061
— 0.0003	+ 0.0016	— 0.0032	— 0.0025	— 0.0109
+ 0.0007	+ 0.0003	— 0.0016	— 0.0012	— 0.0124
— 0.0007	— 0.0003	— 0.0017	— 0.0014	— 0.0158
— 0.0003	+ 0.0002	— 0.0006	— 0.0003	— 0.0178
+ 0.0026	+ 0.0036	+ 0.0031	+ 0.0038	— 0.0171
— 0.0001	+ 0.0004	+ 0.0013	+ 0.0014	— 0.0222
— 0.0008	+ 0.0013	+ 0.0030	+ 0.0024	— 0.0234
+ 0.0017	+ 0.0002	+ 0.0044	+ 0.0033	— 0.0252
— 0.0003	— 0.0003	+ 0.0030	+ 0.0009	— 0.0293
+ 0.0003	+ 0.0001	+ 0.0040	+ 0.0007	— 0.0304
— 0.0002	— 0.0012	+ 0.0030	— 0.0015	— 0.0334
— 0.0010 / + 0.0002	— 0.0008	+ 0.0015	— 0.0043	— 0.0365
— 0.0002	— 0.0002	+ 0.0031		— 0.0363
— 0.0004	+ 0.0004	+ 0.0017		— 0.0371
+ 0.0017	+ 0.0024	+ 0.0016		— 0.0361
0	— 0.0006	— 0.0040		— 0.0400
— 0.0003	— 0.0023	— 0.0091		— 0.0427
— 0.0112 / + 0.0103	— 0.0153 / + 0.0136	— 0.0303 / + 0.0314	— 0.0176 / + 0.0179	
0.00055	0.00076	0.00163	0.00176	
1	1.94	9.8	4.6	
0.00055	0.00147	0.01597	0.00810	
0.87	2.33	25.3	12.9	

Methode ergiebt den wahren Schmelz- oder Gefrierpunkt, und sie liefert daher ein Mittel, um die durch die Krystallisationsmethode erhaltenen Resultate zu corrigiren. Es ist jedoch schwierig, diese Methode bei schwachen Lösungen anzuwenden, in Fällen, wo man Thermometer mit einer Gesammtskala von nur 3^0 oder 4^0 benutzen muss und wo die Differenzen zwischen wiederholten Beobachtungen bis zu 0.01^0 betragen können, ein grosser Werth, wenn die Differenzen der nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate, welche man zu messen hat, nur höchstens 0.05^0 betragen. In solchen Fällen sollte das grosse Wasserbad, in welches die theilweise gefrorene Lösung eingetaucht wird, nicht mehr als etwa 3^0 wärmer sein als die Lösung.

Tabelle III enthält die Resultate, welche mit verschiedenen Lösungen mehrerer Substanzen unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhalten worden sind. Die Bestimmungen mit schwachen Lösungen werden ergänzt durch andere mit stärkeren Lösungen, für welche weniger empfindliche Thermometer angewendet werden mussten. Bei Benzol- und Essigsäurelösungen sind die Resultate für die beiden Lösungsmittel und auch für alle Concentrationen der Lösungen innerhalb der Grenzen des Versuchsfehlers constant, bei wässrigen Lösungen dagegen erhalten wir nur bei verhältnissmässig hohen Concentrationen gleiche und constante Werthe; bei schwächeren wässrigen Lösungen sind die Differenzen grösser, und sie wachsen mit der Verdünnung. Ich glaube, dass dies von Fehlern herrührt, welche der Krystallisationsmethode anhaften, wenn man dieselbe bei verdünnten wässrigen Lösungen anwendet. Das Wasser krystallisirt aus solchen Lösungen in verhältnissmässig grossen Krystallen oder Massen und wird in Folge dessen nicht genügend durch die Flüssigkeit hin vertheilt, um diese zu verhindern, bei steigender Temperatur stets etwas überhitzt zu sein. Die Folge davon ist, dass man einen zu hohen Werth für den beobachteten Gefrierpunkt oder richtiger Schmelzpunkt erhält. Die Thatsache, dass die Correction bei Lösungen mit niedrigeren Gefrierpunkten (-4^0 bis -9^0), aus welchen sich das Eis in kleinen Krystallen abscheidet, constant wird, unterstützt diese Anschauung; und wirklich lässt sich die Thatsache, dass man Wasser auf eine Temperatur erhitzen kann, welche höher ist als die des damit in Berührung befindlichen Eises, wenn dieses Eis nicht in sehr kleinen Partikelchen krystallisirt ist, durch die einfachsten Versuche beweisen. Die hohe specifische Wärme des Wassers und die grosse latente Wärme des Eises macht diese Substanz besonders dazu geeignet, eine solche Erscheinung anschaulich zu machen. Ich habe daher das allgemeine Mittel derjenigen Werthe genommen, welche mit einem Stern bezeichnet sind; dasselbe ergiebt sich zu 3.4 pCt. von der Gesammtpression, und es ist das derjenige Werth, welchen ich von allen nach der »Krystallisationsmethode« erhaltenen Werthen abgezogen habe.

Tabelle III.

Bestimmung des Fehlers der Gefrierpunkteerniedrigung, gemessen durch die Krystallisationsmethode.

Untersuchte Lösung	Depression gemessen durch die		Differenz		
	Auflösungsmethode	Krystallisationsmethode	Wirkliche	in Procenten der durch die Krystallisationsmethode erhaltenen Werthe.	
Zuckerhaltiges Wasser	0.2600° 0.2681 } 0.2641°	0.3121°	0.0450°	14.4	
	0.5419 0.5407 } 0.5413	0.5936	0.0523	8.8	
	0.8258 0.8386 0.8371 } 0.8338	0.9055	0.0717	7.92	
	1.1868 1.1865 } 1.1866	1.2530	0.0664	5.3	
Chlornatriumhaltiges Wasser	0.4965 0.4854 } 0.4910	0.5482	0.0572	10.4	
	0.8797	0.9510	0.0713	7.5	
	1.2429 1.2435 } 1.2432	1.3048	0.0616	4.7	
	4.455 4.455 } 4.455	4.638	0.183	3.51	3.72*
	9.303 9.278 } 9.291	9.672	0.319	3.93	
Phenolhaltiges Benzol	0.6203	0.6416	0.0213	3.3	3.16
	1.1559	1.1903	0.0344	2.9	
	1.7275	1.7863	0.0588	3.3	
Naphtalinhaltiges Benzol	0.6748 0.6756 } 0.6752	0.6939	0.0187	2.7	3.61*
	0.6399 0.6180 } 0.6439	0.6882	0.0443	6.4	4.6
	1.1416 1.1422 1.1468 } 1.1435	1.2010	0.0575	4.8	4.06
	1.7434 1.7323 } 1.7379	1.7895	0.0516	2.9	
Wasserhaltige Essigsäure	0.0990	0.1018	0.0028	2.70	2.98*
	0.9732 0.9844 } 0.9788	1.0218	0.0430	4.21	
	5.211	5.403	0.192	3.56	
	9.684 9.734 } 9.709	9.963	0.254	2.55	

Allgemeines Mittel 3.44

233. J. Stahl: Molybdänsäure als Farbreagens auf gewisse aromatische Oxykörper.

[Mittheilung aus dem Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie zu Rostock.]

(Eingegangen am 24. März).

Hager[1]) hat vor einiger Zeit eine Reaction auf Gallusgerbsäure und andere Gerbsäuren angegeben, nach welcher diese Körper mit Ammoniummolybdat schön rothgelbe Färbungen geben. Ich habe gefunden, dass diese Farbreaction gleichermaassen für die dem Tannin nahestehenden Verbindungen: Pyrogallol, Pyrogallocarbonsäure und Gallussäure gilt. Da alle vier genannte Körper in Orthostellung zueinander befindliche Oxygruppen aufweisen, wurde das Reagens in seiner Wirkung auch auf andere aromatische Verbindungen, für welche der gleiche Fall zutrifft, geprüft. Es ergab sich hierbei das Resultat, dass das molybdänsaure Ammon ein specifisches Farbenreagens für alle aromatischen Verbindungen ist, die zwei oder mehr in Orthostellung zu einander stehende Oxygruppen besitzen. Nur mit solchen Körpern giebt das Ammonmolybdat intensive Farbenerscheinungen, die je nach der Art der verwendeten Verbindung gelb, rothbraun oder braunschwarz sind. Bei allen anderen organischen Verbindungen hingegen, für die die genannte Bedingung nicht gilt, ist keinerlei Färbung constatirbar. So tritt bei Brenzcatechin auf Zusatz genannten Salzes sofort eine sehr intensive rothbraune Färbung auf, während dieselbe bei Hydrochinon und Resorcin durchaus ausbleibt, ein Verhalten, wie es gleichermaassen das Phloroglucin im Gegensatz zum Pyrogallol zeigt. Von anderen aromatischen Verbindungen zeigen gleiche oder ähnliche Farbenerscheinungen: Protocatechusäure, Kaffee- und Hydrokaffeesäure, Phenanthrenhydrochinon und Retenhydrochinon; bei Alizarin, Purpurin, Anthragallol und Rufigallussäure, Körpern, deren wässrige Lösungen gelb oder roth gefärbt sind, wird der Farbenton auf Zusatz des molybdänsauren Ammons bedeutend verstärkt. Eintritt anderer Gruppen in den Kern scheint im Allgemeinen nicht störend zu wirken: so bleibt die Reaction bei Brom- und Nitroderivaten des Pyrogallols und der Gallussäure nicht aus, wohl aber bei den Phenoläthern, wo ein oder mehrere Wasserstoffatome der Oxygruppen selbst durch Alkyle ersetzt sind, so bei Guajacol und Vanillin. Aeusserst minimale Gelbfärbungen, die bei den beiden letztgenannten Körpern auftreten, möchten wohl auf geringfügige Verunreinigungen zurückzuführen sein. Von Verbindungen mehr oder weniger unbestimmter Constitution zeigen die Reaction: das Glycosid Quercitrin und sein

[1]) Pharm. Centralhalle IX, 92.

Spaltungsproduct Quercetin, das Morphinderivat Apomorphin und die Pflanzenstoffe: Podophyllin, Koussein und Aloïn.

Ganz wie das molybdänsaure Ammon wirkt die wässrige Lösung der freien Molybdänsäure selbst. Die letztere färbt sich bekanntlich bei Gegenwart organischer Substanz unter Bildung eines niederen Oxyds blau, intensiv gelb bis braunroth aber auf Zusatz irgend eines der oben genannten Körper.

Die Entstehung der fraglichen Farbenerscheinungen ist zurückzuführen auf die oxydirende Wirkung der Molybdänsäurelösung und seines Ammonsalzes. Da diejenigen aromatischen Verbindungen, die Oxygruppen in Orthostellung zueinander haben, unbeständiger, namentlich leichter oxydirbar sind, als ihre Stellungsisomeren, so findet hier eine energischere Reduction der Molybdänsäureverbindungen statt. Die Stufe des blauen Oxyds wird übersprungen und es entstehen sofort die niederen bräunlich gefärbten Oxydationsstufen. Bei Anwendung von Hitze und bei längerer Einwirkung scheiden sich braunschwarze Massen aus, die sich nach der Analyse als ein variables Gemenge niederer Molybdänoxyde darstellen, während ein Theil des organischen Körpers bis zu Kohlensäure und Wasser aufoxydirt wird. Dass jedoch gleichfalls gelb oder braun gefärbte Oxydationsproducte der Oxyverbindungen mitentstehen, ist nicht unmöglich.

Die Empfindlichkeit dieser Farbreaction ist keine sehr grosse; doch gestattet sie bei Brenzcatechin, Pyrogallol, Gallussäure und Tannin noch den bequemen Nachweis von 0.1 mg Substanz in 1 ccm Lösung.

Wie Ammonmolybdat wirkt gleichfalls das ihm verwandte wolframsaure Natrium.

---

234. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Pseudopelletierin, ein Alkaloïd aus der Granatwurzelrinde.

(Eingegangen am 7. Mai.)

Schon seit längerer Zeit haben wir unser Augenmerk auf die Granatwurzelalkaloïde gerichtet, da uns diese Körper in Folge ihrer einfachen Zusammensetzung als zur Untersuchung besonders geeignet erschienen sind. Der hohe Preis dieser Verbindungen und anderweitige Beschäftigungen haben uns jedoch bisher verhindert, das lang gehegte Vorhaben zur Ausführung zu bringen. Durch gütige Vermittelung der Firma E. Merck, deren freundliches Entgegenkommen

uns auch diesmal zum Danke verpflichtet, sind wir in letzterer Zeit in den Besitz einer grösseren Menge Rohpseudopelletierin gelangt, welches wir zum Ausgangspunkt unserer Untersuchungen gemacht haben. Das Pseudopelletierin als feste, gut krystallisirende Verbindung, verdient auch in der That zunächst den anderen flüssigen Basen der Granatwurzelrinde vorgezogen zu werden.

Da diese Körper seit Tanret's[1]) grundlegenden Arbeiten, unseres Wissens, bis jetzt von keinem anderen Forscher näher untersucht worden sind, möchten wir durch diese Zeilen die Fachgenossen bitten, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Aus dem rohen Auszug der Rinde lässt sich das Pseudopelletierin ohne grosse Mühe rein erhalten. Anstatt Tanret's Vorschrift hierbei zu befolgen, fanden wir es vortheilhafter, die Krystalle von der braunen Mutterlauge durch Absaugen zu trennen und nach dem Trocknen aus siedendem Petroläther zu krystallisiren. Die Base scheidet sich in wasserfreien, prismatischen Tafeln aus, welche bei 48° sich verflüssigen. Nach Tanret's Angabe schmilzt das Pseudopelletierin bei 46°.

Zunächst können wir die von diesem Autor aufgestellte Formel

$$C_9H_{15}NO$$

vollkommen bestätigen, da dieselbe sowohl mit unseren Analysen als auch mit der nach Raoult ausgeführten Moleculargewichtsbestimmung im besten Einklange steht. Erstere ergaben;

	Gefunden von Ciamician und Silber		Tanret	Ber. für die Formel $C_9H_{15}NO$
C	70.16	70.24	70.39	70.58 pCt.
H	9.86	9.93	9.64	9.80 »
N	—	9.41	9.19	9.15 »

Letztere, im Beckmann'schen Apparat in wässriger Lösung ausgeführt, lieferte folgende Zahlen:

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Berechnet
1.1340	0.145°	148	153
2.3522	0.285°	156	—

Die von Tanret beschriebenen Eigenschaften des Pseudopelletierins stimmen ebenfalls zu unseren Beobachtungen. Die Pflanzenbase ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leichtlöslich, weniger leicht in Petroläther, aus welchem Lösungsmittel sie in der Wärme leicht umkrystallisirt werden kann. Trotz ihres hohen Siedepunkts (nach Tanret 246°) ist sie auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas

[1]) Compt. rend. 88, 716 und 90, 695.

flüchtig. Sie ist eine starke Base; ihre Lösung in 25procentiger Kalilauge trübt sich beim Erwärmen.

Von ihren Salzen hat Tanret das Chlorhydrat, das Platinsalz und das Sulfat beschrieben, wir fügen zu seinen Beobachtungen noch die folgenden Angaben über salzartige Verbindungen des Pseudopelletierins hinzu.

Das Goldsalz bildet eine hellgelbe krystallinische Fällung, die aus siedendem Wasser, worin sie leicht löslich ist, als hellgelbe Krystallkörner sich abscheidet.

Das Pikrat scheidet sich ebenfalls als krystallinischer Niederschlag auch aus verdünnten Lösungen der Base (2 pCt.) sofort aus und krystallisirt aus heissem Wasser, worin es leicht löslich ist, in langen, glänzenden, gelben Nadeln.

Phosphormolybdänsäure giebt mit einer Lösung von Pseudopelletierin eine hellgelbe, dicke Fällung.

Tanninlösung giebt eine schmutzig weisse in Salzsäure lösliche Fällung.

In der salzsauren Lösung der Base verursachen ferner:

Jodjodkalium eine ölige braune Ausscheidung, die nach längerer Zeit in hellbraunen Nadeln krystallisirt.

Sublimat nach einiger Zeit die Ausscheidung farbloser Krystallblättchen.

Jodkaliumjodquecksilber eine hellgelbe amorphe Fällung, die nach kurzer Zeit krystallinisch wird. In heissem Wasser ist sie schwer löslich und scheidet sich daraus in lichtgelben Blättchen aus.

Jodkaliumjodcadmium einen gelben krystallinischen Niederschlag, leicht löslich in heissem Wasser, woraus er sich in weissen federbartartig gruppirten Nadeln abscheidet.

Jodkaliumjodwismuth eine rothbraune krystallinische Fällung, die sich aus siedendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist, beim Erkalten in scharlachrothen Krystallkörnern abscheidet.

Pseudopelletierin wird von salpetrigsaurem Kali in salzsaurer Lösung nicht verändert und kann daraus, nach dem Versetzen mit Aetzkali, durch Ausäthern wiedererhalten werden.

Mit Jodmethyl vereinigt es sich unter stürmischer Reaction zu einem festen krystallisirten

Jodmethylat, $C_9H_{15}NO.CH_3J$. Zur Darstellung dieser Verbindung muss man mit kleinen Mengen arbeiten oder die Reagentien mit Methylalkohol verdünnen, weil sonst die Einwirkung eine zu heftige ist. Wenn man 1 g der Base mit der 3fachen Menge Jodmethyl zusammenbringt, trübt sich die Flüssigkeit und nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze, unter Erwärmung und heftigem Aufkochen, zu einer harten, weissen Krystallmasse. Durch Krystallisation aus

verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in kleinen farblosen Würfeln, die bei 280° noch nicht schmelzen.

Die Analyse ergab, dass das Pseudopelletierin eine Molekel Jodmethyl aufgenommen hat.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}NOJ$
C	40.66	40.68 pCt.
H	6.33	6.10 »
J	43.13	43.05 »

Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser und in der Kälte auch in mässig concentrirter Kalilauge, erwärmt man jedoch die alkalische Lösung, so trübt sie sich unter schwacher Gelbfärbung und scheidet ein nach Acetophenon riechendes Oel aus. Wird der Versuch in einem Destillationsapparat mit vorgelegter Salzsäure ausgeführt, so absorbirt letztere ein ammoniakalisch riechendes Gas. Wenn man das Erhitzen mit dem Erscheinen der gelben Oeltropfen einstellt, so lassen sich dieselben aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ausäthern entfernen und können mit Wasserdämpfen theilweise aus saurer Lösung abgetrieben werden; dabei bleibt aber eine nicht unbeträchtliche Menge des Aetherauszuges als braune verharzte Masse zurück. Der flüchtige Antheil ist eine nach Acetophenon riechende Flüssigkeit, welche mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung sich zu einer bei 76—77° schmelzenden Verbindung vereinigt.

Die vorgelegte salzsaure Lösung enthält das Chlorhydrat einer Base, welches beim Eindampfen als farbloser, krystallinischer, zerfliesslicher Rückstand erhalten wird. Mit Platinchlorid liefert dasselbe ein in gelbrothen Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat, welches, nach seinem Platingehalt, dem Dimethylamin entsprechen würde.

	Gefunden	Ber. für die Formel $(C_2H_7NHCl)_2PtCl_4$
Pt	38.73	38.91 pCt.

Wir haben mit dem Pseudopelletierin noch andere Vorversuche angestellt, möchten aber darüber noch nicht berichten, weil wir uns vorbehalten, dieselben nach ihrer Beendigung in einer ausführlichen Mittheilung zu beschreiben.

Bologna. Laboratorio di chimica generale dell' Università, am 5. Mai 1892.

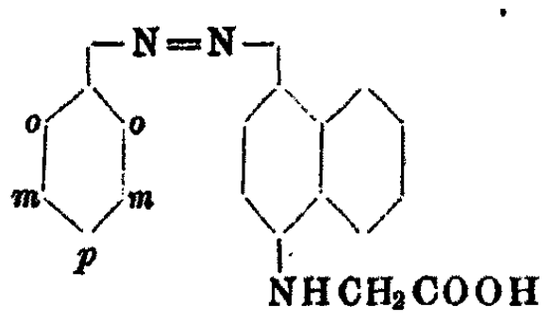
235. A. Donner: Ueber Nitroderivate des Benzolazo-α-naphtylglycins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Mai.)

In einer früheren Mittheilung[1]) berichtete ich über das Verhalten von α-Naphtylglycin zu Diazobenzol und das bei der Einwirkung beider Körper entstehende Benzolazo-α-naphtylglycin. Bei weiterer Bearbeitung dieser Untersuchungen habe ich die drei isomeren Nitroderivate des Diazobenzols auf α-Naphtylglycin einwirken lassen und dadurch Körper erhalten, welche sich durch ihr Färbevermögen ebenfalls als Azoverbindungen charakterisirten und somit Nitroderivate des Benzolazo-α-naphtylglycins darstellen.

Da die Diazogruppe bei unbesetzter Parastellung in letztere eintritt, so kommt den Verbindungen die nachstehende Constitutionsformel zu, in welcher, je nach Art des angewandten Nitrodiazobenzols, eine der drei als *o*, *m* und *p* bezeichneten Stellungen durch die Nitrogruppe besetzt zu denken ist.



Die drei isomeren Verbindungen zeigen im Allgemeinen ein der Muttersubstanz ähnliches Verhalten; besondere Erwähnung verdienen jedoch die Kaliumsalze dieser Körper. Es zeigte sich bei der Analyse der Kaliumsalze des *p*- und *o*-Nitrobenzolazo-α-naphtylglycins, dass dieselben weniger Kalium enthalten, als der Formel der normal zusammengesetzten Salze, $C_{18}H_{13}N_4O_4K$, entspricht, dass in ihnen vielmehr Verbindungen der Kaliumsalze mit freier Amidosäure vorliegen. Auch in ihren Eigenschaften weichen diese Salze erheblich von dem Benzolazo-α-naphtylglycin ab, indem die ersteren braune, in Wasser schwer lösliche Körper darstellen. Das Kaliumsalz des *m*-Nitrobenzolazo-α-naphtylglycins besitzt normale Zusammensetzung und, wie dasjenige des einfachen Benzolazo-α-naphtylglycins, die Fähigkeit, Seide lebhaft anzufärben. Die Lösungen dieses Salzes sowie des Natrium- und Ammoniumsalzes in Wasser zeigen jedoch die eigenthümliche Eigenschaft, dass sie, während sie in der Wärme dünnflüssig und leicht filtrirbar sind, beim Erkalten gelatiniren.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2902.

Von den freien Amidosäuren färbt die *p*-Verbindung Seide violet, die *m*-Verbindung gelbroth, die *o*-Verbindung unscheinbar braunroth; von den Kaliumsalzen ist nur dasjenige der *m*-Verbindung befähigt, Seide lebhaft anzufärben.

Ich lasse nachstehend die Beschreibung der drei isomeren Verbindungen folgen.

p-Nitrobenzolazo-α-Naphtylglycin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde *p*-Nitranilin in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, das Gemisch bis zum fast völligen Verschwinden der Gelbfärbung bei einer 25° C. nicht überschreitenden Temperatur stehen gelassen und sodann mit einer Lösung der berechneten Menge α-Naphtylglycin in verdünnter Salzsäure vereinigt. In der Mischung machte sich sehr bald durch Rothfärbung eine Reaction bemerkbar, zu deren Vollendung dieselbe mehrere Stunden stehen gelassen wurde. Während dieser Zeit hatte sich in der Flüssigkeit ein sehr feiner rother Niederschlag ausgeschieden, welcher durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit Wasser ausgewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung mit mässig verdünnter Salzsäure im Mörser verrieben, abermals auf einem Filter gesammelt und über Aetzkali getrocknet. Nach dem Trocknen und Zerreiben stellt die Verbindung ein glänzend grünes Pulver dar, welches bei 178° C. unter Zersetzung schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aceton in geringer Menge mit rother Farbe löslich ist. Die Substanz ist dichroitisch und erscheint im durchgehenden Lichte bläulichroth.

In der Verbindung liegt das salzsaure Salz des *p*-Nitrobenzolazo-α-naphtylglycins vor. Die Chlorbestimmung, welche durch Behandeln der Substanz mit Sodalösung und Versetzen des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates mit Silbernitrat ausgeführt wurde, ergab:

0.408 g Substanz lieferten 0.150 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4HCl$
Cl	9.09	9.16 pCt.

Um von dem salzsauren Salze zur freien Amidosäure zu gelangen, wurde ersteres mit einer Lösung von Natriumacetat behandelt, von der Lösung durch Absaugen befreit und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Die im Exsiccator getrocknete Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 125° C., ist gleich dem salzsauren Salze glänzend grün und ebenfalls dichroitisch. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0.312 g Substanz lieferten 42.5 ccm Stickstoff bei 12° C. und 738 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4$
N	15.69	16.00 pCt.

Die Amidosäure ist in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, wenig löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform zu rothgefärbten Lösungen. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Substanz beim gelinden Erwärmen mit gelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, welch' letztere bei Zusatz von wenig Wasser in Roth übergeht. Aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung nimmt Seide den Farbstoff mit schön violetter Farbe auf.

Versetzt man die Amidosäure mit Kalilauge, so nimmt sie eine braune Farbe an, ohne in Lösung zu gehen. Das entstandene Kaliumsalz stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein dunkelgrünes Pulver dar, welches bei 224—226° C. schmilzt; die gleiche Verbindung wurde durch Behandlung der Amidosäure mit Kaliumcarbonatlösung erhalten. Das Salz enthält, wie bereits erwähnt, weniger Kalium, als dem normalen Salze entspricht. Die Analyse deutete auf das Vorliegen einer Verbindung aus drei Molekülen normalen Kaliumsalzes und einem Moleküle freier Amidosäure hin; es würde demnach das Salz analog dem von Kraut und Hartmann[1]) dargestellten Silbersalze des einfachen Glycocolls, $C_2H_5O_3 + 3C_9H_4O_2Ag$, zusammengesetzt sein.

0.419 g Substanz lieferten 0.073 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $3\,C_{18}H_{13}N_4O_4K + C_{18}H_{14}N_4O_4$	Ber. für $C_{18}H_3N_4O_4K$
K	7.81	7.72	10.05 pCt.

Zur Ausführung der Kaliumbestimmung wurde das Salz mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; das Kalium geht dabei als Sulfat in Lösung und wird von dem gleichzeitig entstandenen schwerlöslichen Sulfate der Amidosäure durch das Filter getrennt.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol in sehr geringer Menge mit bläulichrother Farbe löslich und färbt Seide in diesen Lösungen mit schmutzig braunrother Farbe.

o-Nitrobenzolazo-α-naphtylglycin.

Die Darstellung des salzsauren Salzes dieses Körpers geschah durch Vereinigung von *o*-Nitrodiazobenzol mit α-Naphtylglycin in salzsaurer Lösung, wobei die Verbindung sofort als dunkelrother Niederschlag ausfällt. Im evacuirten Exsiccator über Aetzkali getrocknet, zeigt das Salz eine mattgrüne Farbe und schmilzt bei 147° C. Zur

[1]) Ann. Chem. Pharm. 133, 101.

Analyse wurde demselben die Salzsäure mittelst Natriumacetatlösung entzogen und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt. Die Analyse ergab:

0.470 g Substanz lieferten 0.165 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4HCl$
Cl	8.68	9.16 pCt.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, Alkohol, Eisessig und Chloroform nehmen geringe Mengen der Substanz auf und färben sich dabei lebhaft roth.

Aus dem salzsauren Salze lässt sich durch Behandeln desselben mit Natriumacetatlösung die freie Amidosäure gewinnen. Dieselbe stellt nach dem Trocknen und Zerreiben ein braunes Pulver dar, welches bei 94—96° C. unter Zersetzung schmilzt, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich ist, denselben jedoch eine rothe Farbe ertheilt. Aus diesen gefärbten Flüssigkeiten nimmt Seide den Farbstoff mit schmutzig-rother Farbe auf. In dünner Schicht zeigt auch diese Verbindung Dichroismus. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.248 g Substanz lieferten 35.8 ccm Stickstoff bei 14° C. nnd 730 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4$
N	16.30	16.00 pCt.

Die Amidosäure verhält sich gegen Kalilauge ähnlich der zuvor beschriebenen Verbindung; sie nimmt einen dunkleren Farbenton an, ohne sich zu lösen. Das entstandene Kaliumsalz bezitzt nach dem Trocknen eine braune Farbe. Auch hier ergab die Kaliumbestimmung für das normale Salz zu niedrige Zahlen; die Analyse lässt das Vorliegen einer aus gleichen Molekülen normalem Salze und freier Amidosäure bestehenden Verbindung vermuthen.

0.644 g Substanz lieferten 0.085 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_4O_4K + C_{18}H_{14}N_4O_4$
K	5.92	5.28 pCt.

Von Wasser wird die Substanz in sehr geringer Menge mit gelbrother Farbe aufgenommen. Fügt man zu dieser Lösung Essigsäure hinzu, so schlägt die Farbe in Roth um, welch' letztere wiederum bei Zusatz von Salzsäure in violet übergeht. Es entspricht dieser Farbenwechsel den drei Verbindungsstufen: Alkalisalz, freie Amidosäure und Säuresalz.

m-Nitrobenzolazo-α-naphtylglycin.

Das salzsaure Salz dieser Verbindung wurde analog den beiden vorigen Verbindungen durch Vereinigung von α-Naphtylglycin mit *m*-Nitrodiazobenzol in salzsaurer Lösung dargestellt. Das Diazotiren

des *m*-Nitranilins geschah unter Eiskühlung. Bei der Vereinigung der Componenten tritt sofort intensive Rothfärbung ein und das salzsaure Salz scheidet sich als dunkelrother Niederschlag ab. Auch hier wurde das Salz nach der Trennung von der Mutterlauge zur Vermeidung von Dissociation nochmals mit Salzsäure behandelt.

Der Körper zeigt im trockenen Zustande eine rothbraune Farbe, schmilzt bei 177° C., ist in Wasser, Benzol und Chloroform unlöslich, in Alkohol und Aceton wenig löslich mit gelber Farbe. Fügt man zu den letzteren Lösungen alkoholische Salzsäure hinzu, so erhalten dieselben die Eigenschaft, in dünner Schicht violet zu erscheinen. Es erklärt sich diese Erscheinung wohl dadurch, dass in der anfänglichen Lösung die Substanz im dissociirten Zustande vorhanden ist, bei Zusatz von Salzsäure jedoch wiederum Bildung des Salzes eintritt und der Lösung des letzteren die beobachtete Eigenschaft zukommt.

Die analog der vorigen Chlorbestimmung ausgeführte Analyse ergab:

0.464 g Substanz lieferten 0.164 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4HCl$.
Cl	8.74	9.16 pCt.

Das salzsaure Salz lässt sich durch Behandeln mit Kaliumcarbonatlösung in das Kaliumsalz überführen, welch' letzteres in warmem Wasser leicht löslich ist. Die Lösung des Salzes lässt sich im warmen Zustande leicht filtriren, zeigt jedoch die eigenthümliche Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, wodurch die Reinigung des Salzes durch Krystallisation unmöglich gemacht wird. Die Eigenschaft des Gelatinirens wird indessen aufgehoben durch Zusatz reichlicher Mengen Kaliumchloridlösung. Während das Salz in der Wärme in Kaliumchloridlösung ziemlich leicht löslich ist, ist es darin in der Kälte fast unlöslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in gelbbraunen mikroskopischen Nadeln ab. Das so abgeschiedene Salz wurde von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, nach dem Trocknen mit wenig abgekühltem Wasser gleichmässig verrieben und abermals von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Die so dargestellte Verbindung schmilzt bei 213—214° C., löst sich leicht in warmem destillirtem Wasser, etwas schwerer in Alkohol zu intensiv gelbroth gefärbten Lösungen. Das Salz besitzt die normale Zusammensetzung, wie aus der folgenden Analyse, welche analog der vorigen Kaliumbestimmung ausgeführt wurde, hervorgeht:

0.723 g Substanz lieferten 0.155 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{13}N_4O_4K$
K	9.62	10.05 pCt.

Versetzt man die stark verdünnte Lösung des Salzes mit Säuren, so zeigt sich auch hier mit den drei Verbindungsstufen Farbenwechsel: bei Zusatz von Essigsäure wird die Lösung roth, bei Zusatz von Salzsäure violet. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes nimmt Seide den Farbstoff mit lebhaft rother Farbe auf.

Die Darstellung der freien Amidosäure geschieht in einfacher Weise durch Versetzen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Essigsäure bis zur sauren Reaction. Der entstehende Niederschlag wird beim Erwärmen krystallinisch und zeigt sich unter dem Mikroskope in Form blauer Nadeln. Nach dem Auswaschen und Trocknen besitzt die Substanz eine röthlichbraune Farbe, erscheint in dünner Schicht bei durchgehendem Lichte blau und schmilzt bei 139° C. unter lebhafter Gasentwicklung. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0.202 g Substanz lieferten 28 ccm Stickstoff bei 10° C. und 733 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_4$		Gefunden
N	16.00	15.98 pCt.

Die freie Amidosäure ist in Wasser unlöslich und auch in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln entweder gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen löslich. Aether und Aceton färben sich in Berührung mit der Substanz gelb, Chloroform und Eisessig roth. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Verbindung unter vorübergehender Violetfärbung mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe, letztere geht jedoch bei Zusatz von wenig Wasser in Roth über.

Aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung nimmt Seide den Farbstoff mit gelbrother Farbe auf.

---

236. Arthur Weinberg: Ueber *p*-Amidoalkyl-*o*-toluidin.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Während das *p*-Amidodialkylanilin, dieses für die Farbenindustrie so überaus wichtige Durchgangsmaterial, nach allen Richtungen hin untersucht ist, kennt man das theoretisch nahestehende homologe *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin bis jetzt noch nicht. Zahlreich mögen allerdings die Versuche sein, die in den Laboratorien der grossen Fabriken angestellt worden sind, um zu diesem Analogon des werthvollen Diamins zu gelangen. Auf dem Wege aber, der zu dem Phenylderivat führt, kan man zum Tolylderivat nicht gelangen. Das

Dimethyl-*o*-toluidin giebt, wie Wurster und Riedel schon 1879 fanden[1]), keine Nitrosoverbindung; Diazokörper lassen sich bekanntlich mit Dimethyl-*o*-toluidin nicht vereinigen und beim Nitriren erhält man keine Paranitroverbindung.

Es ist gelungen, das *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin in anderer Weise zu erhalten und zwar ausgehend von dem von Fischer und Hepp[2]) gefundenen *p*-Nitrosomonoäthyl-*o*-toluidin.

Bei der Darstellung dieser Nitrosoverbindung wurde die Beobachtung gemacht, dass die in analogen Fällen unumgängliche Anwendung alkoholischer Salzsäure hier durchaus nicht erforderlich war. Das Monoäthyl-*o*-tolylnitrosamin löst sich in concentrirter wässriger Salzsäure ohne jede Zersetzung als salzsaure *p*-Nitrosoverbindung auf. In bekannter Weise[3]) wurde diese zum *p*-Amido-monoäthyl-*o*-toluidin reduzirt. Zur Reinigung wird die Base am besten im doppelten Volumen Alkohol gelöst und die annähernd äquivalente Menge 50procentiger Schwefelsäure hinzugegeben. Beim Abkühlen der Lösung erhält man dann das neutrale Sulfat in grossen Krystallen, die durch Auswaschen mit Alkohol, worin sie kaum löslich sind, farblos und rein erhalten werden. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{14}N_2 . H_2SO_4$
S	12.8	12.9 pCt.

Durch Titration mit Normalnitrit wurde die merkwürdige Thatsache festgestellt, dass nur ein Molekül salpetriger Säure auf ein Molekül des secundär-primären Diamins verbraucht wurde. Die Einwirkung geht nicht weiter als bis zur Bildung einer Diazoverbindung, welche die bekannten charakteristischen Reactionen des diazotirten Dimethyl-*p*-phenylendiamins zeigte. Das aus dem Sulfat abgeschiedene *p*-Amido-monoäthyl-o-toluidin siedet unzersetzt bei 272° (corr.)

Wird diese Base mit einem Ueberschuss von Eisessig erhitzt, so nimmt die Diazoreaction rasch ab und verschwindet schliesslich fast ganz. Verdünnt man mit Wasser, so fällt das *p*-Acetamido-äthyl-*o*-toluidin in zähflüssiger Form aus. Beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Lösung der Verbindung wird ein farbloses Oel erhalten, das nach kurzer Zeit zu einer spröden glasigen Masse erstarrt.

Das *p*-Acetamido-äthyl-*o*-toluidin bildet leichtlösliche Salze. Es zeigt die Eigenschaften eines secundären Monamins und absorbirt ein Aequivalent salpetriger Säure unter Bildung eines in Wasser unlöslichen Nitrosamins, das als gelbliches Oel erhalten wurde.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1796; neuerdings bestätigt durch Menton, Ann. Chem. Pharm. 268, 332.

[2]) Diese Berichte XX, 2997.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 243, 307.

Wird die Acetverbindung mit der äquivalenten Menge Bromäthyl im geschlossenen Gefäss in alkoholischer Lösung erwärmt, so ist nach ca. 12 Stunden bei einer Probe nur noch eine geringe Trübung von Nitrosamin bei Zusatz von Nitrit wahrzunehmen. Zu der von Alkohol befreiten salzsauren Lösung des Reactionsproductes wird, so lange die salpetrige Säure absorbirt wird, Nitrit hinzugegeben, das gebildete Nitrosamin ausgeäthert und die wässerige Lösung vorsichtig alkalisch gemacht.

Das sich abscheidende Oel ist *p*-Acetamido-diäthyl-*o*-toluidin, eine starke einsäurige Base, vollständig indifferent gegen salpetrige Säure. Erwärmt man sie in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit Kalihydrat, so tritt Verseifung ein, die an der fortschreitenden Bildung eines diazotirbaren Amins verfolgt werden kann. Das abgeschiedene ölige Product der Verseifung wird in 2—3 Theilen Alkohol gelöst und ein Theil 50procentiger Schwefelsäure hinzugefügt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Sulfat aus; es wird durch Waschen mit Alkohol rein erhalten. Alkalien scheiden aus seiner wässrigen Lösung das

p-Amidodiäthyl-*o*-toluidin

ab. Die reine Base ist farblos und verändert sich nicht an der Luft. Sie siedet unzersetzt bei 260—261°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{18}N_2$
C	73.9	74.1 pCt.
H	10.6	10.1 »
N	16.1	15.8 »

Das *p*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin bildet gut krystallisirende Salze.

Sulfat: farblose Prismen, die im Exsiccator verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{18}N_2 . H_2SO_4$
S	11.4	11.6 pCt.

Chlorhydrat: Glänzende Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{18}N_2$ (HCl)
Cl	16.0	16.5 pCt.

Mit salpetriger Säure behandelt, geht die Base in eine leichtlösliche hellgelbe Diazoverbindung über.

Es wurde nun versucht, das *p*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin in den verschiedenen Farbstoffsynthesen an Stelle von *p*-Amidodiäthylanilin zu verwenden. Die Lauth'sche Reaction und die Indamin- (Safranin)-Bildung konnten am sichersten Aufschluss über das Verhalten des neuen Körpers geben. Aber es gelang weder mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid ein Thionin, noch mit Thioschwefelsäure und Chromat eine Thiosulfosäure, noch mit Monaminen und Chromat ein Indamin zu erhalten.

Dies anormale Verhalten des *p*-Amidodiäthyltoluidins gab Veranlassung zu einem näheren Studium des *p*-Amido-monoäthyl-*o*-toluidins, sowie überhaupt der tertiären und secundären Derivate des *o*-Toluidins. Alle bis dahin gemachten Beobachtungen trugen dazu bei die Vorstellung wach zu rufen, dass in dem dialkylirten *p*-Toluylendiamin die substituirte Amidogruppe sich gewissermaassen quaternär mit der Orthomethylgruppe verbunden und dass die secundäre Base dem tertiären Dimethyl-*p*-phenylendiamin nahe stehe. Für eine innere Bindung im Dialkyl-*o*-toluidin spricht ausser den chemischen Reactionen folgende physikalische Beobachtung. Vergleicht man die Siedepunkte des primären, secundären und tertiären Anilins und Toluidins, so ergeben sich folgende Differenzen [1])

Base	Siedepunkt (corr.)	Differenz
Anilin	182,5	
		+ 20
Monoäthylanilin	202,5—203	
		+ 11
Diäthylanilin	213—214	
o-Toluidin	197—198	
		+ 17
Monoäthyl-*o*-toluidin	214—214,5	
		— 9
Diäthyl-*o*-toluidin	205—206	
m-Toluidin	202	
		+ 19
Monoäthyl-*m*-toluidin	221—222	
		+ 10
Diäthyl-*m*-toluidin	231—231,5	
p-Toluidin	198	
		+ 19
Monoäthyl-*p*-toluidin	217	
		+ 12
Diäthyl-*p*-toluidin	228,5—229	

Der Siedepunkt erhöht sich regelmässig entsprechend der Vergrösserung des Moleküls, nur bei der Diäthylirung des *o*-Toluidins sinkt der Siedepunkt.

[1]) Die Siedepunkte wurden mit sorgfältig gereinigten Basen neben einander bestimmt.

Die Annahme der pseudotertiären Natur des *p*-Amidomonoalkyl-*o*-toluidins wurde durch die Versuche bestätigt. Der Lauth'schen Reaction unterworfen, liefert es das Thionin ebenso glatt wie Dimethyl-*p*-phenylendiamin, während bekanntlich aus Monoalkyl-*p*-phenylendiamin nur geringe Mengen Farbstoff entstehen.[1]) Analog verhält es sich auf allen Gebieten. Es lässt sich glatt in Indamine überführen und liefert quantitativ Thiosulfosäure. Da Thiosulfosäuren secundärer Basen bisher nicht bekannt sind, mag kurz erwähnt werden, dass die *p*-Amidomonoäthyl-*o*-toluidinthiosulfosäure in farblosen glänzenden Prismen erhalten wird, wenn man der von Bernthsen[2]) für die Einführung des Thioschwefelsäurerestes in das Phenylendiamin gegebenen Vorschrift folgend, äquivalente Mengen *p*-Amidomonoäthyl-*o*-toluidin und Thioschwefelsäure mit einer einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromat oxydirt. Die Säure ist in Wasser nahezu unlöslich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{14}N_2S_2O_3$
S	23.7	24.4 pCt.

Schliesslich sei noch auf eine merkwürdige Thatsache hingewiesen, die zur Stütze der aufgestellten Hypothese dient: Dialkyl-*o*-toluidin lässt sich weder mit Aldehyden der Fettreihe noch mit aromatischen Aldehyden condensiren, während Monoalkyl-*o*-toluidin sich mit Aldehyden glatt zu den entsprechenden Diamidoditolylmethanderivaten vereinigt. Die Leukobasen aus Monoalkyl-*o*-toluidin lassen sich ferner (im Gegensatz zu den analogen Derivaten aus Monoalkylanilin) leicht und glatt in die Carbinole überführen.

Es ist seltsam, dass eine so bequem zugängliche Substanz wie Monoäthyl-*o*-toluidin bisher niemals zu technischen Zwecken verwendet worden ist. Die daraus abgeleiteten Farbstoffe sind technisch wesentlich verschieden von den analogen Derivaten des Dimethylanilins und übertreffen diese zum Theil an Schönheit und Intensität.

Das negative Verhalten des Dialkyl-*o*-toluidins hat augenscheinlich die Techniker vom Studium der Alkylderivate des *o*-Toluidins zurückgehalten.

Mainkur, im Mai 1892. Anilinfarbenfabrik Cassella & Co.

---

[1]) Bernthsen und Goske, diese Berichte XX, 925.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 251, 50.

287. Helen Abbott Michaël und John Jeanprêtre: Ueber eine neue Bildungsweise von aromatischen Nitrilen.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Bekanntlich ist die Condensation von Aldehyden und Ketonsäuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als das Endresultat zweier Vorgänge aufgefasst worden, indem das erste Stadium dieser Reaction eine der Aldolbildung entsprechende Polymerisation darstellt, wobei ein secundäres Carbinol entsteht, und nun das Condensationsmittel auf die entstandene Verbindung und den Kohlenwasserstoff unter Wasserentziehung einwirkt. Diese Auffassung ist durch die schon von v. Baeyer [1]) beobachtete Wasserentziehung aus Gemischen von Carbinolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen unterstützt worden, sowie dadurch, dass später V. Meyer und Wurster [2]) aus Benzylalkohol und Benzol das Diphenylmethan, und Hemilian [3]) aus Diphenylcarbinol und Benzol das Triphenylmethan darstellten, und namentlich dass man in gewissen Fällen die Bildung von solchen intermediären Zwischenproducten constatirt hat. Es schien uns möglich auch die durch Addition von Blausäure auf Aldehyde und Ketone entstehende Hydroxynitrile, welche als Carbinolderivate aufgefasst werden können, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu condensiren, wodurch man zu einer neuen Synthese von aromatischen Nitrilen gelangen würde. Die folgenden Versuche mit Mandelsäurenitril und verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigen, dass in der That diese Synthese mit Leichtigkeit ausführbar ist.

Es wurde zuerst versucht, das Diphenylacetonitril darzustellen und zu diesem Zwecke haben wir zu einem Gemisch von einer Lösung von einem Theile Mandelsäurenitril und zwei Theilen Benzol etwa ein Theil Phosphorpentoxyd zugesetzt; und, nachdem in der Kälte keine Einwirkung stattfand, auf dem Wasserbade während 5 Stunden erwärmt. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser gewaschen, behufs Entfernung der Phosphorsäure, und mehrmals mit Benzol ausgezogen. Eine bedeutende Menge, durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Mandelsäurenitril allein entstandener Verbindungen blieben als in Benzol unlösliche stark gefärbte Harze zurück, während der Destillationsrückstand der filtrirten Benzollösung durch Destillation im Vacuum etwa ein Drittheil der angewandten Menge Mandelsäurenitrils an einem gelblichen Oele lieferte, das bald nachher erstarrte. Unter 45 mm ging die Verbindung gegen 200° über und schmolz nach

[1]) Diese Berichte VI, 221.
[2]) Diese Berichte VI, 963.
[3]) Diese Berichte VII, 1203.

einigen Krystallisationen aus Ligroïn bei 72°. Anschütz und Romig [1]) haben durch Erhitzen von Cyanquecksilber mit Diphenylbromäthan ebenfalls das Diphenylessigsäurenitril dargestellt und denselben Schmelzpunkt beobachtet.

Unter ganz ähnlichen Bedingungen wurde der Versuch mit einem Gemisch von Mandelsäurenitril und Toluol ausgeführt und er nahm auch einen entsprechenden Verlauf. Nach Entfernung des Toluols destillirte bei 40 mm Druck gegen 240° eine gelbliche Flüssigkeit die ebenfalls bald erstarrte und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 61° lieferte, die in absolutem Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Eine Verbrennung ergab folgende für Tolylphenylacetonitril stimmende Zahlen.

I. 0.2096 g gab 0.6697 g Kohlensäure und 0.1294 g Wasser.
II. 0.2819 g Substanz lieferte 16.5 cc Stickstoff bei 12° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_6H_5 . <^{CN}_{C_6H_4 . CH_3}$		Gefunden I.	II.	
C	86.95	86.90	—	pCt.
H	6.28	6.84	—	»
N	6.77	—	6.90	»

Dieselbe Verbindung ist schon von Neure [2]) auf eine umständliche Weise gewonnen worden, indem er Chlorphosphor auf Paraphenyltolylessigsäureamid einwirken liess, mit dem Unterschied, dass der Schmelzpunkt derselben von ihm zu 59° angegeben wurde.

Um die bedeutende Verharzung, die sich bei den beschriebenen Condensationen zeigt zu verringern, haben wir als wasserentziehendes Mittel Zinntetrachlorid benutzt, und auf diese Weise kann man in der That eine bedeutend bessere Ausbeute erzielen. Zu einer Lösung von Mandelsäurenitril in Toluol, in molecularen Verhältnissen, wurde die Hälfte am Gewichte von Zinntetrachlorid zugesetzt und das Gemisch färbte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur stark dunkel; die Reaction wurde aber durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt, wobei sich nur eine ganz geringe Entwicklung von Blausäure bemerkbar machte. Das Ganze wurde in Wasser gegossen und nach Zusatz von etwas Aether getrennt. Durch Destillation des Aetherrückstandes im Vacuum wurden neben unverändertem Toluol und etwas Benzaldehyd etwa 30 pCt. der theoretischen Ausbeute von Tolylphenylacetonitril als schwach gefärbtes, bald erstarrendes Oel gewonnen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 233, 349.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 250, 149.

Zur Bereitung der Säure haben wir das Nitril mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, wobei aber nach 12 Stunden noch keine Verseifung stattgefunden hatte. Letztere Operation gelingt, wenn das Nitril während 6 Stunden mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung am Rückflusskühler erwärmt wird. Nach Entfernung des Alkohols und Zusatz von Wasser fällt beim Ansäuern ein roth gefärbtes Oel aus, welches wir zur Reinigung in Ammoniak lösten und durch Zusatz von Chlorbaryum in das fast unlösliche Baryumsalz der Tolylphenylessigsäure verwandelten. Durch Krystallisation aus Alkohol kann es, wie Zincke[1]) beschreibt, leicht gereinigt werden; eine Krystallwasserbestimmung, die 2 Mol. Krystallwasser ergab, stimmt mit den Angaben von Zincke überein.

0.2203 g Substanz gaben 0.0145 g Wasser.

Ber. für $C_{28}H_{24}O_4Ca\,2H_2O$		Gefunden
H_2O	6.84	6.59 pCt.

Durch Zersetzen dieses Salzes mit verdünnter Salzsäure gewinnt man die entsprechende Säure von Neuem als Oel, das in kurzer Zeit fast vollständig fest wird. Nach einigen Krystallisationen aus Alkohol erhielten wir die Verbindung rein mit dem schon von Zincke gefundenen Schmelzpunkt 115°.

Wir versuchten ferner Mandelsäurenitril mit Mesitylen zu condensiren und zwar so, dass auf 3 Theile Nitril 2 Theile Mesitylen und 1 Theil Zinntetrachlorid, während 6 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt wurden. Durch Behandeln der Reactionsmasse mit Wasserdampf wurde unverändertes Mesitylen entfernt, das aus dem Rückstand gewonnene Oel, etwa 40 pCt. der theoretischen Menge, wurde bei 40 mm Druck zwischen 220° und 230° destillirt. Das Destillat erstarrt sogleich und wurde durch wiederholte Krystallisation aus Ligroïn und verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Prismen erhalten, die constant bei 91° schmolzen.

Die folgende Verbrennung stimmt mit Phenyltrimethylphenylacetonitril überein.

Ber. für $C_6H_5-CH<^{CN}_{C_6H_2.(CH_3)_3}$		Gefunden
C	86.80	86.57 pCt.
H	7.23	7.48 »

Mit Naphtalin und Mandelsäurenitril geht die Condensation viel leichter vor sich als mit Benzol oder Toluol. Um das Phenylnaphtylacetonitril darzustellen, haben wir zuerst Phosphorpentoxyd auf das blosse Gemisch der beiden Körper einwirken lassen, aber es

[1]) Diese Berichte X, 997.

fand eine starke Blausäure-Entwickelung unter tiefgehender Verharzung statt. Wir haben daher das Nitril wie das Naphtalin in Chloroform gelöst und nach Zusatz des Phosphorpentoxyds während sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde alsdann mit Wasser behandelt und zur Trennung von den harzigen Nebenproducten mit Aether ausgeschüttelt; der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb, wurde im Vacuum rectificirt, wo, nachdem unverändertes Naphtalin übergegangen war, unter 45 mm Druck ein gelbes dickflüssiges Oel bei 280° ohne Zersetzung destillirte. Im Exsiccator erstarrte das ganze Destillat nach kurzer Zeit und die Masse wurde zur Reingewinnung aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten das neue Nitril auf diese Weise in schönen farblosen Prismen, die bei 97° schmolzen. Sie sind ziemlich löslich in Alkohol und Chloroform, weniger löslich in Aether und fast unlöslich in Ligroïn und Wasser. Durch folgende Verbrennung wird die Zusammensetzung als Naphtylphenylacetonitril bestätigt.

0.2295 g gaben 0.7481 g Kohlensäure und 0.1175 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5.CH<^{CN}_{C_{10}H_7}$		Gefunden
C	88.88	89.33 pCt.
H	5.76	5.69 »

Selbst unter diesen Bedingungen ist die Ausbeute immer noch gering und geht nicht über 10 bis 12 pCt. der Theorie. Wurde dagegen Zinntetrachlorid als Condensationsmittel in Anwendung gebracht, so gelangten wir zu weit günstigeren Resultaten. Das Naphtalin wurde in Chloroform gelöst, dieselbe Menge Mandelsäurenitril zugefügt und mit der Hälfte des Gewichtes Zinntetrachlorid versetzt. Das Ganze erwärmte man während zehn Stunden auf dem Wasserbade, behandelte dann behufs Entfernung unveränderten Naphtalins und etwas gebildeten Benzaldehyds mit Wasserdampf und zog den Rückstand mit Aether aus. Wir gewannen auf diesem Wege 40 bis 45 pCt. der Theorie eines rothbraunen sehr dicken Oeles, das unter 38 mm Druck fast vollständig zwischen 271° bis 274° als gelbliche schön grünfluorescirende Flüssigkeit überging; sobald alles fest geworden war, reinigten wir das Product wie oben angegeben, durch Krystallisation aus Alkohol.

Die Verseifung dieses Naphtylphenylacetonitrils gelingt durch zweistündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali, und zwar kamen auf einen Theil Nitril zwei Theile Kalihydrat in Anwendung. Versetzt man die noch heisse Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das Kaliumsalz der Säure in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Aus der wässerigen Lösung des

Salzes fällt beim Ansäuern rein weisse Naphtylphenylessigsäure nieder, die nach Krystallisation aus Alkohol constant bei 141° schmilzt. Die Verbrennung dieser Säure gab folgende Zahlen:

0.1605 g Substanz gaben 0.4830 g Kohlensäure und 0.0770 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5.CH<^{COOH}_{C_{10}H_7}$		Gefunden
C	82.44	82.05 pCt.
H	5.33	5.34 »

Diese Säure bildet prismatische Säulen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind, weniger leicht in Benzol und gar nicht in Wasser.

Die hier mitgetheilte Synthese von aromatischen Nitrilen besitzt ein zweifaches Interesse, da sie gestattet, sonst sehr schwierig darstellbare Körper leicht in jeder Quantität zu erhalten und sie ermöglicht deshalb das Verhalten solcher Nitrile[1]) gegen Natrium leichter zu studiren.

Wir beabsichtigen die neuen Nitrile in dieser Beziehung zu untersuchen, sowie Versuche über die Condensation von anderen aromatischen, sowie auch fetten Hydroxynitrilen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen anzustellen, und möchten uns die weitere Ausarbeitung dieses Themas vorbehalten.

---

238. Julius Tafel: Ueber die Oxydation hydrirter Pyridin- und Chinolinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über das Strychnin[2]) machte sich mir der Mangel einer Methode fühlbar, die Derivate des Piperidins und des Tetrahydrochinolins glatt in die entsprechenden Pyridin- und Chinolinkörper überzuführen. Einzelne derartige Uebergänge sind allerdings schon bekannt. So hat A. W. v. Hofmann[3]) durch Destillation des Coniinchlorhydrats mit Zinkstaub Conyrin gewonnen und das Auftreten von Chinolin als Oxydationsproduct des Tetrahydrokörpers ist bei der Einwirkung einer Reihe von Oxy-

---

[1]) V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 250, 118.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 268, 234.
[3]) Diese Berichte XVII, 825.

dationsmitteln [1]), zuletzt von Lellmann und Reusch [2]) bei der Anwendung von Nitrobenzol beobachtet worden. Ferner hat J. Ziegler [3]) aus dem salzsauren Salze des Bz-Nitrosotetrahydrochinolins durch Kochen mit Wasser das Hydrochlorat des Bz-Amidochinolins erhalten. Aber diese Operationen bieten bei Derivaten so complicirter Natur, wie sie in manchen Alkaloïden vorliegen, keinerlei Aussicht auf Erfolg. Ich habe daher die verschiedensten Oxydationsmittel in ihrem Verhalten gegen Piperidin und Tetrahydrochinolin einer erneuten Untersuchung unterworfen und speciell auf ihre Brauchbarkeit für die erwähnten Zwecke geprüft.

Das Tetrahydrochinolin reducirt Silbernitrat schon in der Kälte [4]), dabei tritt Geruch nach Chinolin auf. Reibt man die Base mit trockenem Silberoxyd zusammen, so tritt häufig spontan, sicher beim Erwärmen die Oxydation unter heftiger Feuererscheinung und so starker Wärmeentwicklung ein, dass das gebildete Silber zu einer kompakten Masse zusammensintert. Etwas gemässigter verläuft die Reaction bei Anwendung von Quecksilberoxyd. Erhitzt man ein Gemenge desselben mit Tetrahydrochinolin vorsichtig, bis die Reduction eben beginnt, so destilliren reichliche Mengen von Chinolin ab, während ein grosser Theil Substanz verharzt. Auch beim Kochen des Hydroderivats mit Quecksilberoxyd in Xylollösung tritt Oxydation ein, aber die Bildung amorpher Producte überwiegt auch dann. Dagegen habe ich in einer wässerigen Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd ein vorzügliches Mittel gefunden, aus Tetrahydrochinolin glatt Chinolin zu gewinnen. Das Salz wirkt offenbar schon in der Kälte auf die Hydrobase ein, doch bildet sich dabei noch kein oder nur ganz wenig Chinolin. Erst wenn im geschlossenen Rohr auf 130 bis 150° erhitzt wird, erfolgt glatte Oxydation unter Abscheidung metallischen Quecksilbers [5]).

Das Piperidin verhält sich gegen Silberoxyd ähnlich, wie das Tetrahydrochinolin und wird auch von einer wässerigen Quecksilberacetatlösung bei 130° angegriffen, aber es werden dabei nur geringe Mengen von Pyridin gebildet. Als brauchbares Mittel zur Gewinnung des letzteren aus Piperidin hat sich das Silberacetat erwiesen, welches auf eine essigsaure Lösung der Base bei ca. 180° unter Abscheidung metallischen Silbers einwirkt. Desgleichen konnte ich durch Silberacetat Conyrin in befriedigender Ausbeute aus Coniin gewin-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 735.
[2]) Diese Berichte XXII, 1390.
[3]) Diese Berichte XXI, 866.
[4]) Leo Hoffmann und W. Koenigs, diese Berichte XVII, 730.
[5]) Aehnlich wirkt Kupferacetat. Seine Verwendung bietet aber vor der des Quecksilbersalzes keine Vorzüge.

nen. Auf Tetrahydrochinolin wirkt Silberacetat nicht in der gewünschten Richtung ein.

Gemeinschaftlich mit Herrn Ignatz Vogel bin ich damit beschäftigt, die genannten Oxydationsmittel auf eine grössere Zahl hydrirter Basen wirken zu lassen und auch die bisher unberücksichtigt gelassenen Nebenreactionen zu untersuchen.

Pyridin aus Piperidin.

2.5 g reines Piperidin wurden in 25 ccm 10procentiger Essigsäure gelöst und mit 30 g Silberacetat in einer Röhre von Kaliglas 4 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entweichen beträchtliche Mengen Kohlensäure. Das Silberacetat ist vollkommen verschwunden und das Silber hat sich als graue schwammige Masse ausgeschieden. Die Flüssigkeit ist braun gefärbt. Sie wird filtrirt, das Silber mit wenig Wasser gewaschen, das Filtrat mit viel festem Kali versetzt und direct destillirt. Dabei geht eine heftig nach Pyridin riechende, aber noch stark alkalisch reagirende Flüssigkeit über, welche neben Wasser und Pyridin unverändertes Piperidin enthält. Die Trennung dieser beiden Basen gelingt sehr einfach und vollständig auf folgende Weise: Die Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie eben Lackmus schwach röthet und dann aus einem 140° heissen Oelbade destillirt, bis nichts mehr übergeht. Das jetzt erhaltene Destillat reagirt noch schwach auf Kurkuma, enthält also neben Pyridin noch geringe Mengen Piperidin. Wenn man aber dieselbe Behandlung einmal wiederholt, so bleibt alles Piperidin als Sulfat zurück. Die wässerige Lösung von Pyridin wird wieder mit festem Kali destillirt und das Destillat mit Baryumoxyd völlig entwässert. Seine Menge betrug dann auf 10 g Piperidin 3.5 g, während aus dem bei der Destillation zurückgebliebenen Sulfat durch Destillation mit Alkali und Trocknen des Destillates über Baryumoxyd 2.5 g wasserfreies, zwischen 107 und 108° siedendes Piperidin regenerirt wurden.

Das Oxydationsproduct siedete bis zum letzten Tropfen zwischen 114 und 116°. Seine Identität mit Pyridin wurde durch die Analyse und durch die Vergleichung der Platindoppelsalze und der Quecksilberchloridverbindungen[1]) ausser Zweifel gesetzt.

0.2579 g gaben 0.7166 g Kohlensäure und 0.1520 g Wasser.
0.1076 g gaben 16.9 ccm Stickstoff bei 21° und 750 mm Druck.

	Ber. für C_5H_5N	Gefunden
C	75.95	75.78 pCt.
H	6.33	6.55 »
N	17.72	17.64 »

[1]) Vergl. Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 247, 5.

Nach den angegebenen Zahlen werden 50 pCt. des überhaupt angegriffenen Piperidins in Pyridin verwandelt, wenn man, wie ich dies gethan, noch der Gleichung

$$C_5 H_{11} N + 6 Ag C_2 H_3 O_2 = C_5 H_5 N + 6 C_2 H_4 O_2 + 6 Ag$$

berechnete Menge Silberacetat anwendet. Bei entsprechender Vermehrung des Oxydationsmittels wird wohl alles Piperidin angegriffen werden. Ich habe aber vorgezogen, bei dieser Untersuchung stets mit den berechneten Mengen zu arbeiten, weil ich glaube, dabei das klarste Bild von der Wirkung der verschiedenen Oxydationsmittel zu erhalten.

Conyrin aus Coniin.

4 g reines Coniin wurden in 25 ccm Wasser und 2 g Eisessig gelöst und mit 32 g Silberacetat 6 Stunden auf 180° erhitzt. Auch hier war die Reduction vollständig, beim Oeffnen des Rohrs entwich viel Kohlensäure. Das dunkelbraune Filtrat wurde mit festem Kali aus einem 210° heissen Oelbade destillirt, das alkalisch reagirende Destillat mit Schwefelsäure ganz schwach angesäuert und widerholt mit kleinen Mengen Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde über Kali getrocknet und destillirt. Nachdem der Aether übergegangen, stieg das Thermometer rapide auf 166° und das Ganze ging bis 169° über. Von diesem Producte habe ich aus 8 g Coniin 2.6 g erhalten, während aus der schwefelsauren Lösung durch Destillation mit Alkali etc. 3.5 g Coniin regenerirt werden konnten. Von dem überhaupt angegriffenen Coniin sind also bei Anwendung der berechneten Menge Silbersalz nahezu 60 pCt. in Conyrin verwandelt worden. Zur Analyse wurde das Oxydationsproduct nochmals über Baryumoxyd destillirt.

0.1962 g gaben 0.5709 g Kohlensäure und 0.1634 g Wasser.
0.1500 g gaben 14.9 ccm Stickstoff bei 11° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_8 H_{11} N$	Gefunden
C	79.34	79.36 pCt.
H	9.09	9.25 »
N	11.57	11.69 »

Nach seinem Siedepunkt, seiner Löslichkeit, seinem Geruch und endlich dem Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes zu schliessen, ist das Product ohne jeden Zweifel identisch mit dem von A. W. v. Hofmann (l. c.) dargestellten Conyrin.

Chinolin aus Tetrahydrochinolin.

5 g reines, aus dem mehrmals umkrystallisirten Hydrochlorat[1]) bereitetes Tetrahydrochinolin wurden in einer Röhre zu der heissen Lösung von 25 g essigsaurem Quecksilberoxyd in 25 ccm Wasser ge-

[1]) Vergl. W. Koenigs, diese Berichte XVII, 729.

geben. Dabei tritt zuerst eine milchige Trübung auf und nach kurzer Zeit erstarrt der Rohrinhalt zu einer amorphen Masse. Die zugeschmolzene Röhre wird 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Es ist dann alles Quecksilberacetat reducirt und das Quecksilber hat sich neben wenig Harz in Kügelchen abgeschieden. Darüber steht eine braunrothe Lösung. Ueberdruck ist nicht vorhanden. In die mit Alkali übersättigte Lösung wird Wasserdampf eingeblasen, wobei ein nach Chinolin riechendes Oel übergeht. Zur Entfernung von unverändertem Tetrahydrochinolin wird das Oel mit Salzsäure aufgenommen und zu der Lösung Natriumnitrit zugefügt. Nach mehrstündigem Stehen werden die geringen Mengen gebildeten Nitrosamins sorgfältig mit Aether ausgezogen. Die saure Lösung wird dann mit Alkali übersättigt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und mit Kali getrocknet. Nach völligem Abdestilliren des Aethers hinterblieben 3.7 g eines Oels, welches sich nach Geruch, Siedepunkt und Analyse als reines Chinolin erwies.

0.1861 g gaben 0.5690 g Kohlensäure und 0.0955 g Wasser.
0.1700 g gaben 16.5 ccm Stickstoff bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für C_9H_7N	Gefunden
C	83.72	83.39 pCt.
H	5.43	5.70 »
N	10.85	11.08 »

Die Menge des Productes entspricht 75 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute. Die Nebenproducte der Oxydation scheinen dieselben amorphen Stoffe zu sein, wie sie bei Anwendung anderer Oxydationsmittel als Hauptproducte erhalten werden.

Im Anschluss an das Vorstehende habe ich Silberacetat auf eine wässerige Lösung von Nicotin einwirken lassen und dabei eine in Wasser schwer lösliche, nicht alkalisch reagirende Base vom Siedepunkt 275° (uncorr.) erhalten, welche aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem von Cahours und Etard[1]) durch Erwärmen des Nicotins mit Alkali und rothem Blutlaugensalz erhaltenen Körper ist.

Herrn cand. chem. Vogel, welcher mich bei der vorliegenden Arbeit, wie überhaupt bei meinen Untersuchungen der beiden letzten Semester in schätzenswerthester Weise unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

---

[1]) Bulletin de la Soc. chimique **34**, 452.

239. A. Pinner: Ueber das sog. Dibenzimidin.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung vom 25. April von Hrn. A. Pinner.)

Im Januarheft unserer Berichte vom Jahre 1878 habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Friedr. Klein eine Verbindung beschrieben,[1]) welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das damals eben entdeckte Benzamidin erhalten worden war. Diese Verbindung hatte in der Analyse folgende Zahlen ergeben:

C = 75.34 pCt., H = 5.70 pCt., N = 18.41 pCt.

Aus diesen Zahlen liess sich nur die Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ berechnen, welche die Zusammensetzung besitzt:

C = 75.33 pCt., H = 5.83 pCt., N = 18.83 pCt.

Auch die Entstehung der Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ liess sich sehr leicht dadurch erklären, dass durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Benzamidin aus zwei Molekülen des Letzteren ein Mol. Ammoniak abgespalten würde. Wir haben damals die Reactionsgleichung aufgestellt:

$$2\,C_7H_8N_2 + C_4H_6O_3 = C_{14}H_{13}N_3 + C_2H_3ONH_2 + C_2H_4O_2$$

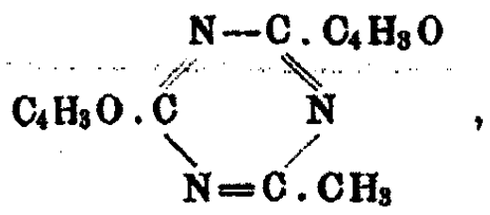
und die Verbindung zuerst als Dibenzenylimidoimid, später kürzer als Dibenzimidin bezeichnet.

Da bei der Zuverlässigkeit des Hrn. Klein, welcher die Analysen ausgeführt hat, nicht der geringste Zweifel an der Richtigkeit derselben aufkommen konnte, wurden nicht nur die Producte, welche man bei der ganz in gleicher Weise verlaufenden Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Tolenylamidin und auf Naphtamidin erhielt als Ditolenylimidin, $C_{16}H_{17}N_3$,[2]) und Dinaphtimidin, $C_{22}H_{17}N_3$,[3]) aufgefasst, obwohl die Analysenresultate nicht mehr so gut auf die aufgestellte Formel stimmten, sondern es wurde auch das Dibenzimidin später[4]) behufs Sicherstellung seiner Constitution in ein Bromid, ein Nitroproduct, eine Sulfonsäure übergeführt und bei den analysirten Verbindungen stets leidlich stimmende Zahlen erhalten. Freilich war eine Eigenschaft des vermeintlichen Dibenzimidins, welche mit der aufgestellten Formel nicht gut in Einklang zu bringen war, beobachtet worden, nämlich die ausserordentliche Festigkeit desselben. Während alle Imidoverbindungen, welche die Gruppe C=NH besitzen und in sehr grosser Zahl allmählich bekannt geworden sind, die Imidogruppe sehr leicht durch Sauerstoff austauschen lassen, war beim Dibenzimidin eine Abspaltung des Stickstoffs nur bei sehr

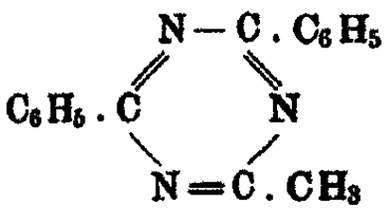
[1]) Diese Berichte XI, 8.
[2]) Diese Berichte XXI, 2257.
[3]) Diese Berichte XXV, 1437.
[4]) Diese Berichte XVII, 2711.

heftigem Angriff durch starke Alkalien oder Säuren bei hoher Temperatur und nur unter völligem Zerfall des Moleküls möglich. Ausserdem war es in keiner Weise möglich, ein Silbersalz des Imidins zu erhalten, während z. B. das Succinimidin ein solches Salz mit grosser Leichtigkeit liefert. Jedoch die Analyse musste alle Bedenken zerstreuen.

Als ich aber neulich eine Anzahl von Derivaten des Furfurans darstellte[1]) und auf das Furfuramidin, welches in allen seinen Reactionen dem Benzamidin sich völlig gleich verhielt, unter Anderem auch Essigsäureanhydrid einwirken liess, erhielt ich nicht das erwartete Difurfurimidin $C_4H_3O . C(NH) . NH . C(NH) . C_4H_3O$, sondern das Difurylmethylkyanidin oder Difurylmethyltricyamid



dessen Entstehung a. a. O. auseinandergesetzt ist. Dieses Kyanidin zeigte aber in auffallendem Maasse gleiche Eigenschaften wie das »Dibenzimidin«: Dieselbe Beständigkeit Angriffsmitteln gegenüber, dieselbe geringe basische Kraft u. s. f., so dass ich zu der Vermuthung kommen musste, das Dibenzimidin könnte vielleicht doch trotz der vorliegenden Analyse eine ganz andere, dem Difurylmethylkyanidin entsprechende Zusammensetzung besitzen und Diphenylmethylkyanidin



sein. Eine solche Verbindung ist vor mehreren Jahren von F. Krafft und A. von Hansen[2]) durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Benzonitril und Acetylchlorid erhalten und als Methyldiphenyltricyanid beschrieben worden. Ein Vergleich der Eigenschaften der von Krafft und v. Hansen dargestellten Substanz mit dem Dibenzimidin ergab nun merkwürdige Aehnlichkeit. Beide bilden feine Nadeln, welche bei 110° schmelzen, beide besitzen nur sehr geringe basische Eigenschaften, beide sind sehr beständig gegen Alkalien und Säuren. Ich habe deshalb das Dibenzimidin jetzt nochmals wiederholt von Hrn. Dr. Röwer analysiren lassen und gefunden, dass thatsächlich das aus Benzamidin und

[1]) Diese Berichte XXV, 1416.
[2]) Diese Berichte XXII, 803.

Essigsäureanhydrid erhaltene Product nicht die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3$, sondern $C_{16}H_{13}N_3$ besitzt, dass es nicht Dibenzimidin, sondern **Diphenylmethylkyanidin** ist.

0.1521 g Substanz gaben 23 ccm Stickstoff bei 20° C und 756 mm Barom.
0.1596 g Substanz gaben 22.6 ccm Stickstoff bei 12° C und 753 mm Barom.
0.1580 g Substanz gaben 22.5 ccm Stickstoff bei 13° C und 753 mm Barom.
0.1539 g Substanz gaben 0.4360 g Kohlensäure und 0.781 g Wasser.
0.2450 g Substanz gaben 0.6940 g Kohlensäure und 0.1303 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$
N	17.00	17.21;	16.65,	16.67	18.83 pCt.
C	77.73	77.26,	77.25,	—	75.33 »
H	5.26	5.63,	5.90,	—	5.80 »

Vergegenwärtigt man sich, dass das Benzonitril sehr leicht durch rauchende Schwefelsäure in Benzoylbenzamidin, also in ein **Benzamidinderivat** übergeführt wird, so wird man es auch leicht verstehen, dass unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid das Benzonitril mit Acetylchlorid dieselbe Verbindung liefert wie das fertige Benzamidin für sich mit Essigsäureanhydrid.

Es ist also das Dibenzimidin und mit ihm das Ditolenylimidin, das β-Dinaphtimidin aus der chemischen Literatur zu streichen. Das Dibenzimidin ist Diphenylmethylkyanidin, das Ditolenylimidin ist **Ditolylmethylkyanidin**, $C_{18}H_{17}N_3$, das Dinaphtimidin ist Dinaphtylmethylkyanidin, $C_{24}H_{17}N_3$. Die früher für diese beiden Verbindungen gefundenen Zahlen stehen mit der neuen Formel besser im Einklang wie mit der zuerst aufgestellten Formel.

So sind früher[1]) gefunden worden für das vermeintliche Ditolenylimidin:

	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}N_3$
C	78.54	77.63	76.50 pCt.
H	6.18	6.65	6.77 »
N	15.27	17.18	16.73 »

Für das vermeintliche Dinaphtimidin sind gefunden worden:

	Ber. für $C_{24}H_{17}O_3$	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{17}N_3$
C	82.99	82.18		81.73 pCt.
H	4.90	5.28		5.26 »
N	12.10	12.07	11.87	13.00 »

[1]) Diese Berichte XXI, 2657.

Nur eine Verbindung, das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf das Isophtalamidin, $C_6H_4.(C.NH.NH_2)_2$, dessen Deutung bereits früher einige Schwierigkeit bereitete, lässt sich mit den damals gefundenen Zahlen nicht ohne Weiteres als ein Tricyanid deuten. Ueber diese Verbindung, deren nochmalige Darstellung ich beabsichtige, möchte ich weitere Mittheilung mir vorbehalten.

240. F. Kehrmann und J. Messinger: Zur Kenntniss der Azonium-Verbindungen II.

[Mittheilung aus dem Anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Im Verfolg unserer Beobachtung über die Einwirkung des Benzils auf Phenyl-*o*-phenylendiamin haben wir einige andere Diketone mit alkylirten *o*-Diaminen zusammengebracht und eine Anzahl von Basen erhalten, von denen wir einige hier kurz beschreiben wollen.

Diacetyl und Phenyl-*o*-phenylendiamin.

Beide Componenten wirken lebhaft aufeinander ein, wenn man moleculare Mengen derselben in concentrirter alkoholischer Lösung unter Abkühlen zusammengiebt. Aus der gelb gewordenen Mischung fallen nach kurzer Zeit gut ausgebildete schwefelgelbe tafelförmige Krystalle aus, welche möglichst bald abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und sofort trocken gepresst werden müssen. Die Mutterlauge zersetzt sich auch im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur äusserst schnell unter Rothfärbung und Abscheidung eines in fast allen Lösungsmitteln nahezu unlöslichen dunkelrothen Pulvers, welches sich bei zu langsamem Arbeiten den gelben Krystallen beimischt. Bei dem Versuche, die gelben Tafeln umzukrystallisiren, tritt dieselbe Zersetzung ein; getrocknet ist die Substanz ganz beständig.

Die Analyse des gepulverten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab folgendes Resultat:

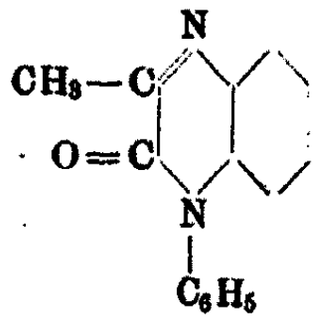
I. 0.2223 g gaben 0.6719 g Kohlensäure (nach Messinger),
II. 0.1868 g gaben 0.5641 g Kohlensäure » »
III. 0.2365 g gaben 0.1290 g Wasser und 24.7 ccm Stickstoff bei 23° und 765 mm.

	Ber. auf $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	82.05	82.42	82.46	—	—	pCt.
H	5.98	—	—	6.06	—	»
N	11.95	—	—	—	11.60	»
	99.98				100.08	pCt.

Die Base ist also sauerstofffrei und demnach nicht die erwartete Azoniumbase. Ueber den Vorgang ihrer Bildung aus den Componenten vermögen wir uns bislang keine Vorstellung zu machen und unterlassen daher den Versuch, eine Structurformel aufzustellen. Jedenfalls beweist die glatte Bildung einer sauerstofffreien Base aus dem einfachsten α-Diketon und einem alkylirten o-Diamin, dass die von O. N. Witt entdeckte Reaction nicht immer zu Azoniumbasen führt. Der Körper unterscheidet sich ferner von den bekannten Azoniumbasen durch seine geringe Beständigkeit. Die gelben Krystalle schmelzen bei 180—190. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist goldgelb und wird durch Verdünnen farblos; auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base als gelbes, schnell sich röthendes Krystallpulver aus. Sie ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelber Farbe, aber ohne Fluorescenz. Die Darstellung von Salzen ist uns nicht befriedigend gelungen, weil die Anfangs fast farblosen sauren Lösungen rasch blaugrün werden und sich tiefgreifend verändern. Kocht man die alkoholische Lösung der Base einige Zeit, so entsteht ein dichter pulveriger dunkelrother Niederschlag des oben bereits erwähnten Umwandlungsproductes, welches wir bisher nicht untersucht haben.

Das unerwartete Resultat des beschriebenen Versuchs veranlasste uns, andere einfache α-Diketone der Fettreihe auf alkylirte o-Diamine einwirken zu lassen. Die erlangten Resultate beweisen wieder einmal, wie wenig man berechtigt ist, aus dem Resultate eines oder weniger Versuche einen sicheren Schluss auf die allgemeine Durchführbarkeit irgend einer Reaction zu ziehen. So liefert Brenztraubensäure mit alkylirten o-Diaminen keine Azoniumbasen, sondern Ketodihydro-Chinoxaline.

Brenztraubensäure und Phenyl-o-phenylendiamin. C-Keto-methyl-N-phenyl-dihydro-phenochinoxalin.



Beide Körper reagiren glatt aufeinander beim Zusammenbringen nicht zu verdünnter wässeriger Lösungen gleicher Moleküle Brenztraubensäure und Diamin-Chlorhydrat. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und erstarrt nach einigen Minuten zu einem Brei feiner fast farbloser Nadeln, welche sich während des Absaugens, oft auch schon

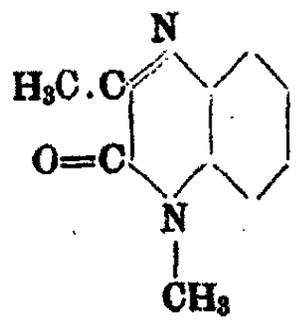
nach einigem Stehen in der Flüssigkeit in kurze dicke Tafeln verwandeln. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol ist die Substanz analysenrein.

I. 0.1492 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0.4160 g Kohlensäure.
II. 0.2610 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.7280 g Kohlensäure.
III. 0.1717 g bei 120° getrocknet gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 750 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	76.27	76.04	76.06	—	pCt.
N	11.86	—	—	12.05	»

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak, löslich dagegen in englischer Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure mit grünlichgelber Farbe, welche beim Verdünnen mit viel Wasser unter Ausscheidung der farblosen Base wieder verschwindet. Der Schmelzpunkt liegt bei 195°. Die Zusammensetzung und die schwach basische Natur des Körpers schliessen das Vorliegen einer Azonium-Base aus, dagegen stimmen alle Eigenschaften gut zu der oben gegebenen Formel eines Chinoxalin-Derivates.

Brenztraubensäure und Methyl-*o*-phenylendiamin.
C-Keto-methyl-*N*-methyl-dihydro-chinoxalin,



bildet sich sehr glatt unter bedeutender Wärmeentwicklung, wenn concentrirte wässrige Lösungen von Brenztraubensäure und dem Chlorhydrat des Diamins zusammengegossen werden. Die klare grünlichgelbe Flüssigkeit scheidet nach dem Neutralisiren mit Ammoniak die Base als dicken, aus verfilzten Nadeln bestehenden Krystallbrei aus, welcher abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser von etwa 50° unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wird. Man erhält so asbestähnliche, fast farblose, krystallwasserhaltige Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig, sehr leicht in Wasser von 50° lösen. Die bei dieser Temperatur gesättigte Lösung trübt sich bei stärkerem Erwärmen unter Ausscheidung von Oeltropfen der wasserfreien Base, welche beim Abkühlen auf 50° wieder in

Lösung gehen. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 63—64°. Erhitzt man eine nicht zu geringe Menge derselben in einem Fractionirkolben zum Sieden, so geht zunächst bei 100° alles Wasser weg, dann steigt das Quecksilber rapid bis auf 308°, bei welcher Temperatur die wasserfreie Base bis auf den letzten Tropfen völlig unzersetzt überdestillirt. Das Destillat erstarrt in der Vorlage sofort zu einer farblosen strahligen Krystallmasse, welche bei 87° schmilzt. Die Base löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Salzlösungen in englischer Schwefelsäure und in verdünnten Mineralsäuren sind grünlich-gelb gefärbt und werden durch Wasser nicht gefällt. Der Geschmack der freien Base und ihrer Salze ist deutlich bitter.

Die Analyse der über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle ergab folgendes Resultat:

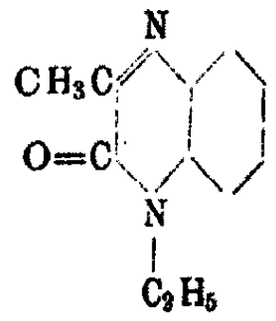
I. 0.3090 g gaben 0.7783 g Kohlensäure (nach Messinger).
II. 0.1723 g gaben 0.0975 g Wasser (Stickstoff verunglückte).

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$		Gefunden I.	II.	
C	68.96	68.70	—	pCt.
H	5.74	—	6.27	»

Brenztraubensäure und Aethylphenylendiamin liefern sehr glatt

C-Keto-methyl-*N*-äthyl-dihydrophenochinoxalin

der Formel



unter den für die Darstellung des Methylderivats angewandten Versuchsbedingungen. Die ausfallende Krystallmasse wird zuerst unter Anwendung von Thierkohle aus siedendem Wasser und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Grosse durchsichtige, fast farblose Prismen aus heissem Wasser, welche in allen Lösungsmitteln etwas weniger löslich sind wie der Methylkörper und wie dieser 2 Moleküle Wasser enthalten.

1.9585 g lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure 0.3140 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	16.07	16.03 pCt.

Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 77° und verlieren bei 100 alles Wasser. Die wasserfreie Base siedet fast unzersetzt bei 303° (uncorr.). Das erstarrte Destillat schmilzt bei 96—97°. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab die folgenden Resultate:

I. 0.2168 g gaben 0.5583 g Kohlensäure
II. 0.1633 g gaben 0.4210 g Kohlensäure
III. 0.2653 g gaben 0.6830 g Kohlensäure
} nach Messinger.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C	70.21	70.23	70.31	70.21 pCt.

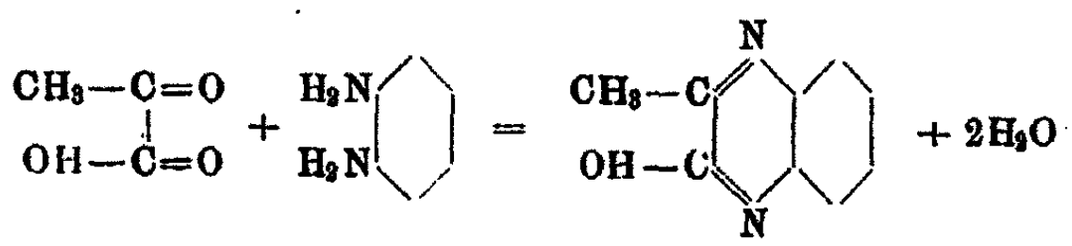
Brenztraubensäure und Benzyl-*o*-phenylendiamin.

Das C-Keto-methyl-N-Benzyl-dihydrophenochinoxalin, welches anfangs ölig ausfällt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserfreien, concentrisch gruppirten, haarfeinen, farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 99—100°. Dieselben sind in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich. Diese Base siedet unter theilweiser Zersetzung über 350°.

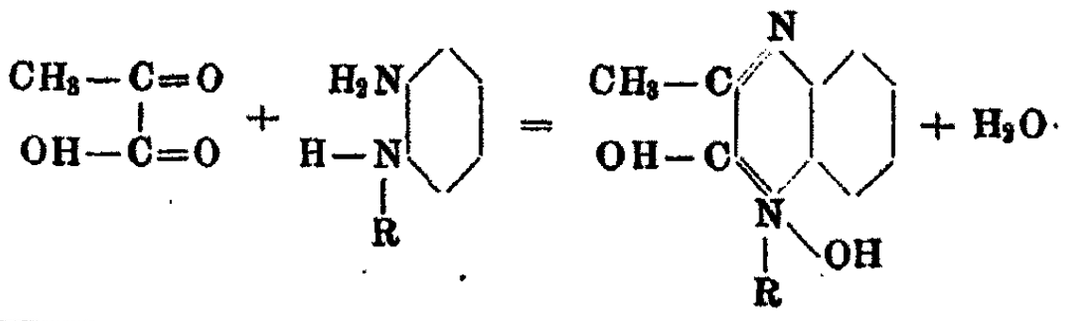
I. 0.1737 g über Schwefelsäure getr. gaben 0.4890 g Kohlensäure.
II. 0.1686 g über Schwefelsäure getr. gaben 0.4740 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$	Gefunden I.	II.
C	76.80	76.77	76.67 pCt.

Nach Hinsberg[1]) liefert Brenztraubensäure mit nicht alkylirten *o*-Diaminen Oxychinoxalin-Basen, welche sich leicht in wässrigen Alkalien auflösen. Z. B.

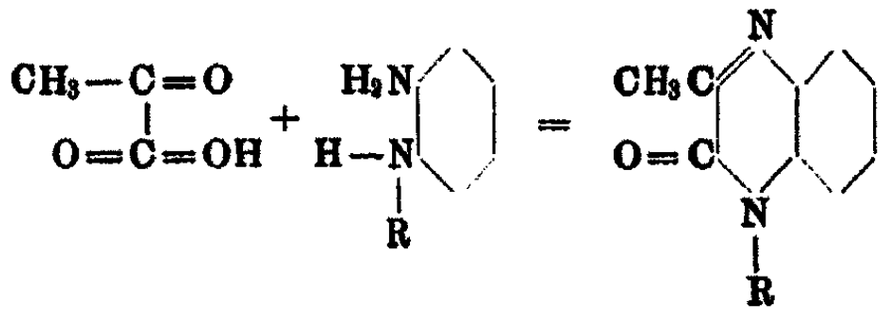


Die Säure reagirt also mit nicht alkylirten *o*-Diaminen wie ein Ortho-diketon. Mit alkylirten *o*-Diaminen reagirt sie indessen nicht als Diketon, in welchem Falle z. B. nach folgender Gleichung:



[1] Ann. Chem. Pharm. 237, 327.

Oxy-azonium-Basen entstehen sollten, sondern als Keton-Alkohol



Die entstehenden Keto-dihydrochinoxalin-Basen sind in Alkalien unlöslich.

Benzil und Methyl-*o*-phenylendiamin.
C-diphenyl-N-methyl-ätho-phenazoniumhydrat.

Gleiche Moleküle der Componenten wurden in alkoholischer Lösung vermischt, mit 1 Molekül Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das unangegriffene Benzil ausgeäthert, der gelöste Aether aus der wässrigen Flüssigkeit durch einen Luftstrom verjagt, filtrirt und die Base mit Ammoniak ausgefällt, mit Aether extrahirt und dieser wiederholt mit ganz verdünnter Salpetersäure ausgeschüttelt, wodurch eine wässrige Lösung des Nitrats erhalten wird. Versetzt man diese unter Abkühlen mit etwas mehr Salpetersäure, so krystallisirt das schwerlösliche Nitrat in grossen gelben Blättern, welche durch Auflösen in reinem Wasser und Fällen mit Salpetersäure gereinigt werden.

Die aus dem Nitrat mit Ammoniak freigemachte Base, welche einen zitronengelben, flockigen Niederschlag bildet, haben wir bisher aus keinem Lösungsmittel in Krystallen erhalten können. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, in Alkohol mit gelbgrüner Fluorescenz, leichtlöslich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Die sauren Lösungen schmecken intensiv bitter. Das Eisendoppelsalz bildete einen flockig krystallinischen, hochgelben Niederschlag. Die Analyse des über Aetzkalk getrockneten Nitrats ergab folgende Zahlen:

I. 0.2101 g gaben 0.4703 g Kohlensäure.
II. 0.1718 g gaben 0.0855 g Wasser und 15.9 ccm Stickstoff bei 23° und 740 mm.
III. 0.3664 g verloren bei 120° 0.0376 Wasser + Salpetersäure.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_3 + 3H_2O$	Gefunden I	II	III	
C	61.06	61.04	—	—	pCt.
H	5.56	—	5.52	—	»
N	10.16	—	9.95	—	»
$2H_2O + HNO_3$	23.97	—	—	23.90	»

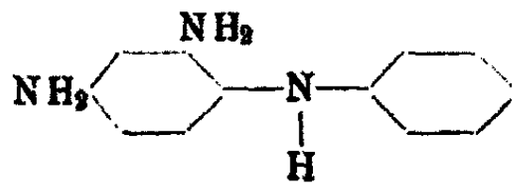
Das Nitrat schmilzt unscharf bei 120°, die Base zersetzt sich bei 70°. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schön orangeroth und wird beim Verdünnen gelb.

Einwirkung von Benzil auf Amido-Derivate des Phenyl-*o*-phenylendiamins.

Die deutliche Gelbfärbung der aus Benzil gebildeten, bisher bekannten amidfreien Azoniumbasen weist auf den chromogenen Charakter dieser Körperklasse hin. Daher interessirte es uns, zu wissen, welchen Einfluss die Einführung von Amid-Resten auf die Färbung derartiger Substanzen haben würde. Zur Darstellung solcher Producte bieten sich verschiedene Wege, von denen wir bisher nur den in der Ueberschrift genannten eingeschlagen haben. Wie wir vorausgesehen, entstehen so wirkliche Farbstoffe vom Charakter der Saffranine; die bisher erhaltenen besitzen indess nicht annähernd das Färbevermögen der sich von Phenazin und Naphtophenazin ableitenden echten Saffranine.

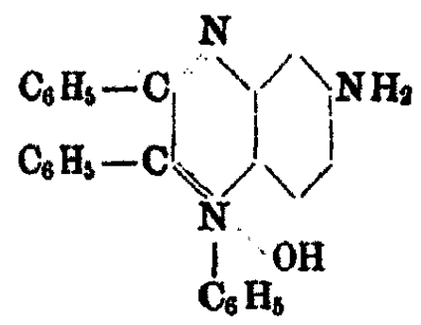
Benzil und 1. 2. 4.-Diamidodiphenylamin.

Das Diamidodiphenylamin der Formel



haben wir durch Reduction des entsprechenden bekannten Dinitrodiphenylamins (aus Dinitrobrombenzol und Anilin) mit Zinn und Salzsäure erhalten. Zur Darstellung des

Amido-C-diphenyl-N-phenyl-ätho-phenazoniumhydrats



wurden gleiche Moleküle Benzil in alkoholischer und Aminchlorhydrat in wässriger Lösung zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich intensiv dunkelroth. Nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verdünnt man mit Alkohol, erhitzt zum Sieden und versetzt unter Umschütteln mit einer concentrirten Eisenchloridlösung, wodurch das Eisendoppelsalz fast völlig als körnig krystallinisches rothes Pulver ausfällt, welches nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Alkohol aus siedendem unter Zusatz einiger

Tropfen Salzsäure umkrystallisirt wird. So wurden rubinrothe durchscheinende, grosse, treppenförmig angeordnete Krystalle mit schwachem, grünen Oberflächenschimmer erhalten, deren Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0.5791 g lufttrocknes Salz gaben 0.0762 g Fe_2O_3 und 0.5360 g Chlorsilber.
II. 0.6002 g gaben 0.0779 g Fe_2O_3 und 0.5575 g Chlorsilber.
III. 0.4178 g verloren bei 120° 0.0291 g Wasser.
IV. 0.2624 g verloren bei 120° 0.0184 g Wasser.
V. 0.3887 g bei 120° getrocknet, gaben 0.7691 g Kohlensäure. } nach
VI. 0.2440 g bei 120° getrocknet, gaben 0.4860 g Kohlensäure. } Messinger.

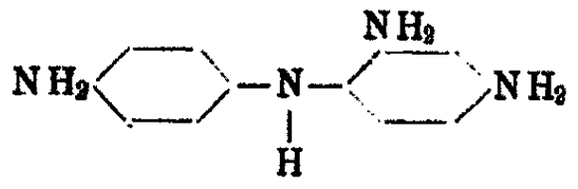
	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_3FeCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
Fe	9.08	9.38	9.10	—	—	pCt.
Cl	22.90	22.80	22.97	—	—	»
H_2O	7.20	—	—	6.96	7.01	»

	Berechnet für entwässertes Salz	Gefunden V.	VI.
C	54.58	53.96	54.32 pCt.

Aus dem Eisendoppelsalz kann die Base durch Fällen mit Ammoniak, Ausziehen des Niederschlags mit Aether, Ausschütteln des Aethers mit verdünnter Salzsäure und nochmaliges Fällen mit Ammoniak als orangegelber, flockiger Niederschlag erhalten werden, welcher in reinem Wasser mit röthlicher Farbe löslich ist. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schmutzig bordeauxroth und wird beim Verdünnen zunächst grün und dann roth. Die Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol sind orangegelb und zeigen keine Fluorescenz. Der Schmelzpunkt wurde bei 98° gefunden; die roth gefärbten Salze krystallisiren gut und schmecken bitter.

Benzil und Triamidodiphenylamin.

Das Triamidodiphenylamin der Formel

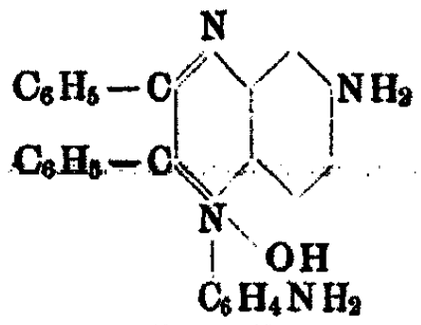


haben wir nach dem Vorgange von Nietzki und Ernst[1]) durch Reduction des Dinitroamidodiphenylamins (aus Dinitrochlorbenzol und Paraphenylendiamin) mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Nach dem Vermischen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle Benzil und Triaminchlorhydrat färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth. Da ein Ver-

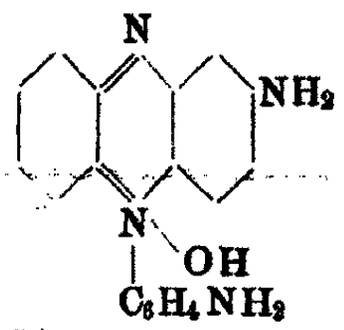
[1]) Diese Berichte XXIII, 1852.

such, das Reactionsproduct vermittelst des Eisendoppelsalzes zu isoliren, nicht zum Ziele führte, wurde die stark mit Wasser verdünnte Lösung ausgeäthert, die wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle ausgekocht und die heiss filtrirte rothe Lösung abgekühlt.

Die ausgeschiedenen rothen tafelförmigen Krystalle erwiesen sich durch die Analyse als das Monochlorhydrat der neuen Base, deren Structur, wie ein Blick auf die nachstehenden Formeln zeigt, eine ziemlich weitgehende Aehnlichkeit mit derjenigen des Phenosaffranins hat:



Benzil-Base



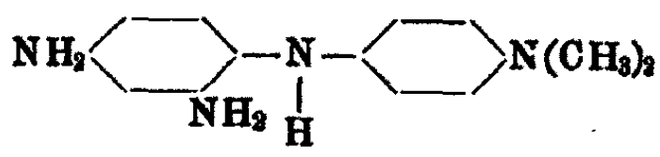
Phenosaffranin-Base.

I. 0.3650 g lufttrockenes Salz gaben 0.1179 g Chlorsilber.
II. 0.6089 g lufttrockenes Salz gaben 0.1958 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{26}H_{21}N_4Cl + H_2O$	I.	II.
Cl	8.02	7.98	7.95 pCt.

Das Salz bildet in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche dunkelrothe derbe Krystalle mit schwach grünlichem Oberflächenschimmer. Ammoniak und Alkalien fällen die Base in rothgelben Flocken, welche sich in reinem Wasser mit rother Farbe auflösen. Die Schwefelsäurereaction ist die gleiche wie bei der letztbeschriebenen Monamidobase. Die Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol sind gelbroth gefärbt und zeigen keine Fluorescenz.

In der Absicht, den mangelhaften Farbstoffcharakter der zuletzt beschriebenen Base durch Einführung von Alkyl-Resten an Stelle von Wasserstoff in den Amido-Gruppen zu verbessern, haben wir das Dimethylamidodinitrodiphenylamin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in ein noch nicht bekanntes *Dimethyltriamidodiphenylamin* der Formel



übergeführt und dieses mit Benzil condensirt. Die erhaltene gut krystallisirende Farbbase besass jedoch ebenfalls nur geringes Färbe-

vermögen. Trotzdem geben wir den Versuch zur Darstellung brauchbarer Producte noch nicht auf, da wir gefunden haben, dass die Nitroderivate des Benzils sich gerade wie letzteres, sehr glatt mit alkylirten *o*-Diaminen zu Azoniumbasen condensiren.

Aachen, im December 1891.

Anorgan. Laboratorium des Polytechnikums.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 8, S. 1470, Z. 4 v. u. lies: »keine Fällung« statt »eine Fällung«.

» » » 8, » 1569, » 11 v. o. lies: »69.02« statt »92.02«.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Mai 1892, 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. Mai 1892.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protokoll der Sitzung vom 25. April wird genehmigt.

Der Vorsitzende verliest eine Zuschrift, welche im Namen der Hinterbliebenen des verstorbenen Präsidenten Frau Bertha von Hofmann an die Gesellschaft gerichtet hat, um für die Beileidsbezeugungen aus Kreisen der Gesellschaft zu danken.

Der Schriftführer verliest die unten stehenden Auszüge aus den Protokollen der Vorstandssitzungen vom 8. und 15. Mai 1892.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Evans, Dr. Thomas, Chief Chimist for the Procter & Gamble Co., Ivorydale, Ohio,
Jacobi, Wilhelm, Hannover;
Cauffmann, M., Cambria Ivon Co., Johnstown, Pa.;
Newbury, W. B., Cornell University, Ithaca, N. Y.:
Herbabey, Dr. Julius, Wien VII, Kaiserstrasse 73—75
Skibniewsky, Stanislaus, Ritter von, Assistent am chem. Labor. der Technischen Hochschule Lemberg;
Tuttle, Herbert C., Institut of Technologie, Boston, Massachusetts;
Fleischer, Prof. Dr., Helgoländer Ufer 1, Berlin NW.;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Fernau, Albert, Hörlgasse 11, Wien IX.
Pollack, Jaques, Ob. Donaustrasse 73, Wien II,
Fleckles, Hugo, Porzellangasse 26, Wien IX,
} durch J. Herzig und R. Wegscheider;

Gerilowski, D., Sofia, Bulgarien,
Cramer, Dr. Carl, chem. Labor. des Polytechnikum, Zürich,
} durch A. Hantzsch und Fr. Feist;

Murray, Dr. Thomas S., University Chemical Laboratory, Aberdeen, Scotland (durch F. K. Japp und J. Walker);

Desch, C. H., Technical College, Finsbury, Leonard Street, City Road, London, E. C. (durch F. W. Streatfield und R. Meldola);

Schjerning, H., Vorsteher des Laborator. Neu-Carlsberg's Ewaldsgade No. 2, I. N. Kopenhagen (durch H. E. Roefoed und J. Kjeldahl);

Kresling, Karl, Assistent am K. Institut für experim. Medicin, Lopuchinskaja Strasse, Petersburg (durch M. Nencki und N. Sieber);

Sartig, Dr. Johannes, Philippstr. 9, Berlin NW. (durch S. Gabriel und G. Lemme);

Freundler, P., École de Chimie, Genf (durch C. Graebe und Ph. A. Guye);

Barlow, Willy, Briennerstr. 45;
Faust, Edwin, Arcisstr. 1
Loose, Anton, Heustrasse 23
} München (durch G. Krüss und H. Moraht);

Petit, M. Paul, Prof. à l'Institut chimique, rue Baron Louis, Nancy (durch H. Haller und F. Tiemann);

Heidenreich, Arthur, Bergheimerstrasse 87, Heidelberg (durch P. Jacobson und L. Gattermann);

Bookmann, S., Mittelstr. 24, I, Berlin NW. (durch S. Gabriel und G. Pinkus);

Krüger, Dr. Willy, Mittelstr. 6, Berlin NW. (durch C. Friedheim und A. Rosenheim).

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 8. Mai 1892.

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

1. Hr. H. Landolt übernimmt das Amt des geschäftsführenden Vorsitzenden der Gesellschaft in Berlin. Das Bureau wird beauftragt, davon in vorgeschriebener Weise dem Polizei-Präsidium Kenntniss zu geben.

2. Es wird beschlossen, zur Bekundung der Trauer über das Dahinscheiden des Präsidenten der Gesellschaft den Sitzungssaal für

die am Montag, den 9., stattfindende Sitzung in würdiger Weise auszuschmücken, und der Vorsitzende wird aufgefordert, die betreffende Sitzung nach der von ihm zu haltenden Ansprache alsbald zu schliessen.

3. Der Vorstand beschliesst, das Andenken A. W. von Hofmann's weiter durch Veröffentlichung einer umfassenden Lebensskizze und durch Errichtung eines ausdrucksvollen Denkmals zu ehren. Die Form dieses Denkmals wird weiteren Beratungen vorbehalten.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 15. Mai 1892.

Anwesend die Herren: H. Landolt, S. Gabriel, J. F. Holtz, H. Jahn, A. Kossel, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

1. Der Vorstand berät über Maassnahmen bezüglich eines Aufrufes zur Errichtung des Hofmann-Denkmals.

2. Es wird beschlossen, die Titelblätter der Hefte der Berichte bis zum Abschluss des laufenden Jahrganges zum Zeichen der Trauer über das Dahinscheiden des Präsidenten mit schwarzem Rand erscheinen zu lassen.

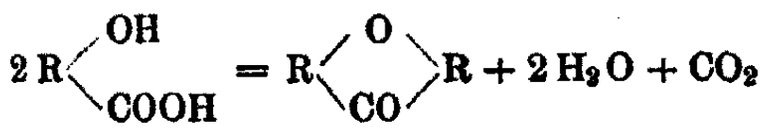
Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

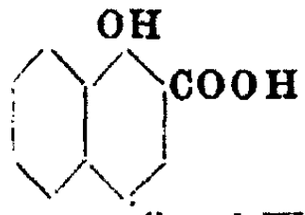
241. St. v. Kostanecki: Ueber Xanthone und Oxyxanthone der Naphtalin- und Chinolinreihe.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Die von W. H. Perkin[1]) aufgefundene Darstellungsweise des Xanthons — Destillation der Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid — lässt sich, wie Bistrzycki und ich[2]) gezeigt haben, auch auf andere Salicylsäuren ausdehnen. Die *p*-Homosalicylsäure liefert z. B. ein Dimethylxanthon, welches seiner Zeit als Ditolylcarbolacton beschrieben wurde. Um die Allgemeinheit dieser Reaction weiter zu prüfen, hat Herr P. Bener die Salicylsäuren der Naphtalinreihe der Destillation mit Essigsäureanhydrid unterworfen. Das Studium der erhaltenen Reactionsproducte hat gezeigt, dass auch diese Säuren nach der Gleichung:



reagiren und dabei Dinaphtoxanthone liefern können.

Von den Naphtolcarbonsäuren befinden sich drei im Handel, von welchen zwei nach den in der Literatur vorhandenen Angaben als Salicylsäuren angesehen werden konnten. Mit Sicherheit bewiesen ist dies nur für die bei 157° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure, indem es Kaufmann[3]) gelang, den dieser Säure entsprechenden Aldehyd in ein Naphtocumarin überzuführen. Die für die α-Naphtolcarbonsäure aufgestellte Formel  ist durch die Arbeiten von Nietzki und Guitermann[4]) und Wolffenstein[5]) sehr wahrscheinlich gemacht worden, indessen basirt die durch die obige Formel ausgedrückte Anschauung über die Constitution der Säure darauf, dass sie analog der Salicylsäure darstellbar ist. Ein von

[1]) Diese Berichte XVI, 339.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1988.
[3]) Diese Berichte XV, 806.
[4]) Diese Berichte XX, 1275.
[5]) Diese Berichte XXI, 1186.

dieser Synthese unabhängiger Nachweis ist bisher nicht geliefert worden. Der sichere Beweis für die Constitution der α-Naphtolcarbonsäure ergiebt sich aus ihrer Fähigkeit, ganz analog der oben erwähnten β-Naphtolcarbonsäure eine Xanthoncondensation einzugehen, wodurch sich nun die α-Naphtolcarbonsäure als eine Salicylsäure charakterisirt.

Dinaphtoxanthone, $C_{10}H_6 \begin{<} \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} > C_{10}H_6$.

α-Dinaphtoxanthon. Bei der Destillation der α-Naphtolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht neben α-Naphtol ein in Alkohol sehr schwer löslicher Körper, welcher sich als identisch mit dem von Bender[1]) durch Kochen des α-Naphtylkohlensäureesters erhaltenen Dinaphtoxanthon erwies. Er krystallisirte aus viel Alkohol in weissen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten, langen Nadeln, die bei 240° schmolzen. In conc. Schwefelsäure löst sich diese Verbindung mit schwach gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf.

Für das α-Dinaphtoxanthon lässt sich theoretisch nur eine Formel ableiten; es kommt ihm die Constitutionsformel

$$C_{10}H_6 \begin{<} \begin{matrix} \alpha O \alpha \\ \beta CO \beta \end{matrix} > C_{10}H_6$$

zu.

β-Dinaphtoxanthon. Die β-Naphtolcarbonsäure (Schmp. 157°) ergab dasselbe Dinaphtoxanthon, welches Bender aus dem β-Naphtylkohlensäureester dargestellt hatte. Das aus Benzol umkrystallisirte Product besass den Schmelzpunkt 194° und löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und lebhaft grüner Fluorescenz auf.

Wenn auch die Constitution der β-Naphtolcarbonsäure von Rabe[2]) ermittelt worden ist, so lässt sich die Constitutionsformel dieses Dinapthoxanthons nicht mit Sicherheit feststellen; denn bei der Xanthoncondensation kann das eine Molekül der Säure das andere Molekül an zwei Stellen angreifen. Die Formel des β-Dinaphtoxanthons kann deshalb bis auf weiteres nur folgendermaassen gegeben werden:

$$C_{10}H_6 \begin{<} \begin{matrix} \beta O \beta \\ \alpha CO \end{matrix} > C_{10}H_6.$$

---

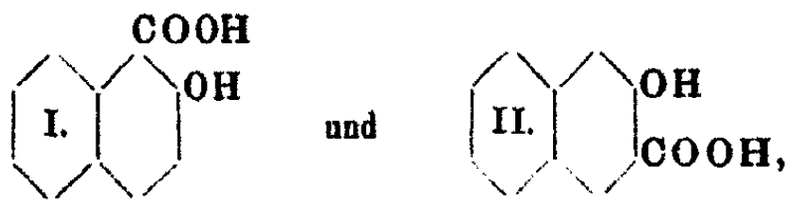
[1]) Diese Berichte XIII, 636 und XIX, 2266.

[2]) Diese Berichte XXII, 392.

Die dritte uns durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Kolbe in Radebeul zur Verfügung gestellte Naphtolcarbonsäure wird aus dem β-Naphtol nach dem von R. Schmitt entdeckten Verfahren dargestellt und zeichnet sich im Gegensatz zu der bei 157° schmelzenden isomeren Säure durch grosse Beständigkeit aus. Sie schmilzt bei 216° und liefert mit Essigsäureanhydrid destillirt ebenfalls ein Dinaphtoxanthon, welches verschieden von den beiden oben beschriebenen ist. Dieses γ-Dinaphtoxanthon, $C_{10}H_6<^{\beta_1 O \beta}_{\beta_2 CO}>C_{10}H_6$, ist in Alkohol noch schwerer löslich als seine Isomeren, von heissem Eisessig wird es hingegen leicht aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich lange, glänzende, gelbe Nadeln aus, die bei 241° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe und abweichend von allen bisher bekannten Xanthonen ohne Fluorescenz lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2$
C	84.95	85.13 pCt.
H	4.10	4.05 »

Auf Grund der Thatsache, dass die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure ein Dinaphtoxanthon liefert, muss man auch in dieser Säure die Orthostellung der Substituenten annehmen. Da nun von β-Naphtol nur zwei Salicylsäuren abgeleitet werden können:



und die erstere Formel von Rabe für die bei 157° schmelzende Säure in Anspruch genommen worden ist, so bleibt für die in Rede stehende Säure nur die Formel II übrig. Wenn man aber bedenkt, wie verbreitet die Meinung von der Unbeständigkeit der $\beta_1\beta_2$-Derivate ist, so muss es doch überraschen, dass von den beiden β-Naphtolcarbonsäuren gerade die beständige die $\beta\beta$-Verbindung sein soll. Es kann indessen wohl möglich sein, dass die $\beta_1\beta_2$ Derivate des Naphtalins nicht wegen ihrer geringen Beständigkeit bisher nur ausnahmsweise erhalten worden sind, sondern weil sie schwer zugänglich sind, indem bei der grossen Regelmässigkeit in der Substitution des Naphtalins der zweite Substituent die α-Stellung vor der β-Stellung bevorzugt. Immerhin erscheint es erwünscht, noch nach weiteren Stützen für die sich ergebende Formel der β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°) zu suchen. Herr A. Kernbaum hat einige Versuche in dieser Richtung in Angriff genommen.

Phenonaphtoxanthone, $C_6H_4\begin{matrix}O\\\diamond\\CO\end{matrix}C_{10}H_6$.

Nachdem Graebe [1]) durch die Synthese des Euxanthons bewiesen hat, dass zwei verschiedene Salicylsäuren durch Destillation mit Essigsäureanhydrid zu unsymmetrisch gebauten Xanthonderivaten gepaart werden können, war es sehr wahrscheinlich, dass die Destillation eines Gemisches von Salicylsäure mit den Naphtolcarbonsäuren Phenonaphtoxanthone ergeben würde. In der That lassen sich die Phenonaphtoxanthone leicht aus der α-Naphtolcarbonsäure und der β-Naphtolcarbonsäure, Schmp. 157°, darstellen, indem die Copulation dieser Säuren mit der Salicylsäure ziemlich glatt erfolgt, so dass nur wenig Xanthon und Dinaphtoxanthon als Nebenprodukte entsteht. Bei der bei 216° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure wurde hingegen nur äusserst wenig eines Phenonaphtoxanthons erhalten. Dasselbe besass den gleichen Schmelzpunkt wie das weiter unten beschriebene β-Phenonaphtoxanthon und löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit derselben Fluorescenz auf, dürfte also mit diesem identisch sein.

α-Phenonaphtoxanthon, $C_6H_7\begin{matrix}1O\,\alpha\\\diamond\\2CO\,\beta\end{matrix}C_{10}H_6$. Das aus der α-Naphtolcarbonsäure und Salicylsäure entstehende α-Phenonaphtoxanthon lässt sich von dem daneben entstehenden Xanthon und α-Dinaphtoxanthon leicht durch Krystallisation aus Alkohol trennen, indem es schwerer löslich als das erstere und leichter löslich als das letztere ist. Sein Schmelzpunkt (155°) und die ausserordentlich starke grüne Fluorescenz in einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure lassen keinen Zweifel übrig, dass es identisch mit dem von Graebe und Früh [1]) aus Salicylsäure-α-Naphtylester erhaltenen α-Naphtylenphenylenketonoxyd ist.

β-Phenonaphtoxanthon. Das β-Phenonaphtoxanthon lässt sich auf dieselbe Weise wie sein Isomeres leicht rein darstellen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{10}O_2$
C	83.11	82.76 pCt.
H	4.29	4.07 »

Es besitzt die Eigenschaften des von Graebe und Früh beschriebenen Pheno-β-Naphtoxanthons (Phenylen-β-Naphtylenketonoxyd), welches sie (analog der Darstellung des Xanthons aus dem Salol) aus dem Betol erhalten haben. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt grünlich.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2612.

Dieselben Phenonaphtoxanthone entstehen auch, wenn man Salicylsäure mit den beiden Naphtolen und Essigsäureanhydrid destillirt, wodurch der von Nessler und mir mitgetheilte Befund, dass bei der Paarung zweier Salicylsäuren oft eine derselben durch das entsprechende Phenol ersetzt werden kann, von Neuem bestätigt wird. Zugleich liefert dies eine Erklärung, weshalb aus beiden β-Naphtolcarbonsäuren dasselbe Phenonaphtoxanthon entstehen konnte. Die Ausbeute bei der Paarung der Salicylsäuren mit einwerthigen Phenolen hängt jedoch sehr von der Natur des angewandten Phenols ab. Während nämlich die Salicylsäure mit den beiden Naphtolen sich leicht copuliren lässt, liefert die Destillation der Naphtolcarbonsäuren mit dem gewöhnlichen Phenol nur äusserst wenig an Phenonaphtoxanthonen, indem als Hauptproduct Dinaphtoxanthone entstehen. Es konnte jedoch bei Anwendung der α-Naphtolcarbonsäure die Anwesenheit des α-Phenonaphtoxanthons bestimmt constatirt werden.

Ganz ähnliche Erfahrung hat auch Hr. Seidmann mit den Oxychinolinen gemacht. Das o-Oxychinolin lieferte mit Salicylsäure keinen xanthonartigen Körper; dagegen ergab die mit p-Oxychinolin ausgeführte Destillation relativ in ziemlich guter Ausbeute eine neue Base, die als Phenochinoxanthon angesehen werden muss.

Phenochinoxanthon, $C_6H_4\begin{smallmatrix}O\\ \diagup\diagdown\\ CO\end{smallmatrix}C_9H_5N$.

Das Destillat wurde mit Alkohol aufgenommen, der Alkohol eingeengt und mit warmer, verdünnter Natronlauge versetzt. Das Phenochinoxanthon fällt hierbei zusammen mit dem Xanthon als weisser Niederschlag aus, während das p-Oxychinolin in der alkalischen Lösung zurückbleibt. Um die Trennung von Xanthon zu bewirken, behandelt man den abfiltrirten Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Phenochinoxanthon wieder mit überschüssiger Natronlauge aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dasselbe vollständig rein.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_9O_2N$
C	77.73	77.73 pCt.
H	4.19	3.64 »
N	6.80	7.28 »

Das Phenochinoxanthon krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 188° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach grüner Fluorescenz lösen.

Das salzsaure Salz bildet weisse Nadeln und besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_9O_2N.HCl$.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_9O_2N.HCl$
Cl	12.16	12.52 pCt.

Da das Phenochinoxanthon aus *p*-Oxychinolin entsteht, so muss ihm eine der beiden Formeln:



zukommen, zwischen welchen sich jedoch bisher nicht entscheiden lässt.

Oxy-Phenonaphtoxanthone.

Für die Gewinnung der Oxy-Phenonaphtoxanthone boten sich von vornherein zwei Wege dar

1) durch Paarung der Naphtolcarbonsäuren mit den mehrwerthigen Benzophenolen;

2) durch Paarung der Salicylsäure mit den Polyoxynaphtalinen.

Dass auf dem ersteren Wege Oxy-Phenonaphtoxanthone entstehen, wurde schon früher[1]) mitgetheilt. Am besten verläuft, nach den Versuchen von Hrn. Bener die Paarung mit Resorcin, wobei alle drei Naphtolcarbonsäuren Oxy-Phenonaphtoxanthone liefern. Die Reaction scheint hier ganz analog wie bei der Destillation der Salicylsäure mit Resorcin zu verlaufen. Es bilden sich als Hauptproducte Verbindungen, die so wie das α-Oxyxanthon intensiv gelbe, unlösliche Natronsalze liefern, und daneben sehr geringe Mengen in Alkali löslicher, hochschmelzender Körper, die wahrscheinlich Analoga des β-Oxyxanthons sind. Da jedoch die Trennung der ersteren Verbindungen von den gleichzeitig entstehenden Dinaphtoxanthonen nur durch häufiges und mit Verlusten verbundenes Umkrystallisiren aus Alkohol zu erzielen war, so mussten wir auf die Untersuchung dieser Körper vorläufig verzichten und zwar um so mehr, als uns diese Trennungsmethode keine genügende Garantie für die Reinheit der Verbindungen zu bieten schien. Mittels Alkali konnten die Oxy-Phenonaphtoxanthone nicht ausgezogen werden, da ihre Natronsalze selbst in kochendem Wasser vollständig unlöslich sind.

Bessere Resultate wurden auf dem zweiten Wege erzielt, welcher die Gewinnung der im Naphtalinkerne hydroxylirten Oxy-Phenonaphtoxanthone ohne Schwierigkeiten erlaubte. Sowohl das 1, 5-Dioxynaphtalin als auch das 2, 7-Dioxynaphtalin lassen sich mit Salicyl-

säure paaren. Bei der Destillation gehen zunächst die Acetylverbindungen der Dioxynaphtaline über, die man zweckmässig gesondert auffängt, da sie sonst bei der Trennung der Oxy-Phenonaphtoxanthone vom Xanthon mittels Alkali unliebsame Oxydationsproducte liefern.

α-Oxy-α-Phenonaphtoxanthon, $C_6H_4\begin{<}{O}{CO}\end{>}C_{10}H_5OH$. Das aus 1, 5-Dioxynaphtalin erhaltene Destillat gab an Alkali einen Körper ab, der aus Alkohol in gelben, bei 270° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{10}O_3$
C	77.30	77.86 pCt.
H	4.34	3.82 »

Diesem Oxy-Phenonaphtoxanthon kann nur die Constitutionsformel $C_6H_4\begin{<}{1O\,\alpha_1}{2CO\,\beta_1}\end{>}C_{10}H_5(\overset{\alpha_3}{O}H)$ zukommen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf. Sein Natronsalz ist orangegelb und in Wasser schwer, in verdünntem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich.

Acetyl-α-Oxy-α-Phenonaphtoxanthon,

$C_6H_4\begin{<}{O}{CO}\end{>}C_{10}H_5(OCOCH_3)$.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird das α-Oxy-α-Phenonaphtoxanthon in eine Acetylverbindung übergeführt, welche in schönen, weissen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 216°.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{12}O_4$
C	74.86	75.00 pCt.
H	4.19	3.94 »

β-Oxy-β-Phenonaphtoxanthon,

$C_6H_4\begin{<}{1O\,\beta_1}{2CO}\end{>}C_{10}H_5(\overset{\beta_4}{O}H)$.

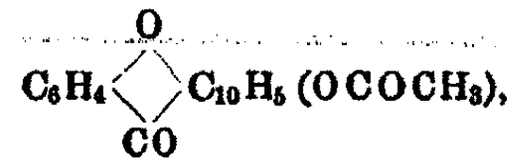
Charakteristisch für dieses Oxy-Phenonaphtoxanthon ist sein Natronsalz, welches sich für die Reindarstellung dieser Verbindung vorzüg-

lich eignet. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in goldgelben Blättchen aus. Bei längerem Liegen wird es schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Das freie β-Oxy-β-Phenonaphtoxanthon krystallisirt aus Alkohol in fast weissen Blättchen. Es schmilzt bei 290° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz auf.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{10}O_3$
C	77.65	77.86 pCt.
H	3.95	3.82 »

Das Acetyl-β-Oxy-β-Phenonaphtoxanthon,



bildet weisse Nadeln, welche bei 206° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	74.91	75.00 pCt.
H	7.25	3.94 »

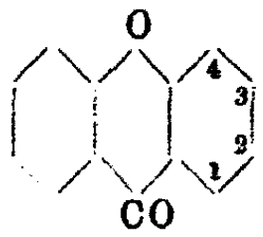
Es wurden noch einige Versuche angestellt, ob sich die Naphtolcarbonsäuren mit den Dioxynaphtalinen zu Oxy-Dinaphtoxanthonen paaren lassen. Dies scheint in der That der Fall zu sein, denn die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure gab mit den beiden oben erwähnten Dioxynaphtalinen Destillate, die in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Natronlauge die charakteristischen, gelben, unlöslichen Natronsalze lieferten. Näher untersucht wurden jedoch diese Verbindungen nicht.

Bern, Universitätslaboratorium.

242. St. v. Kostanecki und R. Rutishauser: Ueber die vier isomeren Monooxyxanthone.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vom Xanthon,



leiten sich theoretisch vier isomere Monooxyxanthone ab, von denen bisher zwei genauer bekannt sind.

Das sogenannte α-Oxyxanthon ist zuerst von Michael[1]) erhalten, dann von Graebe[2]) und Kostanecki und Nessler[3]) ebenfalls dargestellt worden. Das β-Oxyxanthon haben vor Kurzem Kostanecki und Nessler[4]) beschrieben. Beide Oxyxanthone bilden sich bei der Condensation der Salicylsäure mit Resorcin, enthalten demnach das Hydroxyl an der Stelle 1 oder 3.

Ein drittes Monooxyxanthon (2-Oxyxanthon) ist von Kostanecki und Nessler[4]) unter den Reactionsproducten der Salicylsäure mit Hydrochinon aufgefunden worden; indessen bot seine Reindarstellung anfangs Schwierigkeiten dar, so dass das Vorliegen eines Monooxyxanthons zwar vermuthet, jedoch durch die ausgeführte Analyse nicht bewiesen werden konnte. Es ist uns nun gelungen, durch eine Modification des Isolirungsverfahrens die Bildung der schwer zu entfernenden Verunreinigungen zu verhindern und somit auch dieses Oxyxanthon im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Ausserdem gelangten wir durch Paarung der Salicylsäure mit Brenzcatechin zu dem vierten, bisher noch fehlenden Monooxyxanthon, so dass nun alle vier von der Theorie vorausgesehenen Oxyxanthone in der That bekannt wären.

2-Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OH)$

Moleculare Gewichtsmengen von Salicylsäure und Hydrochinon wurden mit Essigsäureanhydrid aus einer Retorte destillirt. Zunächst ging Essigsäure und Anhydrid über, alsdann sammelten sich im Halse der Retorte weisse Krystalle von Acetylhydrochinon, welche möglichst

---

[1]) American Chem. Journ. 5, 95.
[2]) Liebigs Annalen 254, 289.
[3]) Diese Berichte XXIV, 1884.
[4]) Diese Berichte XXIV, 1984.

entfernt wurden, und bei der weiteren Destillation füllte sich die Retorte mit langen, gelben Nadeln, die zum allergrössten Theile aus Xanthon und Oxyxanthon bestanden. Die Trennung dieser beiden Substanzen sofort durch Alkali vorzunehmen, ist unzweckmässig, da meistens noch etwas Acetylhydrochinon den Verbindungen anhaftet, welches durch Alkali gespalten, störende Oxydationsproducte liefert. Vortheilhafter ist, vor der weiteren Verarbeitung das vorhandene Acetylhydrochinon mittels concentrirter Schwefelsäure zu verseifen. Zu diesem Zwecke wird das Reactionsproduct mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, gelinde erwärmt und die erhaltene Lösung in Wasser gegossen. Hierbei fallen die xanthonartigen Körper aus, während sämmtliches Hydrochinon in Lösung bleibt. Durch warme, verdünnte Natronlauge lässt sich alsdann das 2-Oxyxanthon dem Niederschlage entziehen. Auf Säurezusatz erhält man aus der alkalischen Lösung eine voluminöse Fällung, die aus verdünntem Alkohol in gelblichen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 231°[1]). Bei der Analyse wurden nun Zahlen erhalten, welche die Reinheit der Verbindung beweisen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8O_3$
C	73.19	73.58 pCt.
H	4.03	3.77 »

Das 2-Oxyxanthon ist in warmer Natronlauge leicht löslich, schwer löslich jedoch bei Gegenwart von Mineralsalzen. Beim Erkalten einer concentrirten alkalischen Lösung scheidet sich ein intensiv gefärbtes Natronsalz aus. Dasselbe bildet in trocknem Zustande goldgelb gefärbte Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Beizen färbt das 2-Oxyxanthon nicht an. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz aufgenommen. Acetyl-2-Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 161° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O_2(CO_2CH_3)$
C	70.73	70.86 pCt.
H	4.00	3.93 »

4-Oxyxanthon, $C_{13}H_8O_3$.

Wie bereits erwähnt erwähnt, lässt sich das Brenzcatechin mit Salicylsäure zu einem Oxyxanthon paaren. Unter den Destillations-

[1]) In die vorige Mittheilung (diese Berichte XXIV, 3984) hat sich bei der Angabe des Schmp. dieser Verbindung ein Druckfehler eingeschlichen. Es sollte »über 230« statt »über 320« heissen.

producten haben wir Acetylbrenzcatechin, ein Oxyxanthon, das Xanthon und sehr geringe Mengen eines in Alkohol und in Alkali unlöslichen Körpers aufgefunden. Da die Anwesenheit des Acetylbrenzcatechins ähnlich wie die des Acetylhydrochinons bei der Isolirung des Oxyxanthons störend wirkt, so haben wir durch vorsichtiges Destilliren das zunächst übergehende Acetylbrenzcatechin sorgfältig entfernt. Die Verseifung mittels concentrirter Schwefelsäure liess sich hier nicht anwenden, da die Acetylverbindung des Brenzcatechins gegen dieses Reagens merkwürdig beständig ist. Aus dem alkalischen Auszug erhielten wir auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8O_3$
C	73.42	73.58 pCt.
H	4.29	3.77 »

Das 4-Oxyxanthon krystallisirt in weissen, voluminösen Nädelchen, welche bei 224° schmelzen und sehr leicht sublimiren. In Natronlauge ist es mit gelber Farbe leicht löslich. Das Natronsalz fällt beim Erkalten einer concentrirten Lösung als gelbe gelatinöse Masse aus; beim Versetzen mit Kochsalzlösung krystallisirt es in citronengelben Nadeln aus. Mit Natriumamalgam liefert das 4-Oxyxanthon, wie alle seine Isomeren, keine charakteristische Farbenreaction. Es färbt Beizen nicht an. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst.

Acetyl-4-Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$ wurde in der üblichen Weise dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, voluminösen, mikroskopischen Kryställchen, welche bei 137 bis 138° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$
C	70.78	70.86 pCt.
N	4.24	3.93 »

Um die Monooxyxanthone gleichmässig zu charakterisiren, war noch die Darstellung der Acetylverbindung des β-Oxyxanthons erwünscht. Wir haben zu diesem Zwecke die Darstellung des β-Oxyxanthons wiederholt ausgeführt und die Erfahrung gemacht, dass die Ausbeute an diesem Isomeren erhöht werden kann, wenn man die Destillation nach dem Uebertreiben des Anhydrids sehr langsam vor sich gehen lässt. Auch das β-Oxyxanthon liefert mit Natronlauge eine Natriumverbindung, die sich jedoch nur aus sehr concentrirter

Lösung in schwach gelblichen Nadeln ausscheidet. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, eine verdünnte Lösung erscheint farblos und zeigt eine bläuliche Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das β-Oxyxanthon mit schwach gelber Färbung, die jedoch nur an den sich auflösenden Krystallen zu bemerken ist, zu einer farblosen, bläulich fluorescirenden Lösung auf. Gegen Beizen verhält es sich, wie alle Monooxyxanthone, indifferent.

Acetyl-β-Oxyxanthone, $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 157—158° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$
C	70.79	70.86 pCt.
H	3.90	3.93 »

Was nun die Constitution der vier isomeren Oxyxanthone anbetrifft, so ergiebt sich die Stellung des Hydroxyls bei dem 2- und dem 4-Oxyxanthon aus der Synthese, indem sowohl das Hydrochinon als auch das Brenzcatechin nur ein Oxyxanthon liefern können. Vom Resorcin leiten sich theoretisch zwei isomere Monooxyxanthone ab, und in der That enthielt das Destillat zwei Oxykörper, die auf Grund der Analyse als isomere Oxyxanthone angesprochen worden sind. Die Eigenschaften dieser Verbindungen weichen indessen so sehr von einander ab, dass wir uns wiederholt die Frage vorlegten, ob hier wirklich zwei isomere Hydroxylsubstitutionsproducte eines und desselben Körpers vorliegen. Während nämlich das α-Oxyxanthon in seinem Aussehen den bekannten Oxyxanthonen (Euxanthon u. a.) ähnelt, besitzt das β-Oxyxanthon Eigenschaften, die viel eher an eine ganz andere Körperklasse, wie an die Oxycumarine, als an die Oxyxanthone erinnern. Durch die Auffindung des 2- und 4-Oxyxanthons erscheint nun der Unterschied zwischen dem α- und β-Oxyxanthon nicht mehr so unerklärlich, indem die beiden neu dargestellten Monooxyxanthone in ihren Eigenschaften den Uebergang von dem einen zu dem anderen Isomeren bilden. Zur besseren Uebersicht stellen wir die Eigenschaften der vier isomeren Monooxyxanthone in einer Tabelle zusammen:

Name	Darstellung aus Salicylsäure und	Krystallform und Schmelzpunkt	Schmelzpunkt der Acetylverbindung	Natronsalz: Farbe	Natronsalz: Löslichkeit in Wasser	Färbung mit concentrirter Schwefelsäure
1 oder 3 α-Oxyxanthon . .	Resorcin	Gelbe Nadeln Schmelzpunkt 146°	167°	intensiv gelb	sehr schwer löslich	gelb
1 oder 3 β-Oxyxanthon . .	Resorcin	Weisse Nadeln Schmelzpunkt 242°	157—158°	schwach gelb	sehr leicht löslich mit bläulicher Fluorescenz	fast farblos, bläuliche Fluorescenz
2-Oxyxanthon . . .	Hydrochinon	Schwach gelbe Nadeln Schmelzpunkt 231°	161°	gelb	leicht löslich	gelb, Fluorescenz grünlich
4-Oxyxanthon . . .	Brenzcatechin	Weisse Nadeln Schmelzpunkt 224°	137—138°	gelb	leicht löslich	gelb

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ähnelt das 2-Oxyxanthon mehr dem α-Oxyxanthon, indem seine Krystalle noch gelb gefärbt sind. Es liefert auch wie das α-Oxyxanthon ein gelbes Natronsalz, das jedoch in Wasser wie das β-Oxyxanthonnatrium leicht löslich ist. Das 4-Oxyxanthon ist so wie das β-Oxyxanthon weiss; sein Natronsalz aber besitzt fast dieselben Eigenschaften wie dasjenige des in der Mitte zwischen dem α- und dem β-Oxyxanthon stehenden 2-Oxyxanthons.

Der Unterschied in der Färbung der verschiedenen Isomeren ist auch bei den Dioxyxanthonen schon längst beobachtet worden. Von allen bisher bekannten Isoeuxanthonen besitzt keines die gelbe Färbung der Euxanthonkrystalle.

Diese Thatsachen deuten also darauf hin, dass die Stellung der Hydroxylgruppe die Eigenschaften der Oxyxanthone höchst auffallend modificirt. Infolge dessen erscheint es wohl erklärlich, dass die von Herzig[1]) erhaltenen zwei isomeren Monoäthyläther des Euxanthons so verschiedene Eigenschaften zeigten. Da nämlich die beiden Hydroxylgruppen im Euxanthon sicher unsymmetrisch liegen, so können seine Aether, je nachdem das eine oder das andere Hydroxyl ätherificirt ist, analog den Monooxyxanthonen, verschieden gefärbt sein und verschiedene Natronsalze liefern.

Wenn aber auch die Eigenschaften der vier von uns als Monooxyxanthone bezeichneten Verbindungen sich mit ihrer Auffassung als wirkliche Xanthonabkömmlinge in Einklang bringen lassen, so wollen wir doch hervorheben, dass bisher nur bei dem α-Oxyxanthon der Zusammenhang mit dem Xanthon experimentell mit Sicherheit festgestellt worden ist[2]). Die Auffassung der drei übrigen Isomeren als Xanthonderivate beruht nur auf der Analogie ihrer Bildungsweise mit der des α-Oxyxanthons und des Euxanthons, für welches letztere jener Nachweis ebenfalls erbracht worden ist[3]).

Bern. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Monatshefte für Chemie XII, 111.

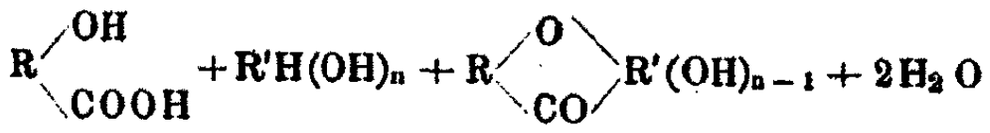
[2]) Graebe, Liebig's Annalen, 254, 290. Möglicherweise liegt bereits in der einschlägigen Literatur der experimentelle Beweis auch für das 2-Oxyxanthon vor. Graebe und Früh (l. c.) haben nämlich aus dem α-Diamidoxanthon, welches sie aus dem Xanthon dargestellt hatten, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 230—260° infolge einer abnormen Reaction ein Monooxyxanthon erhalten, welches der Beschreibung nach mit dem 2-Oxyxanthon identisch sein kann.

[3]) Wichelhaus und Salzmann, diese Berichte X, 1403.

243. St. v. Kostanecki und S. Seidmann: Ueber einige Nebenproducte bei der Darstellung von Oxyxanthonen.

(Eingegangen am 12. Mai.)

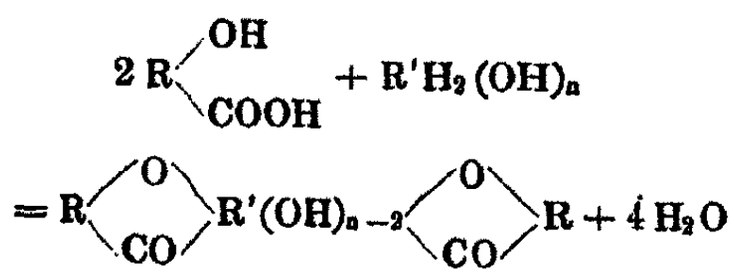
Die Arbeiten von Nessler, Rutishauser und dem Einen von uns enthalten eine Reihe von Beispielen dafür, dass die Salicylsäuren mit den Phenolen zu Xanthonen und Oxyxanthonen sich paaren lassen, indem die Bildung dieser Körper nach der allgemeinen Gleichung:



erfolgt.

Die Schwierigkeiten, mit welchen man bei der Verfolgung dieser Reaction zu kämpfen hatte, bestanden in den mangelhaften Ausbeuten, welche die Gewinnung einer zur Untersuchung hinreichenden Substanzmenge oft zu einer zeitraubenden Operation gestalten. Der Grund hierfür liegt vor Allem in der bei der Destillation auftretenden starken Verkohlung, dann aber auch in dem Verlauf der Reaction, welche sich durchaus nicht nur im Sinne der obigen Gleichung abspielt. Im Allgemeinen ergiebt vielmehr die Destillation der Salicylsäuren mit den Phenolen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid nach dem Uebertreiben der Essigsäure und des Anhydrids das unveränderte Phenol oder sein Acetylproduct, alsdann das der Salicylsäure entsprechende Xanthon und endlich erst die Oxyxanthone. Ausser den erwähnten Körpern haben Kostanecki und Nessler beim Phloroglucin noch ein weiteres Condensationsproduct isolirt, welches dem Zusammentritt zweier Moleküle Salicylsäure mit einem Molekül Phloroglucin seine Entstehung verdankt und als ein Oxydixanthon angesehen werden kann.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob der zweimalige Eintritt der Xanthoncondensation sich auch bei den anderen mehrwerthigen Phenolen verfolgen lässt, ob also die Salicylsäuren mit den zwei-, drei- und vierwerthigen Phenolen nach der Gleichung:



Dixanthone resp. Oxydixanthone als Nebenproducte liefern.

Da aus dem Pyrogallol, wie uns längst bekannt war, bei der Destillation mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid keine Oxyxan-

thone zu erhalten sind[1]), so haben wir in den mittels der drei Dioxybenzole erhaltenen Destillaten nach diesen Körpern gefahndet. Bei dem von uns eingeschlagenen Verfahren zur Isolirung der Oxyxanthone konnte ein Dixanthon nur in dem in Alkali unlöslichen Antheil vorhanden sein.

In der That war uns schon früher aufgefallen, dass geringe Mengen dieses Antheils in Alkohol sehr schwer löslich waren, während das Xanthon von diesem Lösungsmittel in der Wärme sehr leicht aufgenommen wird. Beim Hydrochinon und Brenzcatechin waren die Mengen dieser Nebenproducte jedoch so gering, dass wir nach den bisherigen Versuchen nicht entscheiden wollen, ob hier wirklich Dixanthone vorlagen.

Beim Resorcin hingegen liess sich durch sehr vorsichtige Destillation die Ausbeute an der schwer löslichen Verbindung erhöhen und die bei der Analyse derselben gefundenen Zahlen bestätigten das Vorhandensein eines Dixanthons.

Dixanthon, $C_{20}H_{10}O_4$.

Zur Isolirung des Dixanthons wird das Destillat mit Alkohol ausgekocht, wobei das Xanthon und die beiden Oxyxanthone in Lösung gehen, während das Dixanthon zum grössten Theil zurückbleibt. Dasselbe wird aus Eisessig, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt und scheidet sich in langen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, welche dem Xanthon täuschend ähneln, die aber erst bei 256° (Xanthon bei 174°) schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{10}O_4$
C	76.63	76.43 pCt.
H	3.33	3.18 »

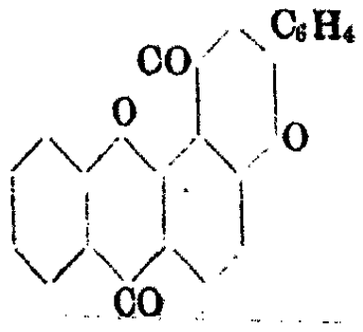
Eine Lösung des Dixanthons in conc. Schwefelsäure zeigt die den meisten Xanthonen eigenthümliche Fluorescenz. Die Lösung erscheint farblos und fluorescirt grünlich, während diejenige des gewöhnlichen Xanthons bläuliche Fluorescenz besitzt.

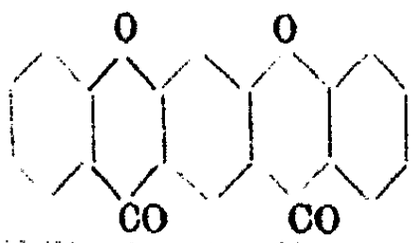
Um das Vorliegen eines Dixanthons zu beweisen, haben wir die beiden aus dem Resorcin entstehenden Monooxyxanthone mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid destillirt in der Erwartung, aus einem der ersteren das oben beschriebene Dixanthon zu erhalten.

Der Versuch zeigte, dass aus beiden Monooxyxanthonen dieses Dixanthon entsteht. Wir konnten die Identität der drei Verbindun-

[1]) Trotz wiederholt angestellter Versuche erhielten wir stets nur äusserst geringe Mengen eines Sublimats, die für eine Untersuchung des entstandenen Condensationsproductes nicht ausreichend waren. Die Ausbeute liess sich auch nicht erhöhen, als wir das Pyrogallol durch die Pyrogallolcarbonsäure ersetzten.

gen durch den Schmelzpunkt und die Fluorescenz der Lösung in conc. Schwefelsäure sicher feststellen, wenn uns auch nur geringe Mengen der Monooxyxanthone, namentlich des β-Oxyxanthons (0.7 g) für die Ausführung der Destillation zur Verfügung standen. Dieser Befund erlaubt auch, zwischen den beiden für das Dixanthon in Betracht kommenden Formeln:

I. 

und II. 

zu entscheiden. Aus beiden Monooxyxanthonen kann nur das nach der Formel I constituirte Dixanthon entstehen.

Oxydixanthone, $C_{20}H_{10}O_5$.

Aus dem aus Salicylsäure und Phloroglucin entstandenen Reactionsproducte haben Kostanecki und Nessler ein Oxyxanthon isolirt, welches wir nun das α-Oxydixanthon nennen wollen, da, wie weiter unten gezeigt werden soll, noch gleichzeitig ein zweites (β)-Oxydixanthon in kleiner Menge entsteht.

Die Trennung der beiden Isomeren beruht darauf, dass das β-Oxydixanthon im Gegensatz zu der α-Verbindung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat nicht acetylirt wird, und dass das entstandene Acetyl-α-oxydixanthon in Eisessig bedeutend leichter löslich ist als das β-Oxydixanthon.

Das bei der Paarung der Salicylsäure mit Phloroglucin erhaltene Destillat wird mit Alkali ausgekocht, wobei das 1.3-Isoeuxanthon in Lösung geht, und die unlöslichen Natronsalze der beiden Oxyxanthone zurückbleiben. Die abfiltrirten Natronsalze werden alsdann mit Salzsäure zersetzt und die freien Oxydixanthone nach scharfem Trocknen längere Zeit mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gekocht. Das mit Wasser ausgefällte Product bringt man durch Kochen mit Eisessig in Lösung, welche beim Erkalten das β-Oxydixanthon ausfallen lässt, während das Acetyl-α-Oxydixanthon sich erst auf Wasserzusatz ausscheidet.

Acetyl-α-Oxydixanthon: $C_{20}H_9O_4(OCOCH_3)$, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 213° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_9O_4(OCOCH_3)$
C	71.21	70.97 pCt.
H	3.67	3.23 »

Durch Kochen mit Natronlauge lässt sich die Acetylgruppe abspalten. Aus dem hierbei entstandenen Natronsalze lässt sich das α-Oxydixanthon mit Säuren freimachen und nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig im Zustande völliger Reinheit gewinnen.

Es bildet schwach gelbe Blättchen, welche die früher angegebenen Eigenschaften besitzen.

β-Oxydixanthon, $C_{20}H_{10}O_5$. Das β-Oxydixanthon krystallisirt aus Eisessig in gelbgefärbten Tafeln, die bei 326° schmelzen. Die Thatsachen, dass dieses Isomere nach dem üblichen Verfahren nicht acetylirt wird, und dass es anscheinend in Alkali unlöslich war, führten Kostanecki und Nessler zu der Vermutung, dass es ein Trixanthon sein könnte, dessen Bildung aus dem Phloroglucin theoretisch wohl möglich erschien.

Indem wir, um bessere Ausbeute von dieser Verbindung zu erhalten, die Destillation mit zwei Molekülen Salicylsäure auf ein Molekül Phloroglucin mehrmals wiederholten, erhielten wir schliesslich eine zur Analyse genügende Quantität dieses stets in geringer Menge auftretenden Nebenproductes.

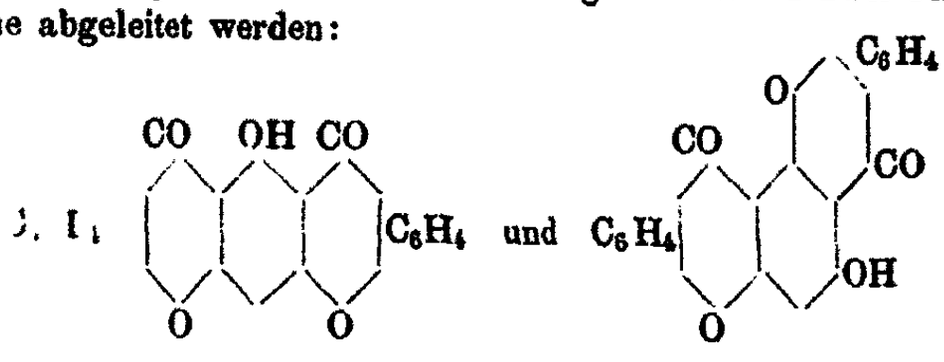
Die ausgeführte Analyse deutete nun bestimmt darauf hin, dass dieser Körper als ein Oxydixanthon aufgefasst werden muss:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{10}O_5$
C	72.41	72.72 pCt.
H	3.20	3.06 »

Durch diesen Befund aufmerksam geworden, haben wir nochmals das Verhalten dieses Isomeren gegen Alkali geprüft. Es hat sich nun gezeigt, dass ein Natronsalz durch Kochen der trockenen Verbindung mit Natronlauge allerdings nicht entsteht und dieselbe auch in kochendem Alkali vollständig unlöslich ist. Löst man aber das β-Oxydixanthon in Eisessig auf und fällt es alsdann mit Wasser, so nimmt das fein vertheilte β-Oxydixanthon Natron beim Kochen auf, indem ein schwach gelbes Salz entsteht. Dieses Verhalten spricht für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in dieser Verbindung.

Es bleibt indessen sehr auffallend, dass das übliche Acetylirungsverfahren hier selbst nach 24stündiger Einwirkung zu keinem Acetylderivat führt.

Die Existenz des zweiten Oxydixanthons lässt sich übrigens theoretisch sehr gut erklären. Vom Phloroglucin können zwei Oxydixanthone abgeleitet werden:



welche nun beide bekannt sind. Es lässt sich hingegen nicht angeben, welche Formel dem einen und welche dem anderen Oxydixanthon entspricht.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Auffassung dieser Verbindungen als Oxydixanthone dadurch eine wesentliche Stütze erhält, dass, wie wir uns überzeugt haben, dieselben auch aus dem 1.3-Isoeuxanthon durch nochmalige Destillation mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid entstehen.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

244. M. Kowalski: Zur Kenntniss der Oxychinone.[1])

(Eingegangen am 12. Mai.)

Im Folgenden will ich zwei Reactionen besprechen, die zwar bei den complicirten Oxychinonen bereits beobachtet und richtig interpretirt worden sind, deren Uebertragung auf die einfacheren Oxychinone indessen nicht ohne einiges Interesse für die Kenntniss dieser Körperklassen sein dürfte.

I. Ueberführung der Chinone in Oxychinone durch Oxydation.

Es ist bekannt, dass die Chinone in alkalischer Suspension bei Luftzutritt eine Veränderung erleiden, indem sie allmählich in Lösung gehen und auf Säurezusatz gefärbte Niederschläge liefern.

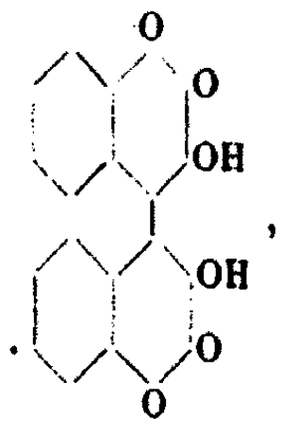
Das hierbei aus dem Benzochinon entstehende Product ist von Woskresensky[2]) untersucht und Melansäure genannt worden. Die Natur derselben aufzuklären, gelang jedoch dem Genannten nicht, weil er die Säure nicht in krystallisirtem Zustande erhalten konnte. Günstigere Resultate erzielte Korn[3]), indem er das $\alpha\alpha$-Dinaphtyl-β-Dichinon der Einwirkung von Luft und wässrigem Alkali aussetzte. Er wies nach, dass jene Verbindung unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome in Dioxydinaphtyldichinon,

---

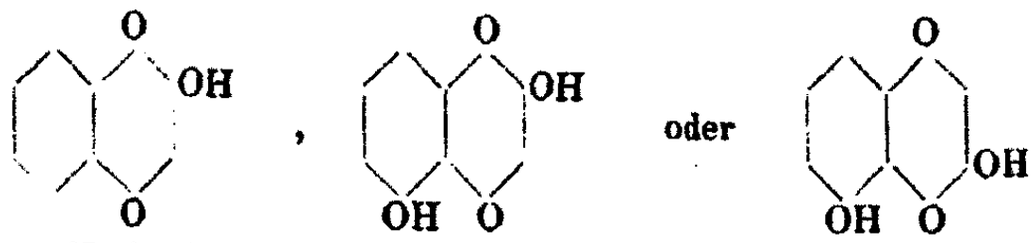
[1]) Im Auszug erschienen Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie, Jahrg. 1891, No. 28.

[2]) Journ. für prakt. Chemie 34, 251.

[3]) Diese Berichte XVII, 3020.



übergeht. Kurz darauf machte Mylius[1]) darauf aufmerksam, dass das Juglon (α-Oxy-α-Naphtochinon) unter denselben Bedingungen in Oxyjuglon überführbar ist. Er betonte in seiner Arbeit, dass das Oxyjuglon seinen Eigenschaften nach die grösste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Oxy-α-Naphtochinon aufweist und sprach die Ansicht aus, dass beide Verbindungen eine analoge Structur besässen:



Oxy-α-Naphtochinon. Oxyjuglon.

Wenn auch diese Auffassung in den späteren Versuchen Kostanecki's[2]) über die tinctoriellen Eigenschaften beider Verbindungen eine neue Bestätigung fand, so erschien es doch wünschenswerth, dieselbe durch weitere Belege zu stützen. Ich habe desshalb auf Vorschlag von Prof. Kostanecki die Oxydation des α-Naphtochinons unternommen, um in dasselbe auf dieselbe Weise wie beim Juglon eine Hydroxylgruppe einzuführen. Da nach der Auffassung von Mylius das Oxyjuglon in derselben Beziehung zum Juglon, wie das Oxy-α-Naphtochinon zum α-Naphtochinon steht, so war hierbei die Bildung des Oxy-α-Naphtochinons zu erwarten.

Dass das α-Naphtochinon in Alkalien mit röthlich-brauner Farbe sich löst und auf Säurezusatz einen rothgefärbten Niederschlag liefert, hat bereits Groves[3]) in seiner ersten Arbeit über das α-Naphtochinon erwähnt, ohne indessen den entstandenen Körper näher untersucht zu haben. Bei der Wiederholung dieses Versuches verfuhr ich so, dass ich fein gepulvertes α-Naphtochinon mit einer verdünnten, wässrigen Alkalilösung übergoss und unter Umrühren einige Zeit an der Luft stehen liess. Das

[1]) Diese Berichte XVIII, 469.
[2]) Diese Berichte XXII, 1352.
[3]) Lieb. Ann. 167, 358.

α-Naphtochinon absorbirte hierbei energisch Sauerstoff und löste sich vollständig auf. Den mit einer Mineralsäure ausgefällten Niederschlag kochte ich mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat aus. Auf dem Filter hinterblieb eine braune, zu weiterer Untersuchung wenig einladende Substanz, während das Filtrat gelbroth gefärbt erschien und auf Säurezusatz eine krystallinische Fällung lieferte. Nachdem letztere nochmals durch das Bariumsalz gereinigt und mit Salzsäure ausgefällt worden war, erhielt ich einen hellgelben Niederschlag, der alle Eigenschaften des Oxynaphtochinons zeigte und durch Ueberführung in das Dinitrosonaphtoresorcin [1]) sicher als jenes erkannt werden konnte. Die Ausbeute war mangelhaft, ebenso wie es Mylius für das Oxyjuglon angiebt; ich erhielt nicht mehr als 20 pCt. des angewandten Naphtochinons an Oxynaphtochinon.

Noch ungünstiger gestaltete sich die Ausbeute bei der Oxydation des Thymochinons. Ich konnte jedoch feststellen, dass hierbei das gewöhnliche Oxythymochinon und das Dioxythymochinon entsteht. Zur Isolirung dieser Substanzen wurde das mit Salzsäure angesäuerte Reactionsproduct der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es hinterblieb eine beträchtliche Menge Harz, während die Oxythymochinone in die Vorlage übergingen. Um diese beiden Verbindungen von einander zu trennen, benutzte ich das verschiedene Verhalten ihrer alkoholischen Lösung gegen Bleiacetat. Während durch letzteres das Bleisalz des Dioxythymochinons als grünlicher Niederschlag gefällt wird, bleibt das Monooxythymochinonblei in Alkohol mit bräunlichrother Farbe gelöst. Durch Zersetzen der beiden Bleisalze mit Salzsäure und Umkrystallisiren der freien Verbindungen aus Alkohol konnten dieselben in reinem Zustande erhalten werden.

Mein Wunsch war nun, von dem Benzochinon aus durch das Oxychinon zu dem schwer zugänglichen und wenig bekannten Oxyhydrochinon zu gelangen. Leider haben alle dahinzielenden Versuche bisher zu keinem günstigen Resultate geführt. Das Benzochinon scheint bei dieser Reaction eine weitergehende Veränderung zu erleiden, da die Melansäure Woskresensky's durchaus nicht die Eigenschaften eines Oxybenzochinons besitzt.

II. Ueber die Einführung der Amidogruppe in die Oxychinone mittelst Hydroxylamin.

Während das Oxynaphtochinon, wie Prof. Kostanecki gezeigt hat [2]), in alkalischer Lösung ein Oxim, das Mononitrosonaphtoresorcin, liefert, zeigt das Oxythymochinon diesem Reagens gegenüber ein ganz verschiedenes Verhalten.

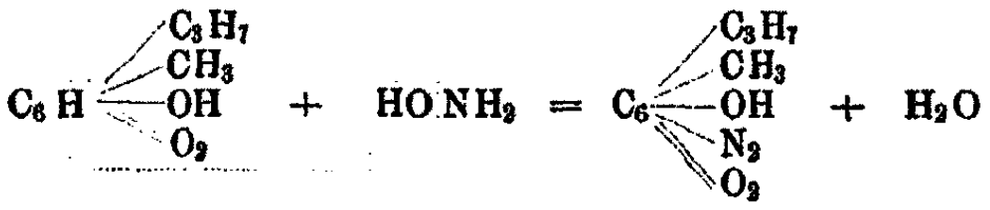
---

[1]) Kostanecki, diese Berichte XXII, 1342.
[2]) Diese Berichte XXII, 1342.

Fügt man zu der purpurvioletten, alkalischen Lösung von Oxythymochinon salzsaures Hydroxylamin hinzu, so schlägt die Farbe alsbald in Roth um. Auf Zusatz von Essigsäure erhält man einen flockigen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in braunen Blättchen krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190°. Der neue Körper besitzt zwar die Zusammensetzung eines Oxythymochinonoxims:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3$
C	62.07	61.53 pCt.
H	7.04	6.66 »
N	7.20	7.21 »

liefert aber mit Salzsäure, auf 180° erhitzt, nicht das Monooxy- sondern das Dioxythymochinon. Hiernach muss dieser Körper als ein Amidooxythymochinon angesprochen werden, dessen Bildung durch folgende Gleichung veranschaulicht werden kann:



Es liegt hier also ein Fall vor, in dem das Hydroxylamin nicht wie gewöhnlich mit einem Chinonsauerstoff, sondern abnorm mit einem Wasserstoffatom des Benzolkernes unter Abspaltung von Wasser und direkter Einführung einer Amidogruppe reagirt. Bisher ist ein solches Verhalten des Hydroxylamins nur einmal beobachtet worden. Nach Mylius[1]) liefert nämlich die Pipitzahoïnsäure mit Hydroxylamin kein Oxim, sondern eine Verbindung, welche, wie später Anschütz und Leather[2]) bewiesen haben, als Amidopipitzahoïnsäure angesehen werden muss. Die von den beiden letzten Forschern hervorgehobene Analogie zwischen dem Oxythymochinon und der Pipitzahoïnsäure erfährt hierdurch eine neue Bestätigung.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 938.
[2]) Lieb. Ann. 237, 106.

245. F. Kehrmann: Bemerkung zu der Abhandlung von Ad. Claus und E. Krause »Zur Kenntniss des Thymols«.

[Aus dem anorg. Laborat. der klg. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Herr Claus sieht sich Seite 348 seiner Mittheilung zu der folgenden Fussnote veranlasst [1]):

»Die von Dr. Kehrmann (Ber. XXIII, 3264) über das (2) Bromcymochinon gemachten Angaben sind den Dissertationen von Krause und Hömberg, die dort gemachten Angaben über das (3) Bromcymochinon sind der Dissertation des Herrn Baum entnommen. »Bei der Ausführung dieser Arbeiten im hiesigen Universitäts-Laboratorium war Dr. Kehrmann als mein Privat-Assistent beauftragt, hülfreich zur Hand zu gehen.« Cl.

Hierzu sehe ich mich genöthigt, Folgendes zu bemerken.

Jeder, der diese Worte des Herrn Claus liest, gewinnt den Eindruck, als ob ich Thatsachen veröffentlicht hätte, die ich nicht selbst gefunden; als ob ich unberechtigter Weise von den Herren Krause, Baum und Hömberg festgestellte Thatsachen als mein geistiges Eigenthum in Besitz genommen hätte. Um einer solchen thatsächlich stattgehabten, missverständlichen Auslegung der Worte des Herrn Claus für die Zukunft vorzubeugen, erkläre ich, dass alle früher (Ber. XXIII, 3264) von mir mitgetheilten Thatsachen einzig und allein auf meine Veranlassung in Verfolg meiner Arbeiten über Oximirung von Parachinonen aufgefunden und grösstentheils von mir selbst festgestellt worden sind, und dass ich und nicht Herr Claus die Herren Hömberg, Krause und Baum zu denjenigen Versuchen veranlasst habe, welche ich mir erlaubt habe, seiner Zeit unter Nennung meiner Mitarbeiter zu veröffentlichen. Diejenigen Versuche, bei denen ich genannten Herren im Auftrage des Herrn Claus hülfreich gewesen bin, habe ich selbstredend nicht veröffentlicht.

Dr. Kehrmann.

Aachen, im Mai 1892. Anorg. Labor. des Polytechnicums.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 348.

246. Friedrich Stolz: Ueber *p*-Phenetylhydrazin und *p*-Aethoxyantipyrin.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Von den Hydrazinphenolen sind bisher nur die Aether bekannt, da die freien Hydrazinphenole ihrer Unbeständigkeit wegen nicht erhalten werden konnten. Aber auch über die Hydrazinphenoläther ist nur wenig gearbeitet worden: ausser dem von Reisenegger [1]) dargestellten *o*-Hydrazinanisol ist nur noch der *p*-Hydrazinkresolmethyläther, $CH_3.C_6H_4<^{OCH_3}_{NH.NH_2}$, von Limpach [2]) beschrieben.

Da in neuester Zeit verschiedene Abkömmlinge des Anilins, wie z. B. das *p*-Phenetidin und seine Derivate, so das Phenacetin, das Phenocoll und andere, einen bedeutenden Werth als Arzneimittel erlangt haben, so lag es nahe, das vom *p*-Phenetidin sich ableitende Hydrazin, $C_2H_5OC_6H_4NH.NH_2$, darzustellen und dieses nach der Knorr'schen Reaction durch Condensation mit Acetessigäther in das *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolon überzuführen, um daraus durch Methyliren das *p*-Aethoxyantipyrin zu erhalten. Die Synthese des erwarteten Aethoxyantipyrins lässt sich in der That auf dem angedeuteten Wege leicht bewerkstelligen.

p-Phenetylhydrazin, $C_2H_5OC_6H_4NH.NH_2$.

Man erhält das *p*-Aethoxyphenylhydrazin auf bekannte Weise, indem man *p*-Phenetidin in stark salzsaurer Lösung diazotirt und diese Diazoverbindung durch überschüssige salzsaure Zinnchlorürlösung reducirt. Zu dem Zweck wurden 274.0 g *p*-Phenetidin in 200 ccm reiner concentrirter Salzsäure, verdünnt mit 2 Liter Wasser, gelöst und die klar filtrirte Lösung unter Rühren mit 2 Liter concentrirter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich dabei ein guter Theil salzsaures *p*-Phenetidin ab, das aber im Verlauf der Diazotirung vollständig in Lösung geht. Unter guter Kühlung und Umrühren wurden dann 146.0 g Natriumnitrit, gelöst in 300 ccm Wasser, zugegeben. Die so erhaltene Diazolösung wurde durch allmähliches Eintragen in eine durch Eis gekühlte Lösung von 1350.0 g Zinnchlorür in 2 Liter concentrirter Salzsäure eingetragen. Das sich alsbald ausscheidende salzsaure Hydrazin wurde abgesaugt und gut abgepresst. Zur Gewinnung des freien Hydrazins kann man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssiger Natronlauge versetzen und die Base mit viel Aether ausschütteln. Zweckmässiger fällt man die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 221, 314.
[2]) Diese Berichte XXII, 351.

filtrirte Lösung des salzsauren Hydrazins mit Natronlauge im Ueberschuss, saugt das abgeschiedene Phenetylhydrazin gut ab, wäscht aus und krystallisirt aus warmem Benzol um. Beim Erkalten krystallisirt das Hydrazin in glänzenden Blättchen, die mit Ligroïn gewaschen werden. Das *p*-Phenetylhydrazin schmilzt bei 74°. In Aether ist es ziemlich schwer löslich, in Ligroïn sehr schwer. Fehling'sche Lösung wird sofort reducirt. An der Luft ist die freie Base wenig beständig, sie färbt sich bald dunkel und zerfliesst allmählich; besser hält sich das reine aus Alkohol umkrystallisirte salzsaure Salz.

p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon

wird aus *p*-Phenetylhydrazin und Acetessigäther genau ebenso dargestellt, wie dies Knorr bei Anwendung von Phenylhydrazin und Acetessigäther beschrieben hat.

Bringt man moleculare Mengen von Phenetylhydrazin und Acetessigäther für sich oder in Toluol gelöst zusammen, so bildet sich alsbald Wasser; erwärmt man dann auf dem Wasserbade, so wird Alkohol abgespalten und es scheidet sich das entstandene Pyrazolon als Krystallmasse ab. Sie wird nach dem Erkalten mit Aether gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Sprit oder Holzgeist wird das Pyrazolon in derben Krystallen erhalten. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_2$
C	65.80	66.05 pCt.
H	6.45	6.42 »
N	12.90	12.84 »

Dem Pyrazolon ist seiner Entstehung nach folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:

$$CH_3C-CH_2-CO$$
$$\|\qquad\qquad|$$
$$N\text{———}NC_6H_4OC_2H_5.$$

Es schmilzt bei 147° und verhält sich dem Knorr'schen Pyrazolon ganz ähnlich. In Säuren und Alkalien ist es leicht löslich; mit Eisenchlorid giebt es die Pyrazolblaureaction; mit salpetriger Säure entsteht eine orangerothe Nitrosoverbindung. Das salzsaure Salz krystallisirt in schönen langen Spiessen. Durch Methyliren erhält man aus dem Pyrazolon das

p-Aethoxyantipyrin.

100.0 g *p*-Aethoxypyrazolon, 65.0 g Methyljodid, 250.0 g Holzgeist wurden einen Tag auf 100—120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Holzgeist abdestillirt und der Rückstand durch Behandeln mit

schwefliger Säure entfärbt. Der mit Natronlauge übersättigten Flüssigkeit wurde das gebildete Antipyrin durch Ausschütteln mit Benzol oder besser mit Chloroform entzogen. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Aethoxyantipyrin wurde in Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt; die klare Lösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Essigäther oder Toluol umkrystallisirt. Die Krystalle wurden mit Aether, worin sie schwer löslich sind, gewaschen. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_2$
C	67.0	67.24 pCt.
H	6.9	6.90 »
N	12.3	12.06 »

Das *p*-Aethoxyantipyrin von der Constitution



schmilzt bei 90—91°; es krystallisirt in glänzenden Blättchen und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das gewöhnliche Antipyrin. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt; mit salpetriger Säure entsteht eine sehr schön blaugrüne Lösung, aus der sich bald grüne Krystalle von Nitrosoäthoxyantipyrin abscheiden. Gegen Ferrocyanwasserstoffsäure verhält es sich ebenfalls dem Antipyrin ähnlich.

Höchst a. M. Versuchslaboratorium der Farbwerke
vorm. Meister, Lucius & Brüning.

247. Fr. Heusler: Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers.

[I. Abhandlung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Göttingen.]

(Eingegangen am 21. Mai.)

Die Lehr- und Handbücher geben an, der Braunkohlentheer bestehe, abgesehen von Phenolen und Pyridinbasen[1]), aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Sumpfgasreihe. Sieht man indess von den noch neuerdings von Krafft[2]) eingehend studirten festen Paraffinen ab, so sucht man in der Originalliteratur

[1]) Vergl. Krey, J. chem. Techn. 1890, 44.

[2]) Diese Berichte XXI, 57.

vergeblich nach einer wissenschaftlichen Arbeit, welche für die Anwesenheit von Aethylenkohlenwasserstoffen sowie von flüssigen Gliedern der Sumpfgasreihe den Beweis erbringt. Vielleicht hat zur Begründung dieser Annahme die bekannte Arbeit von Young und Thorpe[1]) beigetragen, wonach das feste Parraffin bei wiederholter Destillation unter Druck in ein Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Sumpfgasreihe zerfällt.

Die wenigen zerstreuten Versuche, welche auf die chemische Natur der niedrig-siedenden Bestandtheile des Braunkohlentheers einen Rückschluss erlauben, sprechen nicht für die Richtigkeit der erwähnten Ansicht. Hermann Vohl, dem wir eine Reihe von werthvollen Arbeiten über die Technologie des Braunkohlentheers verdanken, erwähnt ein Nitroproduct[2]), das nach bittern Mandeln und Moschus roch und bei der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Photogensorten entstand. Kraemer und Böttcher haben bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über die deutschen Erdöle[3]) auch einige Versuche mit Braunkohlentheerölen angestellt und kommen zu dem Schluss, dass »Unterschiede in dem Charakter der Kohlenwasserstoffcomponenten des Erdöls und der Braun- und Steinkohlentheeröle nicht vorhanden sind.«

Ferner sind in den Destillationsrückständen des Braunkohlentheers 2 aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen, das Chrysen $C_{18}H_{12}$ von Adler[4]) und das Picen $C_{22}H_{14}$ von Burg[5]). Aber andererseits haben infolge eines Preisausschreibens des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses Liebermann und Burg[6]), sowie Salzmann und Wichelhaus[7]) den Nachweis geliefert, dass die Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers bei der Destillation durch rothglühende Röhren in aromatische Substanzen übergehen. Da nun Chrysen und Picen in den Rücktänden der Destillation sich vorfanden, so lag die Annahme nahe, dass diese Körper nicht in dem ursprünglichen Theeröl vorhanden, sondern erst während der Destillation durch Ueberhitzung der Retortenwände entstanden waren.

Diese Ansicht scheint in der That die herrschende zu sein, wenigstens ist es nach Lunge[8]) »zweifelhaft, ob man aus jüngeren Fossilien, also Torf, eigentlichen Braunkohlen etc. überhaupt durch directe Destillation wirkliches Benzol erhalten kann.«

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 165, 1.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 103, 283; Chem. Centralblatt 1856, 455.
[3]) Diese Berichte XX, 595.
[4]) Diese Berichte XII, 1889.
[5]) Diese Berichte XIII, 1834.
[6]) Diese Berichte XI, 723.
[7]) Diese Berichte XI, 802; 1431.
[8]) Lunge, die Industrie der Steinkohlendestillation, Braunschweig 1882, S. 9.

War es nun einerseits von Interesse, die Frage zu entscheiden, ob auch die niedriger siedenden Braunkohlentheeröle aromatische Substanzen enthielten, so schienen Ueberlegungen anderer Art die landläufige Annahme auszuschliessen, dass der Braunkohlentheer nur aus Kohlenwasserstoffen der Fettreihe bestände. Einen wesentlichen Bestandtheil der Braunkohlenlager bilden die fossilen Pflanzenharze, welche bei dem Schweelprocess eine um so wichtigere Rolle spielen dürften, als gerade harzreiche Kohlen mit Vorliebe destillirt werden.

Die chemische Natur der Destillationsproducte von Pflanzenharzen ist aber wenigstens für das gewöhnliche Fichtenharz durch die neueren Arbeiten von Tilden[1]), Kelbe[2]), Renard[3]) und Morris[4]) ziemlich gut erkannt. Die »Harzessenz« enthält neben gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe zahlreiche Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome: in geringer Menge aromatische Substanzen und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, angeblich identisch mit den Naphtenen des russischen Erdöls, als Hauptbestandtheile Terpene und eine Klasse von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2}, welche in ihrem chemischen Verhalten den Terpenen ähnlich von Renard als Tetrahydrobenzolderivate angesprochen worden sind. Sollten nicht die fossilen Harze der Braunkohlen ähnliche Producte bei der trockenen Destillation liefern? Die verhältnissmässig niedrige Temperatur, bei welcher die Destillation der Braunkohlen verläuft, schien diese Möglichkeit nicht auszuschliessen. Ist doch sogar im Steinkohlentheer die Anwesenheit von Terpenen von O. Jacobsen[5]) behauptet worden.

Eine chemische Untersuchung des Braunkohlentheers musste mit den niedrigst siedenden Bestandtheilen beginnen. Ich bin daher dem Director der Paraffinfabriken der A. Riebeck'schen Montanwerke Herrn Dr. Krey in Webau für das liebenswürdige Entgegenkommen zu grossem Dank verpflichtet, mit welchem er mir nicht nur die im Handel vorkommenden Theerdestillate sondern auch die niedrigst siedenden Bestandtheile des Braunkohlentheers (dieselben entweichen bei der zur Zeit üblichen Art der Condensation zum grössten Theil gasförmig) zur Verfügung stellte. Die Theeröle wurden vor der weiteren Verarbeitung theils in der Fabrik, theils im Laboratorium durch Schütteln mit verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien von ihrem Gehalt an basischen und phenolhaltigen Bestandtheilen befreit,

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1604.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 210, 1.
[3]) Ann. Chem. Phys. [6] 1, 223.
[4]) Journ. Chem. Soc. 41, 167; vergl. auch Maquenne, Compt. rend. 144, 677; 918.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 184, 200.

demnächst fractionirt mit Wasserdampf destillirt, abgehoben, mit festem Kali getrocknet und aus kupfernen Blasen einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen. Zur Anwendung gelangten anfangs Linnemann'sche, später mit besserem Erfolg Norton-Ottensche Dephlegmatoren. Die Geschwindigkeit der Destillation wurde so geregelt, dass in der Sekunde 2 Tropfen übergingen. Aufgefangen wurden in der Regel Fractionen, welche innerhalb 10 Graden sotten.

Da wie im Folgenden gezeigt werden wird, der Braunkohlentheer aus einer ganzen Reihe von verschiedenen Kohlenwasserstoffklassen besteht, so ist ein Herausfractioniren von irgend welchen chemischen Individuen auch durch noch so oft wiederholte fractionirte Destillation ausgeschlossen. Erwähnt sei ferner, dass die über 200° siedenden Theeröle nicht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck getrennt werden können, da schon bei etwa 180° eine mit steigendem Siedepunkt lebhafter werdende Zersetzung eintritt.

Zur Ermittlung der chemischen Natur der Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers sind verschiedene Methoden angewandt worden, welche zunächst kurz besprochen werden mögen.

I. Methode der fractionirten Oxydation.

Es ist bekannt, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe von Oxydationsmitteln leicht angegriffen werden. Ich beabsichtigte nun anfangs die Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers unter Anwendung der Methode von G. Wagner[1]) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Kälte zu trennen. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe musste in Form der Glycole erhalten werden, während die gesättigten Körper unangegriffen aus dem Reductionsproduct isolirt werden konnten. Um einen derartigen Versuch ausführen zu können, musste der Gehalt an ungesättigten Verbindungen ermittelt werden. Da ein Versuch, diesen durch Titration einer Eisessiglösung des Theeröls mit Brom festzustellen, aus unten zu erwähnenden Gründen mislang, so ging ich zunächst über zu einem Versuch der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Die dabei erhaltenen sehr eigenthümlichen Resultate gaben der Untersuchung eine ganz andere Richtung, so dass die Durchführung des oben erwähnten Versuchs nach Wagner's Methode bisher unterblieben ist.

Versetzt man eine beliebige Fraction von Braunkohlentheeröl bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat, so verschwindet beim Durchschütteln die Farbe des Permanganats alsbald. Setzt man mehr Permanganat zu, so tritt ein

[1]) Diese Berichte XXI, 1230, 3343, 3347, 3356; XXIII, 2307.

Moment ein, wo in der Kälte nur noch eine sehr träge Einwirkung statt hat. Unterbricht man nunmehr die Operation, und destillirt mit Wasserdampf, so gehen stark aromatisch riechende farblose Oele über, während im Rückstand eine harzige Masse verbleibt. Nachdem durch Probiren die Menge der anzuwendenden Permanganatlösung ermittelt war, wurde zur Darstellung einer grösseren Menge dieser Oele folgendermaassen verfahren.

450 ccm einer von 148—150° siedenden Theerfraction wurden geschüttelt mit einer Lösung von 58 g Kaliumpermanganat.

750 ccm einer von 150—155° siedenden Theerfraction wurden geschüttelt mit einer Lösung von 60 g Kaliumpermanganat.

750 ccm einer von 156—162° siedenden Theerfraction wurden geschüttelt mit einer Lösung von 49 g Kaliumpermanganat.

Der Zusatz der Permanganatlösung erfolgte in kleineren Portionen und wenn nöthig unter Kühlung mit kaltem Wasser. Die mit Wasserdampf destillirten und zur Entfernung von mit übergegangenen Fettsäuren mit Natronlauge gewaschenen Oele wurden mit Kali getrocknet und mit Linnemann'schem Dephlegmatoraufsatz in der Art fractionirt, dass der bei Fractionirung der niedriger siedenden Fraction verbliebene Rückstand mit der nächst höheren Fraction vereinigt wurde. Ich führe die Gewichte der so erhaltenen Fractionen hier auf, weil sie zeigen wie stark der Siedepunkt durch die Entfernung eines Theiles der ungesättigten Verbindungen gesunken ist.

Es sotten von

130—135°	68.5 g
135—140°	172 »
140—145°	153 »
145—150°	328 »
150—155°	270 »
155—160°	126 «
160—165°	90 »

Die gleiche Erscheinung zeigte sich übrigens auch bei der analogen Behandlung von Theerölen, welche bei der ersten Destillation von etwa 100 bis 130° gesotten hatten. Nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat wurden beträchtliche Mengen von Oelen erhalten, die von 80—90° bezw. von 90—100° sotten.

Die auf diese Weise erhaltenen Oele haben, wie schon erwähnt, den eigenthümlich unangenehmen Geruch der rohen Braunkohlentheerkohlenwasserstoffe vollständig verloren. Von diesen unterscheiden sie sich ferner durch ihr Verhalten gegen rauchende Salpetersäure.

Lässt man die niedrig siedenden Destillate der rohen Theeröle auf rauchende Salpetersäure einwirken, so findet eine Reaction von explosionsartiger Heftigkeit statt. Dagegen kann man die mit Ueber-

manganesäure behandelten Theeröle ohne jede Gefahr auch im Grossen nitriren, wenn man nur diejenigen Vorsichtsmassregeln anwendet, die beim Nitriren von reinem Benzol z. B. üblich sind. Während des Nitrirungsprocesses wird der grösste Theil der Theeröle von der Salpetersäure aufgelöst, ein kleiner Theil bleibt ungelöst. Es entweichen Gase, ein Zeichen, dass Oxydationsprocesse stattfinden. Hebt man nach Beendigung des Nitrirungsprocesses das ungelöste Oel ab und giesst die nitrirte Lauge in Wasser, so scheidet sich ein schweres Oel ab; dieses Oel ist zum Theil in Natronlauge mit intensiv braunrother Farbe löslich; aber ein beträchtlicher Theil bleibt ungelöst und diese in Natronlauge unlöslichen Oele sind nichts Anderes als Nitroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Ich werde weiter unten die Versuche mittheilen, welche angestellt worden sind, um den analytischen Nachweis der einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu führen. Hier seien zunächst noch einige weitere Methoden erwähnt, welche zum Theil in noch bequemerer Weise zum gleichen Ziele geführt haben.

II. Methode der fractionirten Bromirung.

Behandelt man ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Körpern mit Brom, so verbindet sich das Brom zuerst mit den ungesättigten Körpern, bei fortgesetzter Einwirkung werden Substitutionsprocesse eintreten. Unterbricht man aber die Operation im richtigen Moment, so wird man die gesättigten Verbindungen von den Bromadditionsproducten der ungesättigten trennen können.

Als in dieser Absicht die Lösung von Braunkohlentheeröl in Eisessig mit Brom versetzt wurde, färbten schon die ersten Tropfen die Flüssigkeit intensiv violet, während gleichzeitig Bromwasserstoffsäure sich entwickelte. Da unter diesen Umständen von der Beobachtung eines Farbenumschlags nicht die Rede sein konnte, wurde in der Folge in absolut ätherischer Lösung und unter starker Kühlung bromirt. In diesem Fall trat erst nach längerer Zeit Bromwasserstoffabspaltung ein und konnte das Ende der Reaction wenigstens annähernd genau bestimmt werden. Lässt man nunmehr den Aether verdunsten und destillirt mit Wasserdampf, so geht erst ein leichtes, dann ein schweres Oel über.

Die so erhaltenen schweren Oele sind die Bromadditionsproducte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers; dieselben sind im Vacuum unzersetzt destillirbar, spalten dagegen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Bromwasserstoffsäure ab. Ihre nähere Untersuchung, welche Hr. stud. Gärtner auf meine Veranlassung auszuführen im Begriffe ist, wird die Frage nach der Natur

der ungesättigten Verbindungen des Braunkohlentheers zur Entscheidung bringen.

Die leichten Oele sind wesentlich Gemische von aromatischen und gesättigten Fettkohlenwasserstoffen.

Erwähnt sei noch, dass beim Einleiten von Chlor in Braunkohlentheeröl ganz analoge Erscheinungen beobachtet wurden[1]).

III. Einwirkung von Schwefelsäure von verschiedener Concentration.

Schüttelt man Braunkohlentheeröle mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäure intensiv braun, erwärmt sich stark und spaltet in beträchtlicher Menge schweflige Säure ab. Dagegen entzieht Schwefelsäure von geringerer Concentration den Theerölen ebenfalls unter Braunfärbung gewisse Bestandtheile, ohne schweflige Säure zu entwickeln. Man verfährt zweckmässig in folgender Weise.

5 Theile Theeröl werden mit 1 Theil eines Gemisches von 1 Theil Wasser und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure anhaltend geschüttelt; dann lässt man absitzen, hebt die braungefärbte Säureschicht ab und schüttelt das Theeröl mit $1^1/_2$ Theilen eines Gemisches von 1 Theil Wasser mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Man hebt wieder ab und destillirt das Theeröl mit Wasserdampf, trocknet mit Kali und fraktionirt mit Dephlegmator. Man erhält so Oele, welche wie die mit Kaliumpermanganat behandelten Theeröle niedriger wie das angewandte Oel sieden. Ich werde die so gewonnenen Producte im Folgenden als »mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Theeröle« bezeichnen. Ihr Geruch ist ebenfalls ein stark aromatischer. Wie die Entfärbung von Brom in ätherischer Lösung zeigt, enthalten diese wie die mit Permanganat gereinigten Theeröle noch beträchtliche Mengen von ungesättigten Körpern. Doch entzieht die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure grössere Mengen dieser Substanzen, wie diejenige mit Kaliumpermanganat.

Die mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Theeröle zeigen beim Nitriren genau das gleiche Verhalten wie die mit Permanganat behandelten Oele, worauf unten zurückzukommen sein wird.

Schüttelt man die mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Oele mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt, wenn nicht gekühlt wird, alsbald der Geruch nach schwefliger Säure auf. Kühlt man aber durch eine gute Kältemischung und setzt man nun in kleinen Mengen

---

[1]) Trocknes Salzsäuregas wurde von einer bei 110—120° siedenden Theerfraction in der Kälte lebhaft absorbirt. Doch scheint eine Addition von Salzsäure unter diesen Umständen nicht stattzufinden, denn die Destillation mit Wasserdampf lieferte das Ausgangsmaterial quantitativ zurück.

concentrirte Schwefelsäure zu, so gelingt es, die Schwefligsäureabspaltung zu vermeiden. Hebt man nunmehr ab und destillirt das nicht gelöste Oel mit Wasserdampf, so gehen zuerst leicht flüchtige Oele über, welche im Wesentlichen aus einem Gemisch von aromatischen und Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen. In dem Rückstand der Dampfdestillation wurden die Polymerisationsproducte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erwartet. Es hat sich aber herausgestellt, dass diese Oele, namentlich wenn man gewisse Fractionen der Theeröle angewandt hatte, bei der trocknen Destillation grosse Mengen von schwefliger Säure entwickeln.

Das Studium der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Braunkohlentheeröle beansprucht daher ein grösseres Interesse. Es wird sich nicht nur darum handeln, die sehr überraschende und zunächst ganz unerklärliche Reaction näher zu studiren, welche soeben erwähnt wurde, sondern es ist auch festzustellen, welche Substanzen bei der Behandlung mit verdünnter bezw. concentrirter Schwefelsäure in die schwefelsaure Lösung gehen. Von besonderem Interesse wird es sein, diese Lösungen auf einen etwaigen Thiophengehalt zu untersuchen. Der Braunkohlentheer enthält bekanntlich nicht unbedeutende Mengen von Schwefelverbindungen, und nachdem Benzol nachgewiesen ist, erscheint es als nicht unwahrscheinlich, dass die Schwefelverbindungen der Thiophenreihe angehören. Ein Nachweis des Thiophens mit Hülfe der Isatinprobe oder des Thiotolens nach Laubenheimer ist aber im Braunkohlentheer unmöglich, weil derselbe mit Schwefelsäure so intensiv braunrothe Färbungen giebt, dass dadurch alle anderen Farbenreactionen verdeckt werden.

Versuche in den hier angedeuteten Richtungen habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Gärtner angestellt und wir hoffen darüber in Bälde berichten zu können.

Analytischer Nachweis der Benzolkohlenwasserstoffe.

In durch Eiswasser gekühlte rauchende Salpetersäure (4 Theile) wurde 1 Theil einer bei 80—93° siedenden Fraction des mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Theeröls unter stetem Umschütteln in kleinen Portionen langsam eingetragen. Nach Beendigung der wie schon oben erwähnt von einer Gasentwicklung begleiteten Nitrirung wurde die salpetersaure Lösung von dem nicht angegriffenen Paraffin abgehoben und in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene schwere Oel wurde abgehoben und mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Nitrobenzol wurde zur Entfernung anhaftender Säuren mit Ammoniak digerirt, sodann ein Theil in rauchender Salpetersäure gelöst, behufs Ueberführung in Dinitrobenzol mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen.

Das ausgeschiedene Dinitrobenzol schmolz, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 89—90°.

0.2748 g gaben 39.2 ccm Stickstoff bei 12° und 753 mm.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)_2$	Gefunden
16.71	16.78 pCt.

Bei einem quantitativen Versuch wurde der Gehalt des angewandten Theeröls an Benzol zu etwa 34 pCt. ermittelt, doch dürfte diese Zahl in Folge der durch Verdunstung während des Nitrirens eingetretenen Verluste erheblich zu niedrig sein (vergl. unten).

Die wässrige Lösung, aus welcher das Nitrobenzol ausgefällt war, wurde zur Trockne gedampft. Es hinterblieb ein Gemenge von grösstentheils festen Säuren. Dieselben sind noch nicht weiter untersucht, doch ist festgestellt, dass einen Hauptbestandtheil die Oxalsäure bildet.

Der hohe Gehalt an Benzol machte es wahrscheinlich, dass man diesen Kohlenwasserstoff auch durch Ausfrieren aus dem Theeröl würde isoliren können; unter Anwendung gewöhnlicher Kältemischungen gelingt dies nicht; kühlt man aber mit einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether, so scheiden sich reichliche Mengen von farblosen Krystallen aus, welche wohl zweifellos aus Benzol bestehen.

Zum Nachweis des Toluols wurden 50 g einer bei 100—110° siedenden Fraction des mit Kaliumpermanganat behandelten Theeröls langsam in 200 g Salpetersäure unter guter Kühlung eingetragen. Sodann wurden langsam 200 g concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Dabei trat heftiges Aufkochen, begleitet von einer lebhaften Entwicklung rother Dämpfe ein, bei welcher Gelegenheit das ungelöste Paraffin sich ebenfalls vollständig verflüchtigte. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, das abgeschiedene schwere Oel mit Alkali gewaschen (wobei anhaftende Säuren mit braunrother Farbe in Lösung gingen) und nunmehr mit Eis gekühlt. Dabei erstarrte das Oel zum Theil; es wurde abgesaugt und so 22.5 g eines festen Nitroproducts erhalten, das aus Alkohol umkrystallisirt Schmelzpunkt (70—71°) und Zusammensetzung des gewöhnlichen Dinitrotoluols zeigte.

0.2218 g gaben 28.8 ccm Stickstoff bei 6° und 749 mm.

Ber. für $C_7H_6(NO_2)_2$	Gefunden
15.43	15.59 pCt.

Das Gewicht des abgesaugten Oels betrug ebenfalls 22.5 pCt., dasselbe erstarrte bei längerem Stehen fast vollständig und kann somit auch als Dinitrotoluol in Rechnung gestellt werden. Es berechnet sich aus diesen Daten der Toluolgehalt des angewandten Theeröls zu 45 pCt.

Es würde zu weit führen, die einzelnen Versuche hier anzuführen, welche zum Nachweis der weiteren Homologen Benzolkohlenwasser-

stoffe geführt haben. Es genügt darauf hinzuweisen, dass das *m*-Xylol in Form seines bei 179—180° schmelzenden Trinitroderivats, das Mesitylen als Trinitromesitylen vom Schmp. 233—234° nachgewiesen werden konnte. Die Analyse des Trinitro-*m*-xylols ergab:

0.1761 g gaben 0.2554 g Kohlensäure und 0.0515 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_7(NO_2)_3$	Gefunden
C	39.88	39.55 pCt.
H	2.91	3.25 »

Der Gehalt einer bei 135—140° siedenden Fraction des mit Kaliumpermanganat behandelten Theeröls an aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde zu etwa 30 pCt. ermittelt.

Der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen nimmt also mit steigendem Siedepunkt ab.

Erwähnt sei noch, dass bei der Destillation von mit Salpeterschwefelsäure behandelten Theerölen mit Wasserdämpfen zuweilen das Auftreten geringer Mengen von ketonartig riechenden, leicht flüchtigen Verbindungen beobachtet wurde, deren Natur bisher nicht aufgeklärt ist.

Es wäre vermuthlich ein Leichtes, im Braunkohlentheer noch weitere Benzolkohlenwasserstoffe, die isomeren Xylole, Cumole, Cymole etc. nachzuweisen. Im Augenblick haben interessantere Fragen meine Aufmerksamkeit erregt, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde. Hier sei zunächst noch ein Wort über die Paraffinkohlenwasserstoffe gestattet.

Analytischer Nachweis der Paraffinkohlenwasserstoffe.

Es ist im Vorstehenden wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, dass beim Nitriren von Braunkohlentheerölen gewisse Bestandtheile ungelöst bleiben. Da es nicht ausgeschlossen war, dass diese Oele neben Paraffinen auch noch Naphtene enthielten, welche nach den Untersuchungen von Markownikoff und Oglobin[1]) eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen rauchende Salpetersäure bezw. Salpeterschwefelsäure zeigen, so sind diese Oele wiederholt analysirt worden. Dabei sind stets Zahlen erhalten worden, welche einen Naphtengehalt vollkommen ausschliessen. Als Beleg seien nur die folgenden bei der Analyse eines von 146 — 151° siedenden Nonans erhaltenen Zahlen aufgeführt.

0.1390 g gaben 0.4285 g Kohlensäure und 0.2002 g Wasser.
0.1249 g gaben 0.3842 g Kohlensäure und 0.1769 g Wasser.

	Berechnet für C_9H_{18}	C_9H_{20}	Gefunden I.	II.
C	85.68	84.34	84.07	83.89 pCt.
H	14.32	15.66	16.04	15.77 »

[1]) Ann. chim. Phys. [6] 2, 372.

Was den procentischem Gehalt der Theeröle an Paraffinkohlenwasserstoffen betrifft, so habe ich denselben unter Anwendung von mit Kaliumpermanganat behandelten Oelen ermittelt

in einer	bei	90—100°	siedenden	Fraction	zu	14½ pCt.
»	»	135—140°	»	»	»	17¼ »
»	»	140—145°	»	»	»	18 »
»	»	145—150°	»	»	»	19¾ »
»	»	150—155°	»	»	»	20¼ »
»	»	155—160°	»	»	»	21½ »

Die Menge der gesättigten Fettkohlenwasserstoffe nimmt also mit steigendem Siedepunkt zu [1]).

Versuche zum Nachweis von Terpenen im Braunkohlentheer.

Die unter Anwendung der Wallach'schen Methoden angestellten Versuche zum Nachweis von Terpenen haben trotz aller Sorgfalt stets zu negativen Resultaten geführt. Indem ich die wichtigsten der angestellten Versuche hier aufführe, bemerke ich, dass ich die Versuche nicht als unbedingt beweisend für die gänzliche Abwesenheit von Terpenen ansehen kann. Aber soviel geht doch aus meinen Beobachtungen hervor, dass irgendwie nennenswerthe Mengen von Terpenen, wie sie z. B. in der Harzessenz vorkommen, dem Braunkohlentheer fehlen.

Zum Nachweis von Pinen bezw. Dipenten wurden um 160 bezw. 175° siedende Fractionen der rohen Braunkohlentheeröle in Eisessiglösung mit Amylnitrit und dann tropfenweise mit roher Salzsäure versetzt. Trotz sorgsamer Kühlung und mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen wurden in keinem Fall Niederschläge der zu erwartenden Nitrosylchlorid-Additionsproducte erhalten.

Zum Nachweis von Pinen wurde in eine um 160° siedende Theerfraction in Eisessiglösung Salzsäuregas eingeleitet. Die in der Kälte gesättigte Lösung wurde einige Tage sich selbst überlassen, sodann im Vacuum der Eisessig und die unveränderten Kohlenwasserstoffe abdestillirt. Das Paraffinbad wurde nunmehr längere Zeit auf eine Temperatur von 140—150° erhitzt, ohne dass auch nur eine Spur des erwarteten Dipentendichlorhydrats (Siedepunkt 118—120° bei 10 mm) überdestillirt wäre. Im Rückstand befand sich eine braune harzige Materie, welche nicht weiter untersucht wurde.

---

[1]) Die Untersuchung von zwei höher siedenden Theerölen bestätigte diese Regel. Ein um 200° siedendes Oel enthielt 24½ pCt., ein um 300° siedendes Oel 33⅓ pCt. Paraffinkohlenwasserstoffe. Diese Oele lassen sich nitriren, ohne dass eine vorherige Behandlung mit Permanganat erforderlich ist.

Zum Nachweis von Dipenten (bezw. Limonen) wurden 50 g einer bei 165—175° siedenden Theerfraction in 100 g Eisessig gelöst und unter starker Kühlung tropfenweise mit 9 ccm Brom versetzt. Es entwich dabei Bromwasserstoffsäure und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Dieselbe wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei erst unveränderte Kohlenwasserstoffe, dann ein schweres Oel überging. Es hinterblieb nur eine kleine Menge eines theerigen Rückstands. Dipententetrabromid war somit nicht entstanden.

Die gleiche Fraction wurde mit einer Natriumnitritlösung versetzt, sodann tropfenweise Eisessig zugesetzt. Beim Umschütteln nahm die Flüssigkeit zwar eine grüne Färbung an, ein Zeichen dass N_2O_3 addirt wurde, aber eine Abscheidung von festem Phellandren bezw. Terpinennitrit trat auch bei längerem Stehen nicht ein. Das gleiche Resultat wurde erhalten, als ein mit verdünnter Schwefelsäure behandeltes Theeröl mit salpetriger Säure behandelt wurde.

Während somit alle diese Versuche gegen die Anwesenheit von Terpenen sprechen, muss es als auffallend bezeichnet werden, dass die von 160—180° siedenden Theerfractionen bei der Behandlung mit »verdünnter« Schwefelsäure viel stärker zu verharzen schienen als andere Fractionen des gleichen Theeres.

Versuche zum Nachweis von Inden und Cumaron.

Gelegentlich ihrer für die Chemie des Steinkohlentheers so werthvollen Arbeiten haben in den letzten Jahren G. Kraemer und A. Spilker aus dem Steinkohlentheer zwei Körper isolirt, welche beide bisher vollkommen übersehenen Typen angehörig das lebhafte Interesse der Chemiker erweckt haben: das Inden [1]) und das Cumaron [2]). Um die Anwesenheit dieser Verbindungen im Braunkohlentheer festzustellen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Nachdem durch Titration einer ätherischen Lösung mit Brom der mögliche Indengehalt zu 43 pCt. ermittelt war, wurden 20 g einer bei 176—185° siedenden (rohen) Theerfraction mit 13.5 g Pikrinsäure versetzt und durch Erwärmen die Pikrinsäure in Lösung gebracht. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden abgepresst und mit Wasserdampf destillirt. Dabei gingen Spuren eines festen Körpers über, der sich als Naphtalin erwies; *Inden ist somit im Braunkohlentheer nicht enthalten* [auch ein Versuch das Inden als Indenoxybromid nachzuweisen ergab ein negatives Resultat.]

Zum Nachweis von Cumaron wurden 50 g einer bei 165—175° siedenden rohen Theerfraction unter guter Kühlung langsam mit 11 ccm Brom versetzt; dabei spaltete sich zum Schluss ziemlich viel Brom-

[1]) Diese Berichte XXIII, 3276.
[2]) Diese Berichte XXIII, 78; vergl. D. R.-P. 53792.

wasserstoffsäure ab. Die Flüssigkeit nahm eine violetbraune Farbe an, ohne Krystalle von Cumarondibromid auszuscheiden. Da aber solche doch in Lösung sein konnten, so wurde die Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 g Natrium in Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nachdem sodann mit Wasserdampf erst ein leichtes, dann ein schweres Oel überdestillirt war, blieben im Rückstand statt des erwarteten gut krystallisirenden Monobromcumarons nur geringe Mengen einer harzigen Materie. Ein Versuch, Cumaron mittels Pikrinsäure zu isoliren gab ebenfalls ein negatives Resultat. Cumaron ist somit im Braunkohlentheer nicht enthalten [1]).

Nachweis des Naphtalins.

Bei einem soeben mitgetheilten Versuch zur Isolirung von Inden war die Beobachtung gemacht worden, dass der Braunkohlentheer Naphtalin enthält. Diese Beobachtung war insofern sehr auffallend, als man annehmen durfte, dass bei einem nur einigermaassen beträchtlichen Naphtalingehalt dieser Kohlenwasserstoff sich entweder durch seinen Geruch bemerklich machen oder mit dem festen Paraffin aus dem Theer auskrystallisiren würde; beides ist aber nicht der Fall.

Zur Isolirung einer grösseren Menge Naphtalin diente ein nicht weiter fractionirtes Theeröl, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und über Kali getrocknet war. Es sott etwa von 180 bis 240°. Zur Abscheidung von Naphtalinpikrat wurde in 12 Theilen dieser Fraction 1 Theil Pikrinsäure in der Wärme gelöst; nach dem Erkalten wurde abgesaugt und das Filtrat wieder mit 1 Theil Pikrinsäure in gleicher Weise verarbeitet. Die erhaltenen Pikrate wurden von anhaftendem Oel durch sorgfältiges Abpressen auf Thon befreit und aus schwach alkalischer Lösung mit Wasserdampf destillirt. Dabei lieferte das erste Pikrat lediglich ein festes Destillat, während das zweite Pikrat daneben noch ölige Producte ergab. Diese wurden durch Absaugen entfernt, die festen Producte nochmals auf Thon abgepresst. Der Siedepunkt des so erhaltenen Naphtalins lag bei 219 bis 221°, der Schmelzpunkt bei 78°. Zur Entfernung einer in geringer Menge anhaftenden Schwefelverbindung (welche den Siedepunkt etwas erhöht haben dürfte) wurde das Rohnaphtalin in Benzollösung so lange mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, bis die Schwefelsäure nicht mehr roth gefärbt wurde. Das so gereinigte Naphtalin schmolz bei 78—79° und sott bei 218—219°.

0.2446 g gaben 0.8382 g Kohlensäure und 0.1520 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_8$	Gefunden
C	93.75	93.46 pCt.
H	6.25	6.90 »

[1]) Vergl. Scheithauer, Chem. Ztg. 1889, 793.

Die Menge des in der angewandten Fraction enthaltenen Naphtalins dürfte mindestens 4—5 pCt. betragen.

Die im Vorstehenden angewandte Fritzsche'sche Methode zum Nachweis hochmolecularer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist schon vor längeren Jahren von Burg[1]) auf Braunkohlentheeröle angewandt worden. Derselbe gab aber seine diesbezüglichen Versuche »vorläufig auf, weil sich das Eindringen in die Natur des Braunkohlentheers auf diesem Wege als zu schwer erwies«.

Ich gedenke in einer späteren Abhandlung den Nachweis zu liefern, dass gerade auf diesem Wege wichtige Aufschlüsse über die Natur der höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers erhalten werden können.

---

248. Helen Abbott Michaël und John Jeanprêtre: Zur Kenntniss der Mandelsäure und ihres Nitrils.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nachdem V. Meyer[2]) gezeigt hat, dass Phenylacetonitril ein Natriumderivat lieferte, welches zur Darstellung von homologen Nitrilen benutzt werden kann, war es wahrscheinlich, dass Phenyläthoxyacetonitril gegen Natrium in ähnlicher Weise sich verhalten würde. Die Ausbildung einer solchen Methode wäre insofern von Interesse, da man durch Einwirkung von Alkyljodiden und Erhitzen der alkylirten Verbindungen mit Salzsäure zur Synthese von der Atropasäure und Homologen derselben gelangen könnte.

Leider sind wir bei der Darstellung von Phenyläthoxyacetonitril auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen, und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, dessen habhaft zu werden, aber die dahin zielenden Versuche haben einige interessante Thatsachen kennen gelehrt, die wir hier mittheilen möchten, sowie auch einige Versuche über das Amid und den Aethyläther der Mandelsäure. In Betreff der letztgenannten Verbindungen existiren Angaben in der Literatur, wonach beide Verbindungen in zweifachen Formen existiren sollen und es schien von Wichtigkeit, diesen Gegenstand näher zu untersuchen.

Wir haben zuerst das Natriumderivat des Mandelsäurenitrils darzustellen versucht, um darauf durch Einwirkung von Aethyljodid das gesuchte Phenyläthoxyacetonitril darzustellen.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1207.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 250, 123.

Die Auflösung des Natriums in absolutem Alkohol wurde langsam mit der entsprechenden Menge des Nitrils versetzt, wobei nur eine leichte Trübung entstand. Sodann wurde die äquivalente Menge Jodäthyl hinzugefügt und auf dem Wasserbade während einiger Stunden erwärmt. Wir haben aber nur Benzoïn und Benzaldehyd aus dem Reactionsproduct gewinnen können. Es wurde nun die Einwirkung von Natrium allein auf Mandelsäurenitril in ätherischer Lösung untersucht. Es fand eine Einwirkung unter Wasserstoffentwicklung statt, aber das zuerst entstandene Natriumderivat hatte sich in Cyannatrium und Benzaldehyd zersetzt.

Wir haben nun das Phenyläthoxyacetonitril durch Darstellung des Phenylchloracetonitrils und Behandlung derselben mit Natriumäthylat darzustellen gesucht. Es wurde das Mandelsäurenitril tropfenweise zu einer Mischung von Phosphorpentachlorid mit dem dreifachen Gewichte Benzol gefügt, unter guter Abkühlung von aussen. Sobald die anfangs ziemlich heftige Reaction nachliess, wurde langsam auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Chlorid verschwunden ist. Nach Abkühlung wurde das Einwirkungsproduct vorsichtig auf zerkleinertes Eis gegossen, und nach vollständiger Zersetzung des Phosphoroxychlorids die Benzolschicht abgehoben.

Beim Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein starkgefärbtes Oel, das im luftverdünnten Raume rectificirt wurde, und nach wiederholter Destillation ging die Hauptmenge zwischen 131° und 133° über:

0.1957 g Substanz gaben nach Carius 0.1856 g Chlorsilber.
0.1998 g Substanz lieferten 15.2 ccm Stickstoff bei 754 mm Druck und 7°.

	Berechnet für C_8H_6NCl	Gefunden
Cl	23.43	23.45 pCt.
N	9.24	9.16 »

Das Phenylchloracetonitril bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Dämpfe auf Augen und Respirationsorgane einen ausserordentlich heftigen Reiz ausüben.

Wird dieses Nitril mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, so findet vollständige Verseifung statt. Die gebildete farblose Krystallmasse wurde abgesaugt und mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat behandelt. Die filtrirte alkalische Lösung schied beim Ansäuern ein gelbliches Oel aus, das beim Stehen bald erstarrte. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielten wir die Säure in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 78°, in Uebereinstimmung mit den Angaben von R. Meyer [1]) für die Phenylchloressigsäure, was durch die folgende Chlorbestimmung noch bestätigt wurde.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 220, 43.

0.1804 g lieferten nach Carius 0.1478 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_8H_7O_2Cl$		Gefunden
Cl	20.50	20.30 pCt.

Den in Natriumcarbonat unlöslichen Theil krystallisirten wir mehrere Male aus heissem Benzol um. Die farblosen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln schmolzen ohne Zersetzung bei 116°.

Diese Substanz ist das Amid der Phenylchloressigsäure:

0.1404 g gaben 10.6 ccm Stickstoff bei 13° und 755 mm Druck.

Ber. für C_8H_8ONCl		Gefunden
N	8.86	8.26 pCt.

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf das Chlornitril ergab ein unerwartetes Resultat. Bringt man das Nitril in eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag, während die Lösung eine blaugrüne, dann gelbliche Färbung annimmt. Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt und der Niederschlag mit Chloroform extrahirt, und von unlöslichem Salz abfiltrirt. Das Filtrat wurde verdunstet und der schwach gefärbte Rückstand, einmal aus Alkohol krystallisirt, schmolz bei 158°. Die aus einer Stickstoffbestimmung, sowie dem Schmelzpunkt gezogene Annahme dass der Körper Dicyanstilben sei, wurde durch Ueberführen in das Anhydrid der entsprechenden Säure vollkommen bestätigt.

Die Reaction wäre demnach folgendermaasen vor sich gegangen:

$$2\,C_6H_5-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\,Cl + 2\,NaOC_2H_5 = 2\,NaCl + 2\,C_2H_5OH + \begin{matrix} C_6H_5-\dot{C}-CN \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-\dot{C}-CN \end{matrix}.$$

Zu einem ganz gleichen Resultate gelangten wir, als trocknes in Benzol suspendirtes Natriumalkoholat angewandt wurde.

Um die Bildung des Dicyanstilbens zu erklären, kann man annehmen, dass zuerst ein unstabiles Natriumderivat des Phenylchloracetonitrils sich bildet, welches zugleich, unter Abspaltung von Salz, unter Polymerisation, oder auch dass zwei Moleküle desselben auf einander einwirken, um Dicyanstilben zu bilden.

Die beschriebenen Reactionen bieten eine vorzügliche Methode zur Darstellung vom Dicyanstilben, da das Chloronitril leicht in jeder Quantität darzustellen ist und die Ausbeute an Dicyanstilben bedeutend günstiger ist, als bei Anwendung des Verfahrens von Reimer [1]).

Fügt man zu einer ätherischen Lösung von Phenylchloracetonitril das Doppelte der äquivalenten Menge Anilin und erwärmt lang-

[1]) Diese Berichte XIV, 1798.

sam auf dem Wasserbade, so scheidet sich salzsaures Anilin aus. Der Aetherrückstand wurde mit Wasser behandelt und sodann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, wobei farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 85° erhalten wurden, was, wie das Ergebniss folgender Stickstoffbestimmung mit den Angaben für Phenylanilidoessigsäurenitril von C. O. Cech.[1]) und Tiemann und Piest[2]) vollkommen übereinstimmt.

0.1572 g Substanz lieferten 19 ccm Stickstoff bei 13° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gefunden
N	14.19	14.15 pCt.

Wird Mandelsäurenitril mit Essigsäureanhydrid in molecularer Menge während 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erwärmt, so bildet sich fast quantitativ die Acetylverbindung. Durch Destillation im Vacuum wurde sie als farbloses dickflüssiges Oel erhalten, das unter 25 mm Druck bei 152° (Bad 170°) siedet.

Die Verbrennung dieser Verbindung lieferte entsprechende Zahlen:

0.1998 g Substanz gaben 0.4995 g Kohlensäure und 0.0988 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2N$	Gefunden
C	68.57	68.37 pCt.
H	5.15	5.48 »

Das Acetylmandelsäurenitril, das man mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt hat, wurde langsam zu einem Ueberschusse von in Aether suspendirtem Natrium gefügt, worauf sich unter nur spärlicher Wasserstoffentwickelung ein gelblicher Niederschlag bildet. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbade während zwei Stunden erwärmt. Der Niederschlag besteht theilweise aus einer natriumhaltigen Verbindung und wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der unlösliche Rückstand liefert, aus Alkohol krystallisirt, prismatische Nadeln von constantem Schmelzpunkt bei 134°. Das saure Filtrat enthielt Blausäure und Essigsäure und setzte nach einiger Zeit sehr wenige tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 115° ab, deren Zusammensetzung aber nicht ermittelt werden konnte.

Als Hauptproduct wurde die bei 134° schmelzende Verbindung gewonnen. Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen stimmen annähernd auf Benzoïn, obgleich durch wiederholte Krystallisation der Schmelzpunkt nicht erhöht werden konnte.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	79.2	78.55	78.76	79.34 pCt.
H	5.66	5.93	6.04	6.14 »

[1]) Diese Berichte XI, 246.
[2]) Diese Berichte XV, 2028.

Wie Fischer [1]) für das Benzoïn angiebt, reducirt auch dieses Product Fehling'sche Lösung in der Kälte, und es mag die Differenz in dem Schmelzpunkt wie auch den Verbrennungen von einer nicht zu entfernenden Verunreinigung herrühren.

Ueber die Amide der Mandelsäure existiren folgende Angaben:

Zinin [2]) hat zuerst durch Einwirkung starker Säuren auf blausäurehaltiges Bittermandelöl eine krystallisirende, stickstoffhaltige, bei 194° schmelzende Verbindung erhalten, der er die Zusammensetzung $2(C_6H_5.COH)HCN$ zuschrieb. Als er diesen Körper mit Wasser auf 180° erhitzte, gewann er das von ihm zum ersten Male beschriebene Amid der Mandelsäure vom Schmelzpunkt 132°. Später liessen Tiemann und Friedländer [3]) rauchende Salzsäure auf reines Mandelsäurenitril einwirken und gelangten zu einem Producte, das sie bei 190° schmelzend beschrieben. Eine beigegebene Verbrennung wies in vollkommener Uebereinstimmung auf das Mandelsäureamid hin.

C. Beyer [4]) stellte dann durch Erhitzen von salzsaurem Phenyloxyacetimidoäther ein Mandelsäureamid dar, das bei 132° schmolz. Indem er auf die Arbeit von Tiemann und Friedländer [5]) zurückkommt, vermuthet er in dieser Abweichung einen Fall von Polymerie.

In letzter Zeit ist von J. Biedermann [6]) eine Mittheilung erschienen, wo das angebliche α-Lacton der Mandelsäure mit Ammoniak behandelt wird und auf diese Weise, wie die Analysen zeigten, das Amid der Mandelsäure erhalten wurde, welches aber bei 190° schmolz.

Um diese Abweichungen etwas eingehender zu studiren, haben wir die angeführten Versuche theilweise wiederholt.

Als wir nach den Angaben von Tiemann und Friedländer Mandelsäurenitril mit rauchender Salzsäure stehen liessen, fanden wir den gebildeten Kuchen aus zwei verschiedenen, krystallisirten Verbindungen bestehend. Durch Krystallisation aus Alkohol gewinnt man sogleich farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 194°, während aus der Mutterlauge eine bedeutend leichter lösliche Verbindung in rhombischen Tafeln erhalten wurde, die nach mehrmaliger Reinigung aus Alkohol constant bei 132° schmolzen und deren Menge mit der Stärke der Salzsäure zunahm.

Die höher schmelzende Verbindung ist in kaltem wie in heissem Wasser, Aether und kaltem Alkohol fast unlöslich, leicht löslich in

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 215.
[2]) Jahresber. 1868, 626.
[3]) Diese Berichte XIV, 1967.
[4]) Journ. für prakt. Chem. 1885, 385.
[5]) loc. cit.
[6]) Diese Berichte XXIV, 4083.

heissem Alkohol. Eine Verbrennung ergab folgende Resultate, die für die von Zinin gegebene Zusammensetzung sprachen.

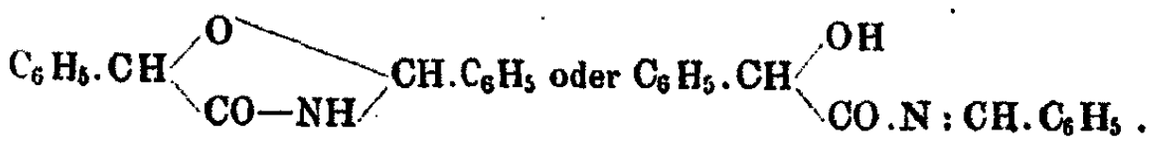
0.2394 g Substanz gaben 0.6595 g Kohlensäure und 0.1273 g Wasser.
0.4095 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$	Berechnet für $C_6H_5.CHOH$ / $CO.NH_2$	Gefunden
C	75.31	63.57	75.13 pCt.
H	5.40	5.96	5.90 »
N	5.90	9.47	6.18 »

Wir haben nun das bei 190° schmelzende Amid nach den Angaben von Biedermann darzustellen versucht. Der schwach gefärbte Krystallbrei wurde in kochendem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten als einzelnes Product kleine rhombische Tafeln ausschieden, deren Schmelzpunkt zu 132° statt, wie Biedermann angiebt, zu 190° gefunden wurde.

Um die Zusammensetzung des bei 194° schmelzenden Körpers zu beweisen, haben wir denselben auf folgendem indirekten Wege dargestellt. Das Mandelsäureamid wurde mit einer molecularen Menge von Benzaldehyd während zwei Stunden auf 130° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde durch Waschen mit Aether etwas unveränderter Benzaldehyd entfernt, und die farblose Masse aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, und erwies sich als identisch mit dem vom Zinin erhaltenen Körper.

Für diese Körper sind zwei Constitutionen möglich, nämlich



Kommt ihm erstere Structur zu, so sollte er ein Nitrosoderivat liefern, während eine Verbindung mit der letzten Constitution leicht ein Acetylderivat bilden sollte. Die folgenden Versuche sprechen entschieden für die zweite Auffassung.

Die pulverisirte Verbindung wurde in Eisessig suspendirt und mit salpetriger Säure behandelt, es gelang jedoch in keinem Falle die Bildung einer Nitrosoverbindung zu konstatiren. Wurde sie dagegen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler während einiger Zeit erhitzt, so entstand eine aus Alkohol in schöngebildeten Prismen krystallisirende Verbindung, die bei 123° schmilzt:

0.2580 g Substanz gaben 0.6842 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_3N$	Gefunden
C	72.59	72.32 pCt.
H	5.33	5.66 »

In der Literatur über Mandelsäure findet sich noch ein weiterer Punkt, den wir in Folgendem aufzuklären gesucht haben.

Naquet und Louguinine[1]) haben den Mandelsäureäthylester durch Einwirkung von Jodäthylin auf das Silbersalz dargestellt und als einen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkte 79° beschrieben. C. Beyer[2]) hat denselben Aether durch Spaltung von Phenoxyacetimidoäther beim Erhitzen mit Wasser erhalten, und als eine farblose, in Kältemischung erstarrende Flüssigkeit beschrieben, die bei 250° unzersetzt destillirt. Vor Allem handelte es sich darum, nach den Angaben von Naquet und Louguinine die bei 79° schmelzende Verbindung zu bereiten. Das im Vacuum getrocknete Silbersalz erhitzten wir im geschlossenen Rohre bei 100° während 12 Stunden mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl. Das Reactionsproduct wurde mit Aether ausgezogen und der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende gefärbte Rückstand destillirt. Schon nach der zweiten Destillation erhielten wir ein vollkommen farbloses, stark lichtbrechendes, Oel, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Beyer.

Nach einiger Zeit aber erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther wurden sehr feine seidenglänzende Nädelchen erhalten, die bei 34° constant schmolzen und deren Zusammensetzung durch folgende Verbrennung bestätigt wurde.

Ber. für C_6H_5CHOH		Gefunden
	$COOC_2H_5$	
C	66.67	66.50 pCt.
H	6.67	6.73 »

Es gelang uns nicht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 79° darzustellen, sodass es scheint, als ob Naquet und Louguinine nicht den Mandelsäureäther, sondern wohl ein anderes Derivat der Säure in Händen gehabt haben.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 1866, 5, 255.
[2]) J. prakt. Chem. 1885, 389.

249. J. Mai: Ueber Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime.

(Eingegangen am 23. Mai.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) habe ich eine Reaction angegeben, welche zwischen Diazoverbindungen und Oximen in alkalischer Lösung stattfindet. Die hierbei resultirenden Körper wurden einer näheren Untersuchung unterworfen, so dass ich heute in den Stand gesetzt bin, weitere Angaben über die Bildungsweise und die Zusammensetzung, soweit sie sich aus den Analysendaten ergiebt, zu machen. Die in Bälde erscheinenden Fortsetzungen werden sich mit der Constitution und den verschiedenartigen Zersetzungen durch Wärme, verdünnte resp. concentrirte Säuren und reducirende Agenzien beschäftigen.

Aethylaldoxim und *p*-Diazotoluolchlorid.

2.5 g *p*-Toluidin werden in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 3 g Aethylaldoxim und 2 g Aetzkali in Wasser hinzugefügt. Der Reactionsverlauf ist nun bei fast vollkommen gleichen Bedingungen ein stets verschiedener. Werden die Lösungen getheilt, so entsteht zuweilen in der einen Hälfte der gesuchte Körper quantitativ, während die andere so viel ölige Beimengungen liefert, dass das Product kaum rein zu erhalten ist. Diese letzteren bestehen zum grossen Theil aus *p*-Diazotoluolimid, dessen Entstehung nie ganz zu vermeiden ist. Dasselbe macht sich sofort durch den ihm charakteristischen Geruch bemerkbar.

Die Fällung, welche bei günstigem Reactionsverlauf festere Consistenz annimmt, wird am besten ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine halbfeste Masse zurück, welche bei längerem Stehen oder durch Reiben mittels eines Glasstabes vollkommen fest wird. Zur Reinigung wird aus heissem Ligroïn einige Male umkrystallisirt. So dargestellt bildet der Körper beinahe farblose Blättchen, die bei 86° schmelzen und sich über 120° unter Gasentwicklung zersetzen. Die Substanz löst sich in Aether schwer, leichter in Alkohol. Gegen verdünnte Säuren ist sie in der Kälte relativ beständig. Aus der Lösung in Eisessig scheidet sie sich unverändert ab. Vielleicht lässt sich diese Eigenschaft zur Bestimmung der Moleculargrösse nach der Gefrierpunktsmethode verwerthen. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

0.1005 g Substanz lieferten bei 15° 743 mm 21 ccm Stickstoff.
0.1775 g Substanz lieferten 0.1047 g Wasser und 0.3635 g Kohlensäure.
0.1497 g Substanz lieferten 0.0915 g Wasser und 0.3055 g Kohlensäure.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3418.

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{11}N_3O$ ($C_7H_7N_2Cl + C_2H_5NO - HCl$)
C	55.8	55.7	—	61.0 pCt.
H	6.6	6.8	—	6.2 »
N	—	—	23.9	23.7 »

Mit der Annahme, dass ein Molekül Oxim sich mit einem Molekül *p*-Diazotoluolchlorid unter Austritt von Salzsäure verbunden hätte, ist der zu niedrige Gehalt an Kohlenstoff in keiner Weise in Einklang zu bringen. Dagegen führen die analytischen Daten zu der Formel $C_{11}H_{16}N_4O_2$.

Der Körper verlangt:

C	55.9 pCt.
H	6.7 »
N	23.7 »

Ziehen wir von letzterer Formel $C_{11}H_{16}N_4O_2$ diejenige des von vornherein erwarteten Körpers ab, so bleibt C_2H_5NO d. h. ein weiteres Molekül Aethylaldoxim. Demnach haben sich 2 Moleküle des Oxims mit 1 Molekül des Diazokörpers unter Austritt von Salzsäure verbunden.

Dieser Reactionsverlauf wird dadurch zur Gewissheit, dass bei den nachher zu behandelnden homologen und analogen Verbindungen immer dieselben Erfahrungen gemacht wurden. Ausserdem beobachtete ich stets, dass bei dem Zusammengeben von äquimolecularen Mengen der Reagenzien ein grosser Theil der Diazolösung nicht in Reaction trat, sondern sich in der alkalischen Flüssigkeit zersetzte.

Betrachten wir die durch Ausprobiren gefundenen Mengen der Reagenzien, so entsprechen auch diese den durch die Theorie nachträglich geforderten.

Angewandt wurden jeweils 3 g Oxim und 2.5 g Toluidin, ein ähnliches Verhältniss wird von der Theorie gefordert (118 g Oxim und 107 g Toluidin.)

Was die Constitution der erhaltenen Körper betrifft, so möchte ich mit allem Vorbehalt zwei Möglichkeiten ins Auge fassen.

Nehmen wir an, dass zuerst durch Einwirkung äquimolecularer Mengen ein Körper von der Formel $C_6H_4(CH_3)N=N-O-N=CHCH_3$ entstanden wäre, so könnte sich das zweite Molekül Oxim nach Art der Aldehydadditionen anlagern, wobei die doppelte Stickstoffbindung sich lösen müsste. Der resultirende Körper hätte demnach die Constitution $C_6H_4(CH_3)NH-N\begin{cases}O-N=CHCH_3\\O-N=CHCH_3\end{cases}$

Da die Reaction nur in alkalischer Lösung verläuft, so können wir statt des Diazotoluolchlorides dessen Hydrat als reagirend

betrachten. Giebt man dem letzteren die desmotrope Formel $C_6H_4(CH_3)NH-NO$, so ist die obige Reaction noch einfacher zu deuten:

$$C_6H_4(CH_3)NH-N\boxed{O}+\begin{matrix}H\\H\end{matrix}ON=CHCH_3$$

Beide Annahmen führen für den Körper zu derselben Constitution. Schliesslich wäre es nicht unmöglich, dass das zweite Molekül Oxim sich ringförmig an die doppelt gebundenen Atome angelagert hätte.

Die Constitution der Verbindung wäre alsdann:

$$C_6H_4(CH_3)\,N-N-O-N=CHCH_3$$
$$\qquad\qquad\quad|\quad\;|$$
$$\qquad\quad CH_3C=N-OH$$

Die mannigfachen Zersetzungen des Körpers werden darüber Aufschluss ertheilen.

Aethylaldoxim und Diazobenzolchlorid.

Die Einwirkung der beiden Reagenzien auf einander geht genau in derselben Weise vor sich wie oben erörtert wurde. Nur ist hier der Umstand misslich, dass sich der entstehende Körper beim Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn immer als Oel abscheidet, welches erst nach und nach fest wird. Zur weiteren Reinigung muss der Körper aus Aether umkrystallisirt werden, was wegen der grossen Löslichkeit mit erheblichen Verlusten verbunden ist.

Der Körper schmilzt bei 86° und fängt bei 120° an, sich unter Gasentwicklung zu zersetzen.

0.1003 g Substanz lieferten bei 13.5° 743 mm, 22 ccm Stickstoff.
0.1446 g Substanz lieferten bei 13° 749 mm, 31.4 ccm Stickstoff.

	Gefunden I	Gefunden II	Ber. für $C_{10}H_{14}N_4O_2$
N	25.2	25.2	25.2 pCt.

Demnach haben sich auch hierbei 2 Moleküle des Aldoxims mit 1 Molekül Diazobenzolchlorid unter Austritt von Salzsäure verbunden. Der entstehende Körper hat also die analoge Zusammensetzung bezw. unter Annahme der früher gemachten Voraussetzungen die Structur:

$$C_6H_5-NH-N\begin{matrix}\diagup ON=CHCH_3\\ \diagdown ON=CHCH_3\end{matrix}$$

Acetoxim und *p*-Diazotoluolchlorid.

2 g *p*-Toluidin werden diazotirt und zu einer mit Eis gekühlten verdünnten wässrigen Lösung von 3 g Acetoxim und 2 g Aetzkali tropfenweise unter stetem Umrühren hinzugefügt. Es entsteht eine

fast farblose feste Abscheidung; dieselbe wird abfiltrirt, abgepresst und durch Auswaschen mit kaltem Ligroïn von Verunreinigungen befreit. Man krystallisirt aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether. Die Krystalle sind blättchenförmig, besitzen einen schwachen Stich ins Röthliche und schmelzen unter Gasentwicklung bei 140—145° Die Ausbeute ist eine fast quantitative.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

0.1008 g Substanz lieferten bei 22° 751 mm, 19.6 ccm Stickstoff.
0.1 g Substanz lieferten bei 23° 750 mm, 19.35 ccm Stickstoff.
0.1518 g Substanz lieferten 0.1060 g Wasser, 0.3245 g Kohlensäure.
0.1615 g Substanz lieferten 0.1137 g Wasser, 0.3455 g Kohlensäure.

	Gefunden				Berechnet für $C_{13}H_{20}N_4O_2$	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O$
	I	II	III	IV		
C	58.3	58.3	—	—	59	62.8
H	7.7	7.8	—	—	7.5	6.8
N	—	—	21.6	21.5	21.2	21.9

Die analytischen Werthe lassen auch bei dem Ketoxim auf ein Einwirkungsproduct von 2 Molekülen Oxim auf 1 Molekül *p*-Diazotoluolchlorid (d. h. $C_{13}H_{20}N_4O_2$) schliessen.

Acetoxim und Diazobenzolchlorid.

Man verfährt genau wie bei Diazotoluolchlorid. Die Reaction verläuft hierbei etwas heftiger, weshalb sich ein weniger reines Product abscheidet.

Dasselbe wird ebenfalls aus Alkohol-Aether umkrystallisirt und zeigt ein ganz analoges Aussehen und Verhalten.

0.1005 g Substanz liefern bei 24° 755 mm, 20.3 ccm Stickstoff.
0.1110 g Substanz liefern bei 24° 753 mm, 22.8 ccm Stickstoff.
0.1 g Substanz liefern bei 22° 755 mm, 20.1 ccm Stickstoff.
0.1476 g Substanz lieferten 0.1067 g Wasser, 0.3133 g Kohlensäure.

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{18}N_4O_2$	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O$
	I	II	III	IV		
C	57.8	—	—	—	57.6	61
H	8	—	—	—	7.2	6.2
N	—	22.5	22.6	22.8	22.4	23.7

Die analytischen Daten weisen wiederum unzweideutig auf eine Verbindung von 2 Molekülen Acetoxim mit 1 Molekül Diazobenzolchlorid hin.

Diazobenzolchlorid und Benzaldoxim resp. Isobenzaldoxim.

An den beiden stereochemisch isomeren Oximen des Benzaldehyds habe ich die Reaction zuerst beobachtet. Isobenzaldoxim wird in Wasser bis zur klaren Lösung mit Kalilauge versetzt und unter Abkühlen

Diazobenzolchlorid hinzugefügt. Es entsteht ein hellgelber voluminöser Niederschlag, der sich auch bei sofortigem Abfiltriren dunkler färbt. Das Product wird getrocknet und mit kaltem Aether übergossen, wobei die gefärbten harzartigen Producte in Lösung gehen und ein beinahe farbloses Pulver zurückbleibt. Dasselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Man nimmt es zur Reinigung am besten in viel Aether auf und erhält nach Abdunsten des letzteren ein krystallinisches Product.

Mit Benzaldoxim wird die Reaction gerade so ausgeführt. Dieselbe verläuft hierbei so heftig, dass oft Verharzung eintritt. Das mit Hülfe von Aether gereinigte Product gleicht dem aus Isobenzaldoxim erhaltenen völlig. Beide Körper schmelzen unter Zersetzung bei 125°.

Stickstoffbestimmungen des Benzaldoximderivates.

0.1008 g Substanz lieferten bei 20° 748 mm, 14.8 ccm Stickstoff.
0.1000 g Substanz lieferten bei 20° 749 mm, 14.4 ccm Stickstoff.

Stickstoffbestimmungen des Isobenzaldoximderivates.

0.081 g Substanz lieferten bei 20° 755 mm, 11.35 ccm Stickstoff.
0.0738 g Substanz lieferten bei 24° 753 mm, 10.7 ccm Stickstoff.

Verbrennung des Isobenzaldoximderivates.

0.2058 g Substanz lieferten 0.1226 g Wasser, 0.5237 g Kohlensäure.

	Gefunden					Berechnet	Berechnet
	I	II	III	IV	V	für $C_{20}S_{18}N_4O_2$	für $C_{13}H_{11}N_3O$
C	69.3	—	—	—	—	69.3	69.3
H	6	—	—	—	—	5.2	4.8
N	—	16.4	16.2	15.9	16	16.2	18.6

Es ist hiermit zur Genüge bewiesen, dass die Oxime des Benzaldehyds in derselben Weise reagiren wie die Oxime der aliphatischen Reihe.

Ausserdem bin ich eben damit beschäftigt, die Einwirkung von Oximen substituirter Aldehyde resp. Ketone, sowie von Dioximen auf Diazoverbindungen zu untersuchen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

250. Robert Schiff: Ueber einen eigenthümlichen Fall von Isomerie.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. Mai.)

Die Angaben bezüglich der Schmelzpunkte der Additionsproducte von Butylchloral mit Amiden waren bisher einander sehr widersprechend in der Literatur verzeichnet. Durch die hier folgenden Beobachtungen werden jene Widersprüche aufgeklärt.

Bei der Vereinigung von Butylchloral mit Amiden entstehen stets zwei isomere Verbindungen, von welchen ich bisher nachstehende untersucht und analysirt habe.

	Schmelzpunkte	
	α.	β.
Butylchloral-Acetamid . . .	158°	170°
» » -Benzamid . . .	132°	146°
» » -Formamid . .	125°	132°

Die Acetamid-Verbindung erhält man leicht durch Zusammenschmelzen von Butylchloralhydrat mit Acetamid. Dieselbe lässt sich unschwer in ihre beiden isomeren Bestandtheile spalten, indem die β-Verbindung selbst in siedendem Weingeist sehr wenig löslich ist, während sich die α-Verbindung schon in einem Gemische gleicher Volume Wasser und Weingeist in der Wärme leicht auflöst.

Die Analyse ergab:

	Schmelzpunkt 158° C.	170° C.	
C	30.94	31.12	30.80 pCt.
H	4.30	4.39	4.41 »
Cl	45.37	45.52	— »

Berechnet für $C_6H_{10}Cl_3NO_2$

C	30.70 pCt.
H	4.35 »
Cl	45.41 »

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das bisher einheitlich geglaubte Butylchloral ein Gemisch von zwei Isomeren ist, welche zu isoliren nun meine Aufgabe war.

Destillirt man die α- und β-Acetamid-Verbindungen getrennt mit verdünnter Schwefelsäure, so werden sie gespalten, während mit den Wasserdämpfen die entsprechenden Butylchloralhydrate übergehen, welche bei der Analyse folgende Resultate ergaben:

	α.	β.	Berechnet für $C_4H_7Cl_2O_2$
C	24.67	24.64	24.80 pCt.
H	3.81	3.74	3.62 »
Cl	55.16	55.39	55.04 »

Die beiden Hydrate sind von einander nicht zu unterscheiden.

Beide schmelzen genau bei 78° C.

Beide geben mit Salpetersäure Trichlorbuttersäure, deren Aethyläther in beiden Fällen bei 230—232° unter geringer Zersetzung siedet.

Beide geben, in der von mir früher angegebenen Weise[1]) behandelt, genau gleiche Oxime, welche in gemeinsamem Bade genau gleichzeitig bei 65—66° schmelzen.

Beide Oxime verhalten sich in identischer Weise gegen Alkalien und gegen Acetanhydrid.

Hiernach wäre man wohl berechtigt, die beiden Butylchloralhydrate als identisch anzusehen, und dennoch sind dieselben von einander durchaus verschieden:

Schmilzt man das α-Hydrat mit Acetamid, so erhält man nur die bei 158° schmelzende Verbindung. Schmilzt man das β-Hydrat mit Acetamid, so erhält man nur die bei 170° schmelzende Verbindung.

Es existiren somit unzweifelhaft zwei Butylchlorale, jedoch ist ihre Isomerie so verschleiert, dass sie, soweit meine Erfahrung reicht, nur beim Combiniren mit Amiden zum Vorschein kommt.

Die hier kaum angedeuteten Versuche sollen später im Zusammenhang mit anderen ausführlich beschrieben werden.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. N. Tarugi, dessen Unterstützung ich mich bei diesen Arbeiten zu erfreuen hatte, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Modena, 20. Mai 1892.

[1]) Gazzetta chimica XXI, 1891. Vol. II, pag. 7.

251. A. Hantzsch: Ueber die Claus'sche Auffassung der isomeren Oxime und Hydrazone.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Seinen beiden, vorzugsweise gegen V. Meyer's Auffassung der Benziloxime polemisirenden Artikeln [1]) hat Hr. Claus neuerdings noch einen dritten [2]) ähnlicher Qualität hinzugefügt, in welchem der Nachweis geliefert werden soll, dass auch alle übrigen Oxime, besonders die der aromatischen Monoketone und Aldehyde, nicht stereoisomer, sondern strukturisomer seien.

Von den in diesen Aufsätzen enthaltenen thatsächlichen Irrthümern seien nur einige in aller Kürze berichtigt: zunächst sind die Raumformeln der Benzilmonoxime, welche ich nach Hrn. Claus nicht angegeben haben soll und welche daher von ihm nochmals entwickelt werden (44, 317), in der nämlichen Abhandlung von Werner und mir (diese Berichte XXIII, 25) aufgeführt, welche die Principien der von Hrn. Claus bekämpften Stereochemie des Stickstoffs enthält; sodann ist das nach Hrn. Claus (45, 386) »einfachste und bequemste Mittel, um die Umlagerung der Oxime zu bewirken, Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat«, in Wahrheit weitaus weniger einfach und allgemein, als die Einwirkung von Phosphorchlorid und Wasser, weil Schwefelsäure, wie auch Hr. Claus angiebt, meist erst beim Erwärmen wirkt und deshalb die isomeren Oxime leicht umlagert, was durch die selbst bei -20^{0} vor sich gehende Reaction des Phosphorchlorids viel mehr beschränkt wird; weiter beruhen die an verschiedenen Orten [3]) angeblich gegen die Stereochemie der Oxime sprechenden Bildungen und Umlagerungen derselben auf dem wiederholt von mir bekämpften und experimentell längst beseitigten Missverständniss, als ob Stabilität und Labilität von Stereoisomeren eine absolute Eigenschaft der betr. Moleküle sei, während sie von den äusseren Bedingungen mehr oder minder abhängt, ja sich umzukehren vermag; desgleichen ist die längere Discussion des Hrn. Claus (45, 394), ob nur die Alkyle, oder nicht auch andere Gruppen, z. B. Halogene, einen bestimmten Einfluss auf die Oximbildung in Orthostellung haben, in so fern gegenstandslos, als von A. Smith an den para-substituirten Benzophenonoximen dieser Einfluss in der That auch bei anderen Radicalen, und nur bei den Alkylen am deutlichsten nachgewiesen ist [4]), und da das, was in der Parareihe besteht, für die Orthoreihe wohl nicht als etwas

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 44, 313 und 45, 1.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 45, 377.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 44, 317 ff. u. a.
[4]) Diese Berichte XXIV, 4025.

Neues discutirt zu werden braucht; daher ist auch die Behauptung des Hrn. Claus (S. 395) unrichtig, ich habe aus meinen Beobachtungen »eine specifische Eigenschaft der Alkyle ableiten wollen«.

Um nunmehr zu der Auffassung oder richtiger zu den zahlreichen verschiedenen Schablonen der isomeren Oxime nach Hrn. Claus überzugehen, so muss zur Vervollständigung des Bildes zuerst wiederholt werden, dass die Monoxime und Dioxime des Benzils folgenden Strukturformeln entsprechen sollen:

Benzil-Monoxime

1. $C_6H_5 . C(=N . OH) . C(=O) . C_6H_5$

2. $C_6H_5 . C(-NO) . C(=O) . C_6H_5$

Benzil-Dioxime

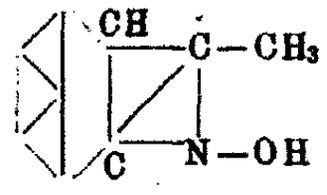
1. $C_6H_5 . C(=N . OH) . C(=N . OH) . C_6H_5$

2. $C_6H_5 . C(-NO) . C(=NH(OH)) . C_6H_5$

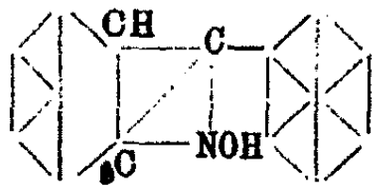
3. $C_6H_5 . C(-NOH) . C(-NOH) . C_6H_5$

Eine Kritik derselben zu geben, ist überflüssig; es ist dies bereits von Auwers und V. Meyer geschehen [1]) und die zweite Entgegnung des Hrn. Claus hat den genannten Autoren mit Recht keinen Anlass zu einer nochmaligen Discussion gegeben.

Für die isomeren Oxime der Monoketone können analoge Strukturformeln allerdings nicht einmal von Hrn. Claus construirt werden. Deshalb bekommen dieselben ohne weiteres neue Specialformeln; die aromatischen Ketoxime enthalten nach Hrn. Claus überhaupt nicht mehr die Gruppen C_6H_5-CNOH; er sagt (S. 387): »es liegt in der Natur des Benzolkernes und der Ketoximgruppe, dass sie nicht als solche mit einander in Verbindung bleiben, sondern dass sich die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff der letzteren mit einer Centralbindung des Benzolkernes umlagert«; danach erhalten z. B. die Oxime des Aceto- und Benzophenons die folgenden Schemata:



und

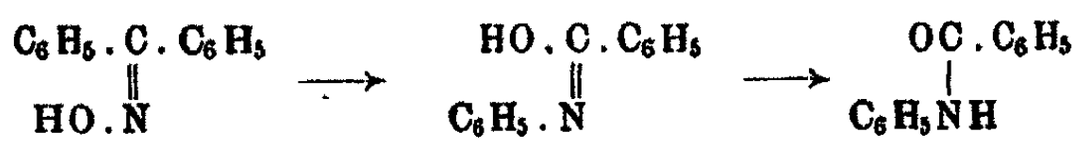


Die Frage, warum denn diese sonderbare Wechselwirkung nicht auch bei den obigen Benziloximen sich geltend mache, welche doch auch die Gruppe $C_6H_5 . CNOH$ enthalten, wird von Hrn. Claus nicht aufgeworfen, geschweige denn beantwortet; die spontane Entstehung eines viergliedrigen Ringes von der Form C_3N, und die einer partiellen, viervalenzigen Benzolbindung aus dem gesättigten

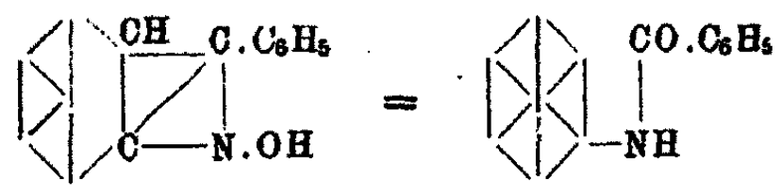
[1]) Diese Berichte XXIV, 3267.

normalen Benzolderivat bietet nach Hrn. Claus »durchaus nichts Auffallendes und Ungewöhnliches dar, ebenso wenig wie sie mit den Eigenschaften dieser Verbindungen irgend wie in Widerspruch steht«. Er will zu Gunsten dieser zum mindesten höchst auffallenden und ungewöhnlichen Auffassung die Chinone anführen, und liefert gerade damit den besten Beweis zu ihren Ungunsten; denn die Chinone verhalten sich allerdings ebenso genau als ungesättigte Verbindungen oder nach Claus als »viervalenzige« Benzolderivate, als wie die aromatischen Oxime umgekehrt den normalen Benzolderivaten gleichen, also von den Chinonen verschieden sind. Die Eigenschaften dieser Oxime stehen also geradezu in völligem Widerspruch zu den Claus'schen Formeln.

Die obigen merkwürdigen Formeln sollen aber auch in Zusammenhang stehen mit der bisweilen, z. B. bei den isomeren Tolylphenylketoximen beobachteten spontanen Zersetzung in Ketone unter Entwickelung rother Dämpfe, wobei freilich statt der zu erwartenden Begründung der Passus zu finden ist »dass sich über den Grund dieser Zersetzung wohl kaum etwas Bestimmtes sagen lässt«. Allein wenn zwischen diesem, beiläufig nichts weniger als glatten Process und den obigen Strukturformeln wirklich Beziehungen bestehen sollten, so dürfte man wohl fragen, warum gerade die obigen Oxime des Aceto- und Benzophenons die angeblich jene Strukturformel besitzen sollen, recht beständig sind? Und wenn Hr. Claus hervorhebt, dass besonders die in zwei überführbaren Modificationen bekannten Oxime diese Reaction zeigen sollen, so wird erstens gerade durch die Claus'schen Formeln diese Bedingung durchaus nicht ausgedrückt, und zweitens das Gewicht derartiger Ausführungen (45, 384—85) durch das von V. Meyer und Goldschmidt beobachtete völlig analoge Verhalten der nicht in 2 Formen erhaltenen, weil symmetrischen Oxime des Benzophenons und Ditolylketons, auf ein Minimum reducirt. Allein Claus' Formeln sollen auch die Beckmann'sche Umlagerung befriedigender erklären. Diese Reaction, welche ich nach dem Vorgange von Hoogewerff und van Dorp als intramolecularen Gruppenaustausch folgendermaassen dargestellt habe:

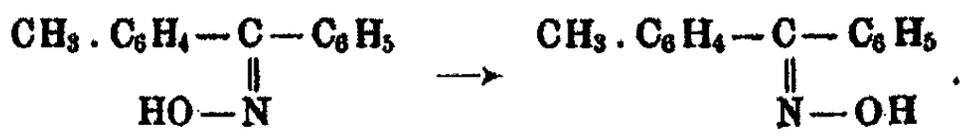


wird von Hrn. Claus so veranschaulicht:

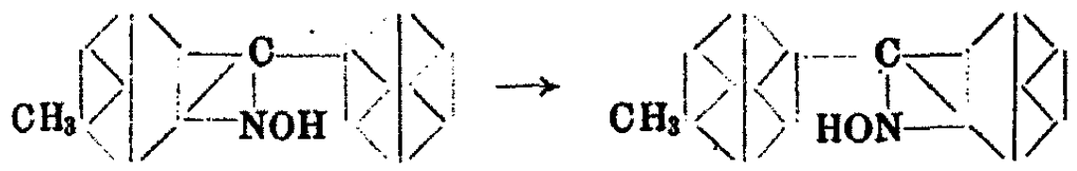


und, in Worte gefasst, als eine »Erklärung« bezeichnet (S. 389).

Thatsächlich würde ein derartiger Vorgang ohne jede Analogie dastehen, während intramoleculare Wanderungsvorgänge, ähnlich meiner Formulirung, bekanntlich bei der Bildung von Benzilsäure aus Benzil, von Pinakolinen aus Pinakonen und anderwärts beobachtet worden sind. Das Gleiche gilt vom Uebergang der beiden Modificationen in einander, welcher sich bisweilen sehr leicht vollzieht. Derselbe stellt sich z. B. für die Oxime des Tolylphenylketons stereochemisch äusserst einfach dar und ist entsprechenden Vorgängen bei stereoisomeren Aethylenkörpern zu vergleichen:



Nach Hrn. Claus ist dieser Vorgang folgendermaassen zu formuliren:



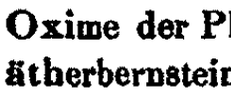
und bedeutet nach seiner Meinung eine gleichfalls »nicht aussergewöhnliche Anschauung« (S. 390), welche freilich, abgesehen von ihrer Unwahrscheinlichkeit an sich, ebenso wie die Deutung der Beckmann'schen Umlagerung, bereits zugleich mit den ihr zu Grunde liegenden Structurformeln dahinfällt.

Die Formeln von Claus-Minunni verlangen ferner die Existenz von zwei isomeren symmetrischen und drei isomeren asymmetrischen Ketoximen der Benzolreihe; wenn im Gegensatz hierzu die zahlreichen in den Laboratorien von Heidelberg und Zürich ausgeführten Untersuchungen für die erstere Gruppe in Uebereinstimmung mit der Theorie von Werner und mir gar keine Isomerie, und für die letzte Gruppe nur zwei Isomerien erwiesen haben, so zögert Hr. Claus nicht, diese Untersuchungen gelegentlich als zu »einseitige« bezw. als »einige vereinzelte, unfertige und noch unsichere Beobachtungen« zu bezeichnen, obgleich er selbst keinen einzigen neuen Versuch zu Gunsten seines Standpunktes beigebracht hat. Er behauptet einfach, »die Isomeren, welche die Ketoximgruppe der Structur C = N . OH enthalten, werden, wenn sie wirklich existiren, jedenfalls sehr wenig beständig sein.« Aus welchem Grunde diese Gruppe $C_6H_5 . CNOH$, welche in den Oximen des Benzils auch von Hrn. Claus angenommen wird, in den ganz analogen Monoximen des Benzophenons sehr wenig beständig sein soll, ist nicht erfindlich, um so weniger als auch nach Hrn. Claus »in den Oximen der rein fetten Ketone natürlich der Ketoximrest mit der Structur CNOH anzunehmen ist.« Und dem gegenüber bedenke man, dass diese Oxime, welche nach Hrn. Claus ganz abweichende

Structur besitzen, zufolge aller Beobachtungen in allen Punkten wie structuridentische Verbindungen, d. i. nicht principiell, sondern nur graduell verschieden reagiren! Dass z. B. die fetten Ketoxime sich genau wie die aromatischen Ketoxime in Säureanilide umlagern, obgleich sie gar nicht nach dem Schema formulirt werden können, nach welchem Hr. Claus diese Reaction in der Benzolreihe »erklärt« haben will.

Weiter, während die Gruppe C:NOH bei den Ketoximen der Benzolreihe angeblich höchst unbeständig sein soll, kann sich Hr. Claus (45, S. 392) »ohne im geringsten eine Inconsequenz in der Schlussfolgerung zu begehen«, die Aldoxime der Benzolreihe in ihren nitrilbildenden Isomeren gerade mit dieser Gruppe vorstellen. Ja, Hr. Claus will den Zerfall dieser Aldoxime in Wasser und Nitril, bezw. den Nichtzerfall der Ketoxime in Alkohole (Phenole) und Nitrile nicht etwa, wie wohl ausser ihm alle übrigen Chemiker, auf das Vorhandensein bezw. Fehlen des Aldehydwasserstoffs zurückführen: er stellt sich vielmehr vor, dass deshalb eben nur die Aldoxime, nicht aber die aromatischen Ketoxime die Gruppe CNOH enthalten, obgleich er sie freilich bei den doch ganz analogen fetten Ketoximen nicht beseitigen kann. Nach den Anschauungen des Hrn. Claus würde also wahrscheinlich das nach ihm nicht existirende Benzophenonoxim von der normalen Structurformel $C_6H_5 . CNOH . C_6H_5$ in Benzonitril und Phenol zerfallen — eine Schlussfolgerung, deren Kühnheit wohl nur mit den vorherigen Behauptungen desselben Chemikers zu vergleichen wäre.

Wie Hr. Claus die isomeren Ketoximcarbonsäuren, z. B. die Oxime der Phenylglyoxylsäure $C_6H_5 . CNOH . COOH$, die Oximidoätherbernsteinsäuren $COOC_2H_5 . CNOH . CH_2 . COOH$ u. a. auf Structurverschiedenheit zurückführen will, wird leider nicht angegeben. Allein bei dieser Gelegenheit werde, zugleich auch zur Beseitigung des letzten Einwandes von Minunni gegen die Stereoisomerie der Oxime vorgreifend bemerkt, dass dessen Auffassung der isomeren Oximidosäuren als innere Anhydride lactonartiger Natur etwa mit der Gruppe



auch durch die Ergebnisse einer gemeinsam von mir und Miolati ausgeführten Untersuchung über die Affinitätsgrössen derartiger Säuren völlig ausgeschlossen ist: diese Verbindungen sind sämmtlich echte Carbonsäuren, enthalten also die intacte Gruppe COOH. Hr. Claus würde unter diesen Umständen freilich beispielsweise der zweiten Modification der Oximidoätherbernsteinsäure $COOC_2 . CNOH . CH_2 . COOH$



gewiss ohne Bedenken die Structurformel

zuertheilen. Allein da dieselbe, vor der Aufstellung der Stickstoff-

theorie von ihrem Entdecker zwar gebraucht, aber seitdem bereits aufgegeben worden ist, so darf man wohl auf die Antwort der Frage gespannt sein, welche Structurformeln Hr. Claus für derartige Verbindungen *construirt?*

Allein wie diese Formeln auch ausfallen werden, so viel ist gewiss, dass sie von den bisherigen wiederum wesentlich verschieden sein müssen, dass also Hr. Claus wieder eine neue Klasse von Oximen mit völlig verschiedener Structur aufstellen wird. Bisher besässen also nach Hrn. Claus bereits die isomeren Oxime des Benzils ganz andere Structurformeln, als z. B. die Oxime des Benzophenons; den aromatischen Ketoximen entsprächen die fetten Ketoxime durchaus nicht, und die aromatischen Aldoxime wären wieder keineswegs den aromatischen Ketoximen analog — endlich wird uns über die Structur gewisser Ketoximcarbonsäuren gar keine Auskunft ertheilt! Die meisten dieser Claus'schen Formeln für die Gruppe der Oxime sind chemische Unica und besitzen nur das gemeinsame, dass sie mit dem Verhalten der betreffenden Substanzen und ihren Isomerieverhältnissen in Widerspruch stehen.

Hr. Claus will freilich mit diesem Ergebniss seiner Speculation »in einfacher, ungezwungener und verständlicher Weise eine in jeder Hinsicht genügende Erklärung« der Isomerie der Oxime gegeben haben. In Wirklichkeit zeigt er auf's Neue, was niemand bezweifelt, dass eine Unzahl verschiedener »Structurformeln« durch willkürliche andere Vertheilungen der »Bindestriche« construirt werden können, dass aber die Structurchemie die fraglichen Isomerien und ihr Verhalten nicht zu erklären vermag.

Hr. Claus wendet sich auch gegen die Stereoisomerie der Hydrazone und speciell gegen die von mir entdeckten Hydrazone des Anisylphenylketons[1]), und will einige, übrigens im freundlichsten Tone gehaltene Bemerkungen von Auwers und V. Meyer[2]) zu einem Angriffe gegen die Stereochemie im Allgemeinen verwerthen; allerdings unter völliger Verschiebung des Standpunktes und des Sinnes der betreffenden Bemerkungen; denn auch Auwers und V. Meyer erachten die Stereoisomerie dieser Hydrazone für höchst wahrscheinlich und nur noch nicht für streng bewiesen, was ich übrigens gern einräumen will. Mein hochverehrter Gegner, auf dessen Bemerkungen ich ohnedem nichts erwidert hätte[3]), möge es mir daher zu Gute halten,

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3511. [2]) Diese Berichte XXIV, 4225.

[3]) Die citirte Abhandlung hat den HHrn. Auwers und V. Meyer zu meinem Bedauern den Eindruck gemacht, als ob ich meiner späteren Entdeckung isomerer Ketohydrazone gegenüber der früheren in V. Meyer's Laboratorium erfolgten Auffindung zweier Hydrazone der Orthonitrophenylglyoxylsäure eine »grössere historische Bedeutung« zuerkenne. Der betr. Passus von mir lautet: »obgleich dieser Isomeriefall bisher noch vereinzelt dasteht,

wenn ich wenigstens den wichtigsten und von Hrn. Claus besonders missverstandenen Punkt hiermit klarstelle.

Die grosse Aehnlichkeit der beiden Hydrazone $C_6H_5 - CN_2H$ $C_6H_5 - C_6H_4OCH_3$ spricht nach meiner Ansicht bereits gegen die Structurisomerie und für die Stereoformeln

$$C_6H_5-C-C_6H_4OCH_3 \quad \text{und} \quad C_6H_5-C-C_6H_4OCH_3$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad \|$$
$$C_6H_5NH-N \qquad\qquad N-NHC_6H_5$$

da denselben zu Folge die beiden Körper einander sehr ähnlich sein müssen. Hierzu wird bemerkt (S. 4227): »wenn dieser Satz richtig wäre, dann dürfte Hantzsch die isomeren Benziloxime sicher nicht als stereoisomere Körper betrachten, denn sie zeigen recht erhebliche Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften; das Gleiche gilt von dem öligen und dem über 100° schmelzenden Benzaldoxim u. s. w.«

Da nun Werner und ich gerade für die Benziloxime und Benzaldoxime auf Grund ihrer von V. Meyer bez. Goldschmidt bewiesenen Structuridentität die folgenden Stereoformeln aufgestellt haben:

$$C_6H_5-C.CO.C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5-C.CO.C_6H_5,$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad \|$$
$$N-O_4 \qquad\qquad HO-N$$

$$C_6H_5-C-H \quad \text{und} \quad C_6H_5-C-H$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad \|$$
$$N-OH \qquad\qquad HO-N$$

so möchte ich, um nicht inconsequent zu erscheinen, Folgendes bemerken:

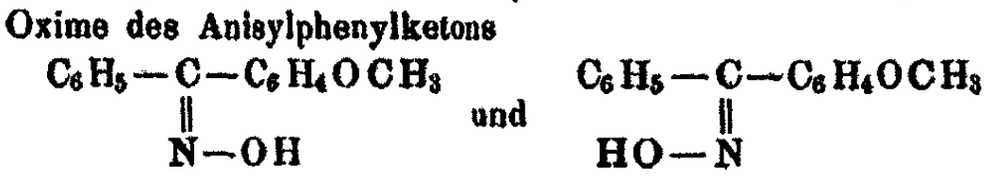
Die beiden Benziloxime sind im Sinne obiger Formeln deshalb erheblich verschieden, weil die beiden an CNOH gebundenen Radicale C_6H_5 und C_6H_5CO erheblich unter einander verschieden sind, und die beiden Benzaldoxime unterscheiden sich von einander deshalb

---

so bedeutet derselbe doch für die Stereoisomerie der Hydrazone sicher historisch nur dasselbe, was die der Benziloxime für die Stereoisomerie der Oxime bedeutet hat«, woran unmittelbar angeschlossen wird: »höchst wahrscheinlich werden allgemein aus gewissen symmetrischen Ketonchloriden und Hydrazinen je zwei stereoisomere Hydrazone entstehen«. Danach sollten diese beiden Sätze nur Folgendes bedeuten: Wie die Benziloxime das erste und deshalb historisch wichtige Beispiel dafür waren, dass aus einem Keton durch Hydroxylamin isomere Oxime neben einander entstehen, so liegt in den Hydrazonen des Phenylanisylketons das erste und deshalb nicht unwichtige Beispiel dafür vor, dass ganz ähnlich aus einem Ketonchlorid durch Phenylhydrazin isomere Hydrazone neben einander entstehen. — Ich hoffe damit dargethan zu haben, dass mir nichts ferner gelegen hat als die Bedeutung oder die Priorität der unter V. Meyer gemachten Entdeckung zu verdunkeln.

Uebrigens muss nachgetragen werden, dass die erste hierher gehörige Beobachtung von Z. Skraup herrührt, welcher ein von dem E. Fischerschen verschiedenes Hydrazon des Traubenzuckers erhalten hat (Wien. Monatsh. IX, 406).

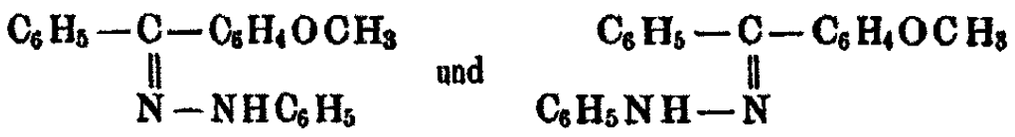
in noch höherem Grade, weil sich die Radicale C_6H_5 und H noch weit mehr unter einander unterscheiden; danach muss eben die Verbindung mit Nachbarstellung von OH und H ganz andere Eigenschaften besitzen als die mit Nachbarstellung von OH und C_6H_5. So sind umgekehrt die isomeren asymmetrischen Ketoxime, also z. B. die Oxime des Anisylphenylketons



einander bei der grossen Aehnlichkeit der Radicale C_6H_5 und $C_6H_4(OCH_3)$ äusserlich und auch chemisch sehr ähnlich.

Für die stereoisomeren Hydrazone des Anisylphenylketons gilt nun genau dasselbe.

Nach meinen Raumformeln dieser Verbindungen



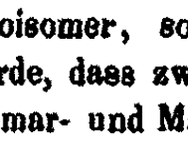
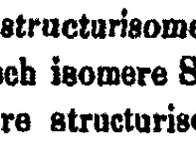
unterscheiden sie sich nur dadurch, dass der Rest NHC_6H_5 einmal dem Phenyl und das andere Mal dem substituirten Phenyl $C_6H_4OCH_3$ näher steht, und damit erhält zugleich Hr. Claus die Erklärung des ihm wunderbaren (S. 396) Satzes, dass meine Stereoformeln die grosse Aehnlichkeit der Hydrazone unmittelbar zur Anschauung bringen. Das Gleiche gilt natürlich für den ihm ebenso unverständlichen Passus (S. 397) dass die »Identität der chemischen Reactionen der beiden Hydrazonformen«, von mir als wesentlichster Grund angeführt werde, »in Folge dessen die beiden aus Anisylphenylketonchlorid und Phenylhydrazin entstandenen Producte structuridentische, d. i. raumisomere Hydrazone sind«. Allein Hr. Claus legt mir in diesem Satz durch die buchstäbliche Auffassung der Worte von der »Identität der chemischen Reactionen der beiden Hydrazone« eine solche Absurdität zur Last, dass ich mich dagegen aufs Entschiedenste verwahren muss. »Identität der chemischen Reactionen der beiden Hydrazone« bedeutet, was ich als jedem Chemiker selbstverständlich allerdings nicht besonders betont habe, die »chemische Identität dieser Körper *in ihrer Eigenschaft* als Hydrazone«, gemäss der Structurformel $C_6H_5.CN_2HC_6H_5.C_6H_4OCH_3$. Dass ausserdem nicht noch besondere, von dieser Structurformel unabhängige feinere Unterschiede auch in chemischer Hinsicht bestehen sollten, habe und werde ich nie behaupten wollen — wie denn die nähere Untersuchung dieser Hydrazone dies auch bereits ergeben, und deren Stereoformeln begründet hat. So sind, um es Hrn. Claus an einem bekannteren Beispiel zu illustriren, zwei Crotonsäuren in ihren Reactionen als methylirte ungesättigte Carbonsäuren, gemäss der Structurformel $CH_3.CH=CH.COOH$ identisch, aber durchaus nicht von absoluter Identität aller chemischen Reactionen, was eben durch ihre verschiedenen Stereoformeln ausgedrückt wird.

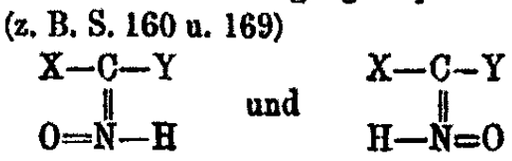
Endlich zieht Hr. Claus aus einer Prämisse einen Schluss, der zwar bereits durch die eben dargelegte Unrichtigkeit dieser Voraussetzung hinfällig ist, der aber trotzdem als charakteristisch hervorgehoben zu werden verdient; Hr. Claus behauptet in Kürze Folgendes: Wenn nach Hantzsch isomere Substanzen mit Identität der chemischen Reactionen stereoisomer sind, so sei es »eine unvermeidliche Consequenz«, dass isomere Substanzen mit Verschiedenheit der chemischen Reactionen nicht stereoisomer, sondern *structurisomer* seien — was also z. B. heissen würde, dass zwar optisch isomere Substanzen stereoisomer, aber z. B. Fumar- und Maleïnsäure structurisomer seien. Und von einem derartigen »Princip«, welches auf Grund falscher Voraussetzung und gegen die Logik abgeleitet worden ist, will Hr. Claus behaupten, dasselbe sei von mir »ausdrücklich anerkannt«.

Auf Grund desselben beschliesst Hr. Claus seine Kritik der Stereochemie — und giebt damit zu einer weiteren Kritik seiner Abhandlung keinen Anlass mehr.[1])

Zürich, im Mai 1892.

---

[1]) In dem soeben erschienen »Jahrbuch d. Chemie« ist beim Capitel »Organische Chemie« von Hrn. C. Bischoff auch die Isomerie der Oxime und Hydrazone behandelt worden, und zwar nicht nur referirend, sondern auch kritisirend. Ohne eine gewisse Nothwendigkeit dieses Verfahrens verkennen zu wollen, muss ich mich doch gemeinsam mit Hrn. Werner dagegen verwahren, dass nicht diese mühsam geklärten Isomerieverhältnisse durch Wiedererweckung längst widerlegter Formeln dem Auge des Fernstehenden nochmals getrübt werden. Abgesehen davon, dass aus unserer Theorie trotz der Isomerie der asymmetrischen Oxime durchaus nicht die der asymmetrischen Hydroxylaminderivate folgt, wie dies nach den uns angeblich zugesprochenen Formeln  und  der Fall sein soll (S. 155), sind vor Allem die von Hrn. Bischoff aus seiner »Stickstoffpyramide« abgeleiteten und der Berücksichtigung empfohlenen Configurationen für stereosimere Oxime (z. B. S. 160 u. 169)



bereits durch die von den verschiedensten Seiten für die verschiedensten Gruppen der Oxime (Benziloxime, Benzaldoxime, Ketoxime, Hydroxamsäuren) nachgewiesene Existenz zweier structuridentischer Sauerstoffäther widerlegt. Denn diese Verbindungen besitzen die Structurformel  und können mit Bischoff's Stereoformeln unmöglich in Uebereinstimmung gebracht werden. Dieselben fallen daher ebenso dahin, wie die mehrfachen, an sie geknüpften Betrachtungen.

252. Paul Askenasy und Victor Meyer: Ueber das Nitropropylen (Nitroallyl) [1]).

(Eingegangen am 25. Mai.)

Unter den einfachen Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe fehlte bisher auffallender Weise das Nitroderivat der Allylreihe. Vor 20 Jahren hatte V. Meyer[2]) vergeblich versucht dasselbe zu erhalten; eine Mittheilung E. Brackebusch's[3]), welcher dasselbe dargestellt haben wollte, ist als völlig falsch erkannt worden[4]).

Vor Kurzem theilten wir mit, dass die Darstellung nunmehr gelungen sei[5]). Wir lassen heute nähere Angaben folgen.

Natriumsalz des Nitropropylens.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wird ein Gemisch von gleichen Theilen frisch dargestellten, völlig trockenen Silbernitrits (1/3 mehr als die theoretische Menge) und ausgeglühtem Sande mit einer Lösung von Jod- oder Bromallyl (vortheilhaft nicht mehr als 10 g) in dem 2 bis 3fachen Volumen Aether übergossen und die häufig schon in der Kälte beginnende Reaction in einem nicht über 40° erwärmten Wasserbade unter Erneuerung des etwa verdunstenden Aetheranthells, durch 1/2 bis 3/4stündiges Kochen vollendet. Die fast farblose Lösung des Reactionsproductes wird filtrirt, der Rückstand häufig mit wenig Aether extrahirt und die Flüssigkeit zur völligen Abscheidung geringer Mengen gelöster Silbersalze einen halben Tag lang stehen gelassen. Man filtrirt dann nochmals, fügt das doppelte Volumen absoluten Alkohol zu und versetzt unter Kühlung und gutem Umrühren mit einer zur vollständigen Fällung nicht ganz ausreichenden Menge frisch dargestellten absolut alkoholischen Natriumalkoholates. Das sogleich ausfallende Natriumsalz wird unter öfterem Durchkneten häufig mit absolutem Alkohol, sodann mit Aether ausgewaschen, sogleich auf Thon gestrichen, auf welchem die anfangs häufig teigartige Masse bald erhärtet und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Product ist, namentlich bei Verarbeitung grösserer Mengen des Jodallyles nach dem Trocknen röthlich gefärbt, jedoch fast immer sogleich analysenrein. — Die Anwendung von Jodallyl ist der des Bromides vorzuziehen.

---

[1]) Nach den Vorschlägen des Genfer Nomenclatur-Congresses ist die Substanz als 3-Nitropropen zu bezeichnen.

[2]) Diese Berichte V, 1037.

[3]) Diese Berichte VI, 1289; VII, 225.

[4]) Diese Berichte VII, 1141.

[5]) Diese Berichte XXIV, 4243.

Die auf diese Weise erhaltenen Ausbeuten sind besser bezw. ist das Natriumsalz so im Zustande grösserer Reinheit zu gewinnen, als wenn man die Halogenalkyle unverdünnt auf das Silbernitrit einwirken lässt. Die alsdann äusserst stürmisch verlaufende Reaction[1]) steigert sich bei Anwendung von Allyljodid selbst bei guter Kühlung fast immer bis zur theilweisen Verkohlung der Masse; das Silbernitrit backt dabei zu einem durch Aether nur schwierig extrahirbaren Kuchen zusammen und der ätherische Auszug giebt nach dem Verdünnen mit absolutem Alkohol, mit Natriumäthylat nur eine schwache Trübung.

Zur Analyse dampft man das Natriumsalz im Platintiegel mit stark verdünnter Schwefelsäure ein und glüht.

0.0922 g Substanz gaben 0.0593 g Natriumsulfat.

	Ber. für $C_3H_4.Na.NO_2$	Gefunden
Na	21.1	20.8 pCt.

In völlig reinem Zustande und von schneeweissem Aussehen erhält man kleine Mengen des Natriumsalzes, wenn man vor der Fällung mit Natriumalkoholat das ätherische Reactionsproduct im Aetherdampfe destillirt[2]). Dabei geht ein geringer Antheil des Nitropropylens zugleich mit dem Aether über und das Destillat liefert nach dem Verdünnen mit Alkohol und Fällen mit Natriumalkoholat ein blendend weisses, sich Monate lang unverändert erhaltendes Natriumsalz.

0.1612 g Substanz gaben 0.1041 g Natriumsulfat

	Berechnet	Gefunden
Na	21.1	20.9 pCt.

Ein weiteres Mittel zur Reindarstellung desselben bietet sich in der Möglichkeit dar, dasselbe aus seiner wässrig alkoholischen Lösung durch Aether auszufällen, ein Verfahren, das auch zur Reindarstellung anderer Natriumsalze der aliphatischen Nitrokörper anwendbar ist. Man suspendirt zu dem Zwecke das rohe Salz in absolutem Alkohol, erhitzt, fügt vorsichtig so viel Wasser zu, bis eben Alles gelöst ist, und setzt dann zu der erkalteten Lösung Aether. Es fällt sogleich ein krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether das Natriumsalz in Form äusserst kleiner verfilzter Nadeln darstellt und bis auf eine schwach röthliche Färbung völlig rein ist. Bei unvorsichtiger Zugabe von zuviel Wasser resultirt nur eine, das Natriumsalz enthaltende, zu Boden sinkende Schmiere.

0.3537 g Substanz gaben 0.2283 g Natriumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Na	21.1	20.9 pCt.

---

[1]) conf. Schiff, diese Berichte VII, 1143.
[2]) s. d. vorläufige Mittheilung diese Berichte XXIV, 4243.

Das hygroskopische Natriumsalz wird von Wasser nur schwer benetzt, löst sich aber bei einigem Schütteln leicht darin und, falls rein, zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei Säurezusatz das freie Nitropropylen abscheidet. Beim Auftropfen concentrirter Schwefel- oder Salzsäure zersetzt sich das feste Salz unter Feuererscheinung und Verkohlung. Beim schnellen Erhitzen im Glasrohr explodirt es ausserordentlich heftig unter Feuererscheinung und dem Auftreten brenzlich riechender Dämpfe schon bei 190 bis 200°.

Das freie

Nitropropylen

kann man im Zustande möglichster Reinheit auf zweierlei Weise erhalten: Man löst entweder das reine Natriumsalz in wenig Wasser, kühlt, versetzt mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, wäscht mit Wasser, trocknet mit entwässertem Glaubersalz, destillirt den Aether vorsichtig ab und trocknet 12 Stunden lang im Exsiccator; oder man benutzt die Eigenschaft der Flüchtigkeit des Nitrokörpers mit Aetherdämpfen, indem man seine ätherische Lösung im Aetherdampfstrome schnell destillirt und den Aether des Destillates bei nur schwacher Erwärmung verdunstet, wobei der grösste Theil des übergegangenen Nitropropylens zurückbleibt.

0.1758 g Substanz gaben mit sehr viel vorgelegter Kupferspirale verbrannt 23.9 ccm feuchten Stickstoff bei 743 mm und 10°.

Ber. für $CH_2NO_2-CH=CH_2$		Gefunden
N	16.0	15.9 pCt.

Nitropropylen ist ein dickliches, bräunlich gefärbtes Oel, erstarrt mit Natriumalkylat zu der charakteristischen Natriumverbindung, addirt Brom, und polymerisirt sich nach einigen Tagen zu einer schmierigen schwarzen Masse. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung und Verkohlung vollständig und lässt sich auch im Vacuum — bei 20 mm Druck — nicht unzersetzt destilliren. Fast regelmässig erfolgt bei dem Versuche eine explosionsartige Zersetzung. Nur einmal gelang es einen einzigen Tropfen unzersetzten Destillates zu erhalten, der mit Natriumäthylat erstarrte und sich im Exsiccator unter gewöhnlichem Drucke allmählich völlig verflüchtigte.

Allylnitrolsäure.[1])

Man löst 1 g Natriumsalz in 5 ccm Wasser, giebt Eis zu, fügt allmählich 0,7 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser und dann tropfenweise eine eiskalte Mischung von 1 g engl. Schwefelsäure mit 5 ccm Wasser hinzu. Die Lösung wird mit verdünnter Natronlauge bis zur

[1]) Vgl. V. Meyer und Tscherniak, Ann. Chem. Pharm. 180, 166.

bleibenden Rothfärbung und dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfärbung versetzt, mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt angerührt, filtrirt, wieder angesäuert, und 4 mal mit $^1/_6$ Vol. Aether extrahirt. Der Aether wird bei Zimmertemperatur, zuerst in flachen Uhrschalen durch einen darüber streichenden kräftigen Luftstrom und dann im Vacuum so weit verdunstet, dass sich eben die prachtvollen centimeterlangen, durch anhaftende Mutterlauge gelbroth gefärbten Nadeln der Allylnitrolsäure ausscheiden. Man presst dann sogleich sehr häufig zwischen Fliesspapier ab, bis die Krystalle fast farblos geworden sind, löst in sehr wenig Wasser, filtrirt, verdunstet im Vacuum über Schwefelsäure, bis den sich ausscheidenden Krystallen nur noch wenig Mutterlauge anhaftet, saugt ab und trocknet.

0.1150 g Substanz lieferten 24,4 cm feuchten Stickstoff bei 17° und 743 mm Druck.

Ber. für $CH_2=CH-C\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown\!\!= NOH\end{matrix}$ Gefunden

N 24.1 24.0 pCt.

Die Allylnitrolsäure schmilzt im Capillarrohre bei 68° (in grösseren Mengen im Reagensrohre bei 82—83°) zu einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Bei ca. 95° explodirt sie heftig unter Verkohlung. Sie besitzt einen sehr beissenden Geschmack, welcher den der Propylnitrolsäure an Schärfe weit übertrifft.

Nitropropylenazobenzol.

Man löst 0.5 g Natriumnitropropylen in wenig Wasser und fügt dazu 0.5 g Natriumacetat und 1 g Diazobenzolsulfat in wenig Wasser. Es scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag aus, der sich nach einigem Umrühren zusammenballt und sich dabei tief roth färbt. Nach dem Absaugen und vorsichtigen Krystallisiren aus Alkohol schmelzen die schönen rothen Nadeln des Azokörpers bei 95—96° unter Zersetzung.

0.1642 g Substanz lieferten bei 9° und 769 mm Druck 29.4 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_3H_4NO_2-N_2-C_6H_5$ Gefunden

N 21.9 21.8 pCt.

Der Schmelzpunkt der Substanz sinkt schon bei kurzem Kochen mit wässrigem Alkohol sehr stark und es krystallisirt dann aus der Lösung ein Gemisch der zuerst erhaltenen Nadeln mit gleich gefärbten dünnen Blättchen aus.

Zur weiteren Charakterisirung des Nitropropylens stellte Herr stud. Keppler noch die folgenden Azokörper dar:

Nitropropylen-*p*-azotoluol.

Aus den combinirten Lösungen von *p*-Diazotoluolsulfat und Natriumnitroallyl fällt der Azokörper als zähe, bald erhärtende Masse aus. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man braunrothe Nadeln vom Schmp. 95°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine tieforangerothe Lösung.

0.0859 g Substanz lieferten 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_3H_4NO_2-N_2-C_6H_4.CH_3$	Gefunden
N 20.48	20.5 pCt.

Nitropropylen-*o*-azotoluol.

Zur Darstellung verfährt man wie bei der *p*-Verbindung. — Der Körper bildet rothgelbe bei 85.5° schmelzende Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe, bald in schmutzigbraun umschlagende Färbung.

0.0950 g Substanz lieferten 16.8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 7.50 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	20.48	20.35 pCt.

Nitropropylen-*p*-azoanisol.

Aus den combinirten Lösungen von *p*-Diazoanisolsulfat und Natriumnitroallyl scheidet sich der Azokörper sogleich in fester Form aus. Die in Alkohol leicht löslichen braunrothen Nadeln schmelzen bei 80°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung.

0.0750 g Substanz lieferten 12.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_3H_4NO_2-N_2-C_6H_4.O.CH_3$	Gefunden
N 19	19.1 pCt.

Nitropropylen-*p*-azophenetol.

Bildet aus Alkohol umkrystallisirt lange braunrothe Nadeln vom Schmelzpunkte 94—95°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelbraune Lösung.

0.0819 g Substanz gaben 12.62 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 744 mm Druck.

Ber. für $C_2H_4NO_2-N_2-C_6H_4.O.C_2H_5$	Gefunden
N 17.8	17.7 pCt.

Nitropropylen-*m*-azobenzoësäure.

In Alkohol, Aether, Chloroform schwerlösliche, in heissem Eisessig lösliche und daraus durch verdünnten Alkohol fällbare warzenförmige Krusten von ziegelrother Farbe. Der Körper zersetzt sich

bei 145—150° ohne vorher zu schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine röthlichgelbe Lösung.

0.1479 g Substanz lieferten 23 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_3H_4NO_2-N_2-C_6H_4.COOH$	Gefunden
N 17.8	17.9 pCt.

Nitropropylenazo-*m*-brombenzol.

Bildet in absolutem Alkohol leicht lösliche, hellbraunrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 93—94°. — Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung.

0.0920 g Substanz lieferten 12.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_3H_4NO_2-N_2-C_6H_4.Br$	Gefunden
N 15.5	15.3 pCt.

Nitropropylenazo-*p*-chlorbenzol.

In absolutem Alkohol leicht lösliche rothbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 105.5°.

0.1488 g Substanz lieferten 24.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 743 mm Druck.

Ber. für $C_3H_4NO_2-N_2-C_6H_4Cl$	Gefunden
N 18.6	18.5 pCt.

Nitropropylenazopseudocumol.

In Alkohol lösliche, in prachtvollen dunkelrothen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln anschiessende Krystalle vom Schmelzpunkt 104°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangebraune Lösung.

0.0940 g Substanz lieferten 14.85 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 746 mm Druck.

Ber. für $C_3H_4NO_2-N_2-C_6H_2.(CH_3)_3$	Gefunden
N 18	18 pCt.

Reduction des Nitropropylens.

Die Reduction des Nitrokörpers zu Allylamin gelingt am besten mit Essigsäure und Zinkstaub; stärkere Reductionsmittel — so Natriumamalgam in saurer Lösung — liefern Ammoniak.

Man kocht die wässrige, zu 1/4 ihres Volumens mit Eisessig versetzte Lösung des Natriumsalzes 1/4 Stunde lang mit wenig Zinkstaub, filtrirt, übersättigt mit Natronlauge, destillirt 3/4 der Flüssigkeit im Wasserdampfstrome ab, dampft mit Salzsäure ein, extrahirt mehrmals mit Alkohol-Aether (1 : 1) verdampft den Auszug zur Trockne, löst in Wasser, versetzt zuerst mit nur wenig Platinchlorid, beseitigt

die sich dabei ausscheidenden Krystalle, und fällt sodann vollständig durch Zusatz eines Ueberschusses von Platinchlorid.

0.1517 g Substanz gaben 0.0562 g Platin.

Berechnet für $(C_3H_7N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 37.09	37.04 pCt.

Spaltung des Nitropropylens.

Die primären aliphatischen Nitrokörper spalten sich beim Erhitzen mit Mineralsäuren in eine Fettsäure gleichen Kohlenstoffgehaltes und Hydroxylamin. Nitropropylen, auf diese Weise behandelt, muss demnach Acrylsäure liefern.

Nach sehr vielen vergeblichen Versuchen sind wir schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

Man löst ca. 3 g des Natriumsalzes in Wasser, fügt vorsichtig 10 ccm concentrirte Salzsäure hinzu, erhitzt die Flüssigkeit unter Rückfluss 1/4 Stunde lang zu mässigem Sieden, verdünnt mit Wasser zu 1 Liter und destillirt sodann im Wasserdampfstrome 3/4 der Flüssigkeit ab. Das Destillat wird mit Barytwasser neutralisirt, und der überschüssige Baryt durch längeres Einleiten von Kohlensäure bei Siedhitze gefällt. Man filtrirt, dampft zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser, fällt mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat, kocht auf und filtrirt die heisse durch reducirtes Silber geschwärzte Flüssigkeit sehr schnell durch ein bereit gehaltenes Filter. Im Filtrat krystallisirt das in kaltem Wasser schwer lösliche Silberacrylat sogleich aus.

Dasselbe ist bei seiner nicht sehr grossen Beständigkeit so niemals völlig rein zu erhalten.

0.0602 g Substanz lieferten 0.0360 g Silber.

Berechnet für $CH_2=CH-COOAg$	Gefunden
Ag 60.3	59.8 pCt.

lässt aber auf Grund seiner überaus charakteristischen Eigenschaften seine gänzliche Verschiedenheit von dem annähernd dieselbe Zusammensetzung besitzenden propionsauren Silber erkennen.

Es verpufft [1]) nämlich beim Erhitzen im Reagensrohre sogleich lebhaft unter Hinterlassung von, in der Hitze ziemlich beständigem »Kohlesilber«, während das propionsaure Salz im Augenblicke der ruhig verlaufenden Zersetzung schmilzt und nach dem Erkalten einen glänzenden Metallspiegel hinterlässt.

Der im Destillirkolben verbleibende Rückstand reducirte nach dem Zusatz überschüssiger Natronlauge Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Das darin enthaltene Hydroxylamin liess sich nach

[1]) Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. 47, 128.

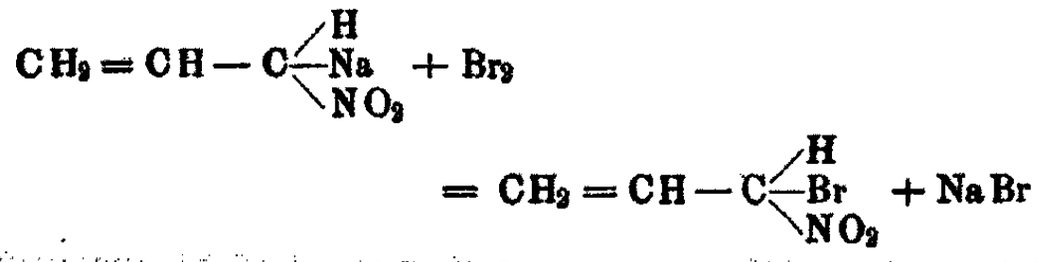
dem Eindampfen, Extraction des Rückstandes mit Aether-Alkohol und Kochen des Extractes mit alkoholischer Benzophenonlösung in das bei 139.5—140° schmelzende Oxim überführen.

Bromide des Nitropropylens.

Das

Monobromid

entsteht nach der Gleichung



beim Versetzen der wässrigen Lösung des Natriumnitroallyls mit etwas weniger als der berechneten Menge Bromwasser. Nach dem Ausäthern, Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Bromid als stechend riechendes, schwach gelblich gefärbtes, beim Erhitzen sich zersetzendes Oel.

0.3174 g Substanz gaben 0.3566 g Bromsilber.

Ber. für $C_3H_4 . NO_2 . Br$		Gefunden
Br	48.1	47.8 pCt.

Das

Tribromid,

$$CH_2Br - CHBr - CH . Br . NO_2,$$

entsteht beim vorsichtigen Zusatz von Brom zu dem eiskalten reinen Monobromide bis zur bleibenden Dunkelrothfärbung der Flüssigkeit, die man zur Entfernung des überschüssigen Broms mit sehr wenig stark verdünnter Sodalösung wäscht.

0.2967 g Substanz lieferten 0.4931 g Bromsilber.

Ber. für $C_3H_4NO_2Br_3$		Gefunden
Br	73.6	71.4 pCt.

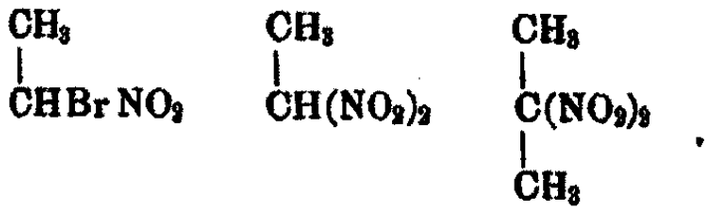
Diese nur annähernd stimmenden Zahlen lassen über die Zusammensetzung des Körpers keinen Zweifel aufkommen. Eine weitere Reinigung verbieten indessen die Eigenschaften des Tribromides. Es stellt ein schweres, schwach gelb gefärbtes, beim Erhitzen sich sofort zersetzendes Oel dar. Bereits nach kurzem Stehen im Exsiccator scheint es Bromwasserstoff abzuspalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

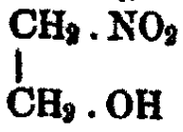
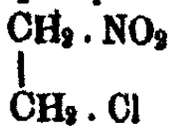
253. F. Keppler und Victor Meyer: Ueber 1.3-Dinitropropan.

(Eingegangen am 25. Mai).

Diejenigen Substitutionsproducte der aliphatischen Nitrokohlenwasserstoffe, welche den Substituenten am gleichen Kohlenstoffatome mit der Nitrogruppe enthalten, sind allgemein durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet: Die Verbindungen

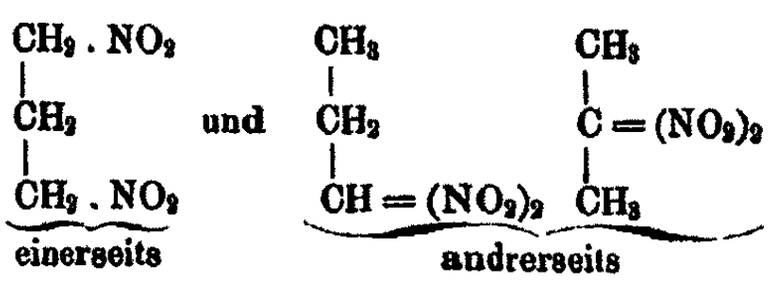


und ähnliche, sind sämmtlich wohlcharakterisirte, destillirende Körper.

Dem gegenüber überrascht die Beobachtung von Demuth und V. Meyer, welche für den Nitroalkohol  relativ geringe Beständigkeit beweisen und namentlich zeigen, dass das Einwirkungsproduct von Chlorphosphor auf diesen Körper, das erwartungsgemäss nach der Formel  zusammengesetzt sein müsste, eine völlig unbeständige, auf keine Weise rein darzustellende Substanz ist.

Unter diesen Umständen schien es erwünscht, Dinitrokörper dieser Reihe kennen zu lernen, in welchen die beiden Nitrogruppen von einander getrennt sind.

Es gelang uns, das 1,3-Dinitropropan zu erhalten und an diesem constatirten wir nun auch den auffallenden Umstand, dass zwischen den Isomeren



eine völlige Verschiedenheit im Verhalten besteht. Das erste ist ein leicht verharzendes, höchst unbeständiges, weder bei Luftdruck noch im Vacuum destillirbares Oel, während die beiden anderen, wie schon erwähnt, völlig unzersetzt destilliren. Der neue Körper lässt sich indessen in Gestalt seiner Salze und Derivate leicht identificiren und liefert zum Theil sogar sehr schöne und charakteristische Abkömmlinge.

Er wurde bereitet aus Trimethylenjodid und Silbernitrit.

Im Folgenden ist über unsere Versuche berichtet.

Darstellung des Trimethylenjodids.

Nach zahlreichen Versuchen fanden wir folgenden Weg als den bei weitem zweckmässigsten:

Trimethylenbromid wurde mit dem zwei- bis zweieinhalbfachen Volumen absoluten Alkohols vermischt und dann mit dem Eineinhalbfachen der theoretischen Menge gut getrockneten und fein pulverisirten Jodkaliums zwei Tage am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct wurde durch mehrmaliges Ausziehen mit Aether dem Jod- und Bromkalium entzogen. Das nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers restirende Liquidum wurde nun nochmals mit Jodkalium und absolutem Alkohol wie angegeben behandelt. Das erhaltene Reactionsproduct wurde dem Gemenge von Brom und Jodkalium entzogen, dann der Aether und Alkohol abdestillirt. Es hinterblieb ein durch Jod braungefärbtes Liquidum, das zur Entfernung des gelösten Jods erst mit wenig kalihydrathaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen wurde.

Schliesslich wurde das Product mit entwässertem Glaubersalz getrocknet.

Das specifische Gewicht des erhaltenen Oeles fanden wir = 2.51.

Nach Freund ist das Volumgewicht des reinen Körpers = 2.563, sonach dürfte das so erhaltene Oel ca. 92.3 pCt. Jodid enthalten. Das so bereitete Jodid reagirt gut mit Silbernitrit, während bei grösserem Gehalt an Bromid die Reaction träge und unregelmässig verläuft.

Einwirkung von Silbernitrit auf Trimethylenjodid.

Die Umsetzung des Jodides mit salpetrigsaurem Silber wurde in der Weise vorgenommen, dass zum Jodide das Eineinhalbfache der theoretischen Menge getrockneten und fein zerriebenen salpetrigsauren Silbers in kleinen Portionen eingetragen wurde. Nach jedesmaligem Zusatze trat eine äusserst lebhafte Reaction ein und musste zur Vermeidung starker Erwärmung gekühlt werden. Nachdem alles salpetrigsaure Silber eingetragen war, wurde dem Reactionsgemische wenig Aether zugesetzt und bei ganz gelinder Wärme digerirt. Das Reactionsproduct wurde dann den Silbersalzen durch öfteres Ausziehen mit Aether entzogen, der Verdunstungsrückstand dann nochmals mit dem Eineinhalbfachen der theoretischen Menge salpetrigsauren Silbers wie angegeben behandelt und wieder mit Aether ausgezogen.

Die ätherische Lösung hinterlässt ein hellgelbes Oel, welches stark jodhaltig ist und sich auf keine Weise reinigen lässt, ausserdem enthält es viel Jodsilber gelöst, zu dessen Abscheidung mehrere Tage nöthig sind; ähnlich wie es von Demuth und V. Meyer beim Nitroäthylalkohol beobachtet wurde. Um daraus den Nitrokörper zu isoliren, wurde durch Zusatz von Natriumäthylat zur Auflösung des

rohen Nitrokörpers in absolutem Alkohol das Natriumsalz des Nitrokörpers dargestellt, das in absolutem Alkohol unlöslich ist. Das Natriumsalz zeigte wechselnde Zusammensetzung, weshalb wir zur Erhaltung eines möglichst reinen Natriumsalzes auf folgende Weise verfuhren.

Zunächst wurde der rohe Nitrokörper zur vollständigen Ausscheidung des gelösten Jodsilbers mehrere Tage bei niederer Temperatur stehen gelassen, dann filtrirt und in absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde dann eine zur vollständigen Ausfällung nicht ausreichende Menge einer Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol gegeben; das ausgeschiedene Natriumsalz wurde oftmals mit warmem Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen und getrocknet; hierauf unvollständig in Wasser, dem wenig Alkohol zugesetzt war, gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Aetheralkohol gefällt.

Der so erhaltene Körper gab bei der Analyse:

0.436 g Natriumsalz lieferten 0·2095 g Natriumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Na	14.74	15.56 pCt.

Hiernach hat der Körper annähernd die Formel $C_3H_5(NO_2)_2Na$. Ein Natriumsalz mit zwei Atomen Metall konnten wir auffallender Weise nicht darstellen. Auch konnten wir den Körper nicht ganz rein erhalten bezw. wir vermochten keine besser stimmenden Zahlen als die angegebenen zu erzielen.

Das Natriumsalz ist ein weisses, beim Erhitzen heftig explodirendes Pulver.

Es löst sich leicht in Wasser und gab mit Metallsalzen folgende Niederschläge:

mit salpetersaurem Silber: gelblich-weisser Niederschlag, der nach einigen Sekunden schwarz wird;
mit schwefelsaurem Kupfer: gelber Niederschlag;
mit essigsaurem Blei: gelber Niederschlag;
mit Quecksilberchlorid: weisser Niederschlag.

Das freie Dinitropropan

erhält man durch Auflösen des Natriumsalzes in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether. Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, verdunstet und der Rückstand über Schwefelsäure stehen gelassen. Es bildet ein gelbes, durchsichtiges Oel, welches sich beim Destilliren auch im Vacuum total zersetzt.

Es lässt sich nicht unverändert aufbewahren. Nach wenigen Tagen ist es in ein dickes, braunes, kaum mehr bewegliches Oel verwandelt. Ueber die Natur der Substanz kann trotzdem kein Zweifel

obwalten. Der Körper lässt sich durch Behandlung mit Diazoverbindungen in die

Benzolazoderivate des Dinitropropans

verwandeln, welche sehr schön krystallisiren und völlig beständig sind.

Dinitropropan-dis-azobenzol

Zur Bereitung dieses, sowie der beiden folgenden Azoderivate wurden mit besonders gutem Erfolge die festen Diazosalze, die nach der Knövenagel'schen[1]) Methode dargestellt wurden, verwandt.

1.5 g des Diazobenzolsulfates wurden in 10 g Wasser gelöst, filtrirt und zu einer filtrirten Lösung von 0.5 g Natriumdinitropropan und 0.5 g essigsaurem Natrium in 10 g Wasser allmählich unter Kühlung zugesetzt. Es scheidet sich sofort eine harzige Masse ab, die bald fest wird. Mit heissem Alkohol lassen sich beigemengte harzige Bestandtheile entfernen und zurück bleibt ein hellbraunrothes Pulver, das in Alkohol schwer, in heissem Eisessig, Chloroform und Aether löslich ist. Aus Eisessig umkrystallisirt lieferte es röthlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 173° C., die mit concentrirter Schwefelsäure eine kirschrothe Lösung gaben.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0.0764 g dieses Azokörpers 16.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 750 mm Barometerstand.

Ber. für $\begin{matrix} CH{<}^{NO_2}_{N=N.C_6H_5} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH{<}^{N=N.C_6H_5}_{NO_2} \end{matrix}$ Gefunden

N	24.56	24.53 pCt.

In ganz ähnlicher Weise werden die para-Toluol- und die para-Anisolverbindung erhalten.

Dinitropropan-dis-azotoluol (para)

Wird aus Eisessig in prächtigen goldgelben verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 199° C. erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine schöne gelbrothe Färbung.

Bei der Analyse lieferten 0.06 g des Azokörpers 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 754 mm Barometerstand.

0.0608 g lieferten 0.02731 g Wasser und 0.1231 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
N	22.7	22.8 pCt.
C	55.13	55.2 »
H	4.87	4.99 »

[1]) Diese Berichte XXIII, 2994.

Dinitropropan-para-dis-azoanisol

bildet kleine hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 181° C.; mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine kirschrothe Lösung.

Bei der Analyse lieferten 0.067 g 12.2 ccm feuchter Stickstoff bei 17° C. und 745 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	20.89	20.7 pCt.

Trimethylenbromid und Silbernitrit

liefern beim Erhitzen unter sehr heftiger Reaction ebenfalls Dinitropropan, doch ist Ausbeute und Verlauf der Reaction so wenig günstig, dass dieser Weg sich durchaus nicht empfiehlt. Dass indessen der gleiche Körper gebildet war, konnte sicher nachgewiesen werden durch Ueberführung des erhaltenen Productes in die oben beschriebene *p*-Toluol-Azoverbindung.

Besonders charakteristisch für das Dinitropropan und beweisend für seine Constitution ist das

Tetrabrom-1.3-Dinitropropan.

Nach den Gesetzen über die Bromirung der Nitrokörper, welche sich aus den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern ergeben haben, ist von dem Nitrokörper ein Bromderivat der Formel $C(NO_2)Br_2-CH_2-C(NO_2)Br_2$ zu erwarten. Ein solches haben wir in der That und zwar auf folgende Weise erhalten:

3.5 g des Natriumdinitropropans wurden in 200 g Wasser gelöst und diese Lösung allmählich zu einer aus 8 g Brom bereiteten gesättigten wässrigen Bromlösung gegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass die letztere in geringem Ueberschusse vorhanden war. Nach gutem Durchschütteln wurde solange stark verdünnte Natronlauge zugegeben bis schwach alkalische Reaction eintrat und die vorher trübe Flüssigkeit klar geworden war. Hierauf wurde von Neuem nicht gelöstes Brom solange unter gutem Umschütteln zugegeben, bis dieses wenig vorwaltete, wobei sich eine flockige, gelblich-weisse Substanz ausschied. Nach einigem Stehen wurde von Neuem alkalisch gemacht, wobei aber die zuvor abgeschiedene Substanz sich nicht löste und nochmals Brom in geringem Ueberschusse zugegeben. Nach gutem Durchschütteln wurde mit verdünnter Sodalösung das Brom vollständig entfernt, dann der flockige Niederschlag abfiltrirt, mit verdünnter Sodalösung und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen.

Die so erhaltene Substanz erwies sich in absolutem Alkohol und Aether leicht löslich und sehr stark bromhaltig. Aus verdünntem Alkohol wurden lange seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 98—99° C. erhalten. Beim starken Erhitzen des Körpers trat lebhafte Zersetzung unter Abscheidung brauner Dämpfe ein.

Bei der Analyse lieferten 0.1767 g des Körpers 0.2956 g Bromsilber und 0.1978 g 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 755 mm Barometerstand.

Ber. für $CNO_2Br_2 . CH_2 . CNO_2Br_2$		Gefunden
Br	71.1	71.18 pCt.
N	6.22	6.2 »

Im Uebrigen verhält sich unsere Substanz in mancher Hinsicht analog dem Nitroäthylalkohol: Die charakteristischen Reactionen der Nitrokörper lassen sich mit ihm theilweise nur schwierig oder gar nicht hervorrufen.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure liefert der Körper hauptsächlich Ammoniak, vielleicht gelingt es denselben nach der Tafel-Goldschmidt'schen Methode zu Trimethylendiamin zu reduciren. — Mit salpetriger Säure giebt er die Nitrolsäurereaction, mit Salzsäure erhitzt, spaltet er Hydroxylamin ab, vermuthlich unter Bildung von Malonsäure. Diese hier nur angedeuteten Reactionen sollen demnächst eingehender untersucht werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

254. Alfred Kirpal: Zur Kenntniss der ersten Reductionsproducte von Nitrokörpern durch Zinnchlorür.

(Eingegangen am 25. Mai).

Identificirung des Methylhydroxylamins aus Nitromethan mit dem β-Methylhydroxylamin.

Schon das allgemeine Verhalten des, von Eduard Hoffmann und Victor Meyer[1]) aus Nitromethan durch Reduction gewonnenen Methylhydroxylamins liess dieses mit Wahrscheinlichkeit als identisch erscheinen mit dem, von Dittrich[2]) durch Spaltung von β-Benzaldoximmethyläther dargestellten β-Methylhydroxylamin. Da indessen die Eigenschaften des Körpers eine sichere Identificirung nicht leicht machen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer einen genauen Vergleich der beiden Substanzen vorgenommen. Zunächst bestimmte ich quantitativ die Menge Fehling'scher Lösung, welche die Substanzen zu reduciren vermögen.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3628.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3597.

Ich bediente mich hierbei der Donath'schen Methode [1]), indem ich direct das abgeschiedene Kupferoxydul bestimmte.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Erster Versuch:

0.2443 g des nach Dittrich dargestellten salzsauren β-Methylhydroxylamins gaben ein Quantum Kupferoxydul, welches nach der Oxydation mit Salpetersäure 0.4612 g Kupferoxyd gab.

Demnach reducirte ein Molekül des Salzes 156.7 Theile Kupferoxyd, entsprechend 15.87 Theilen, gleich einem Atom Sauerstoff.

Zweiter Versuch:

0.1112 g der, nach E. Hoffmann und V. Meyer durch Reduction aus Nitromethan dargestellten, salzsauren Base reducirten 0.2077 g Kupferoxyd, daher reducirt ein Molekül des Salzes 155 Theile Kupferoxyd entsprechend 15.3 Theilen, rund einem Atom Sauerstoff.

Es ist somit erwiesen, dass beide Körper auf Fehling'sche Lösung dieselbe reducirende Kraft ausüben, und zwar vermag je ein Molekül Substanz zwei Moleküle Kupferoxyd zu reduciren.

Ferner wurde der Schmelzpunkt dieser Salze untersucht und ergab sich bei beiden zwischen 85—90°; ein schärferes Resultat ist bei der grossen Zerfliesslichkeit der Substanz nicht zu erwarten. Das durch Reduction aus Nitromethan gebildete salzsaure Methylhydroxylamin ist sehr schwer rein darzustellen und sind die letzten Spuren des anhaftenden salzsauren Methylamins nur durch wiederholte Aetherfällung zu entfernen. Auf seine Reinheit prüft man es am besten mit Platinchlorid, mit dem es keinen Niederschlag geben darf, oder auch mit einem Tropfen Kalilauge auf dem Uhrglas, mit der es keinen Geruch nach Methylamin geben darf. Zu meiner Untersuchung wurden nur Substanzen verwendet, die diesen Anforderungen entsprachen.

Alle vorgenommenen Versuche ergaben unzweideutig die Identität beider Körper.

Ueber die Einwirkung von β-Methylhydroxylamin auf Fehling'sche Lösung.

Es war von Interesse zu erfahren, welche Producte bei der Reduction mit Fehling'scher Lösung gebildet werden. Hydroxylamin wird bekanntlich unter Verbrauch eines Atoms Sauerstoff glatt zu Stickoxydul oxydirt. Eine analoge Reaction würde bei Methylhydroxylamin zu folgender Formel führen:

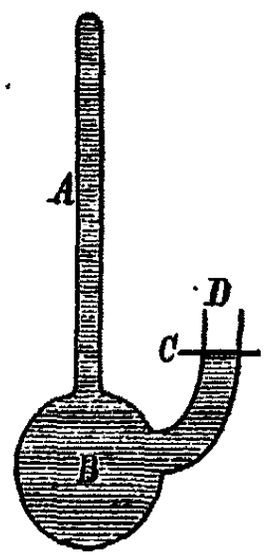
$$2\,CH_3NOH_2 + 4\,CuO = H_2O + N_2O + 2\,CH_3OH.$$

Es müssten sich demnach zwei Moleküle Methylalkohol bilden. Zur Prüfung auf denselben verfuhr ich folgendermaassen:

[1]) Diese Berichte X, 766.

In einem Kolben von ungefähr 500 ccm Inhalt, der mit Tropftrichter und Kühler versehen war, wurde Fehling'sche Lösung zum Kochen erhitzt und dann eine Lösung von 0.6 g Methylhydroxylamin zufliessen gelassen. Nun wurde ungefähr die Hälfte der ganzen Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat mit Schwefelsäure versetzt und nochmals destillirt. Die ersten übergehenden Tropfen wurden aufgefangen und mit Potasche versetzt. Auch nach längerem Stehen schied sich jedoch kein Methylalkohol ab. Nun lag die Vermuthung nahe, dass die Oxydation vielleicht bis zur Ameisensäure weiter gehe, doch eine Prüfung auf dieselbe verlief ebenfalls im negativen Sinne. Da weder Methylalkohol noch seine ersten Oxydationsproducte nachzuweisen waren, vermuthete ich schliesslich, die Reaction könnte in ganz anderem Sinne, und zwar folgendermaassen verlaufen:

$$3\,CH_3 \cdot NOH_2 + 6\,CuO = CH_3 . NH_2 + 2\,NH_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 3\,Cu_2O.$$



Sollte die Reaction nach dieser Gleichung verlaufen, so durfte vor Allem das Auftreten eines Gases nicht zu bemerken sein.

Zu dieser Untersuchung bediente ich mich beistehenden Apparates.

Das ganze Gefäss wurde mit so viel Fehling'scher Lösung gefüllt, dass die Flüssigkeit bis zur Marke *C* reichte. Die Lösung musste vorher gekocht werden, um die Luft aus derselben zu vertreiben.

Das Zusatzrohr *A*, bestimmt das etwa gebildete Gas aufzufangen, wurde mit einem Kühler versehen, wodurch es möglich war, die Flüssigkeit durch Erhitzen der Kugel *B* im Kochen zu erhalten. Nun wurde mit Hülfe einer gekrümmten Pipette eine Lösung der salzsauren Base durch das seitliche Rohr *D* in das Gefäss *B* eingeführt. Dies musste mit entsprechender Vorsicht geschehen, um nicht Luft mit hinein zu bringen. Die Reduction trat sofort ein und zwar ohne Gasentwickelung, die auch nach fortgesetztem Erhitzen des Kugelinhaltes zum Sieden nicht erfolgte.

Demnach entwickelt sich in der That bei der Oxydation von β-Methylhydroxylamin durch Fehling'sche Lösung ganz im Gegensatze zum Verhalten des Hydroxylamins nach den Versuchen von Donath[1]) keinerlei Gas. Ich schritt nun zur Prüfung auf Ammoniak und Methylamin. Ich verfuhr wie bei der Untersuchung auf Methylalkohol, nur destillirte ich die Flüssigkeit nicht direct, sondern trieb einen starken Strom Wasserdampf durch. In die Vorlage brachte ich

[1]) Diese Berichte X, 766.

etwas verdünnte Salzsäure. Das Destillat, etwa anderthalb Liter, wurde noch mit Salzsäure versetzt und eingedampft.

Eine Probe des Rückstandes gab mit Nessler'schem Reagens einen starken rothbraunen Niederschlag und mit Chloroform und alkoholischem Kali eine sehr deutliche Isonitrilreaction.

Da nun zu meinem Versuche von Ammoniak und Methylamin völlig freies salzsaures β-Methylhydroxylamin zur Verwendung kam, so ist dadurch meine Annahme in qualitativer Hinsicht bestätigt.

Dass die Reaction quantitativ nach der von mir angeführten Gleichung verläuft, möchte ich freilich keineswegs behaupten. Ein diesbezüglicher Versuch, darin bestehend, dass das eingedampfte Destillat direct zur Wägung gebracht wurde, stimmte bloss auf die Hälfte der erforderlichen Menge.

Berechnet für Salmiak und salzsaures Methylamin zusammengenommen 0.12 g gefunden 0.0576.

Reduction einiger anderer Nitrokörper.

Es schien von Interesse zu prüfen, welche Nitrokörper bei der Reduction substituirte Hydroxylamine geben, nachdem gezeigt war, dass dies beim Nitromethan und -Butan, nicht aber beim Nitrobenzol der Fall ist.

Nitroäthan mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt unter Beibehaltung der bei Nitromethan[1]) angewandten Gewichtsverhältnisse, gab nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff eine Base, welche ebenfalls Fehling'sche Lösung stark reducirte. Es sei bemerkt, dass die Ausfällung des letzten Restes von Zinn in diesem Falle und auch bei dem Versuche mit den nächst höheren Homologen ungleich leichter erfolgte, als dies beim Nitromethan der Fall war.

Nitropropan mit Zinnchlorür reducirt ergiebt ebenfalls eine Base, welche Fehling'sche Lösung stark reducirt. Das salzsaure Salz ist viel beständiger und nicht so hygroskopisch wie das salzsaure Methylhydroxylamin.

Aus Nitropentan wird ebenfalls eine stark reducirende Base erhalten, welche dasselbe Verhalten zeigt.

Auch das neuerdings im hiesigen Laboratorium erhaltene Nitropropylen $CH_2 = CH - CH_2(NO_2)$ giebt bei der Reduction eine sehr stark reducirende Base.

Mit Chlorpikrin und Bromnitroäthan wurden auch einige Versuche gemacht. Es ergaben sich Substanzen, welche halogenhaltig waren und Fehling'sche Lösung stark reducirten. Sie erwiesen sich

[1]) Diese Berichte XXIV, 3528.

jedoch als wenig beständig. Da sie ferner von Salmiak nicht völlig zu befreien waren, wurden quantitative Bestimmungen derselben nicht vorgenommen.

In der aromatischen Reihe wurden ebenfalls zahlreiche Reductionsversuche angestellt um analoge reducirende Basen zu erhalten, doch waren die Ergebnisse negative, was wohl in Rücksicht auf die schon früher[1]) in Erwägung gezogene Structurverschiedenheit von Nitrokörpern der aliphatischen und der Benzolreihe von Interesse erscheint. Es sei daran erinnert, dass Löwenherz[2]) auf Grund seiner wichtigen physikalischen Bestimmungen zu der Ansicht geführt worden ist, dass die Nitrogruppe im Nitroäthan und Nitrobenzol nicht dieselbe Structur habe. Weitere Versuche über diese Frage erschienen von hohem Interesse.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

255. Karl Thal. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetbernsteinsäureester und Diacetbernsteinsäureester.

(Eingegangen am 25. Mai.)

1877 und in den folgenden Jahren untersuchten V. Meyer und seine Schüler die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester und seine Homologen. Diese Untersuchungen führten bekanntlich zur Auffindung der Isonitrosoketone und der Isonitrososäuren. Es schien von Interesse, mit sauren Resten wie $-CH_2 . COOH$ substituirte Acetessigester in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor V. Meyer habe ich daher die folgenden Versuche angestellt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetbernsteinsäureäthylester.

5 g des Esters wurden mit 5 g Aetzkali, gelöst in 100 g Wasser, versetzt und in mässiger Kühle 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurden 2 g Natriumnitrit, gelöst in 50 g Wasser, hinzugefügt und verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis freie Mineralsäure nachgewiesen werden konnte. Der Zusatz von Schwefelsäure geschah unter Eiskühlung.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3535.
[2]) Zeitschr. Phys. Chem. VI, 552.

Es ist für die Ausbeute von entschiedenem Vortheile das Nitrosirungsproduct der Einwirkung der Schwefelsäure durch sehr oftmaliges und lange fortgesetztes Ausäthern rasch zu entziehen, da sich sonst leicht Zersetzungsproducte bilden. Die mit entwässertem Glaubersalz getrocknete und mit Thierkohle entfärbte ätherische Lösung wird grösstentheils abdestillirt und der Rest über Schwefelsäure im Vacuum der Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen erstarrt die ölige Masse zu einem Krystallbrei, welcher durch scharfes Abpressen zwischen Filtrirpapier von anhängendem Oele befreit wird.. Die Analyse der aus absolutem Aether umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

I. 0.1225 g Substanz gaben 0.0573 g Wasser und 0.1874 g Kohlensäure.
II. 0.1034 g Substanz gaben 0.0465 g Wasser und 0.1573 g Kohlensäure
III. 0.1405 g Substanz lieferten 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C und 748 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_5H_7O_4N$	Gefunden I.	II.	III.
C	41.4	41.7	41.5	—
H	4.8	5.2	5.0	—
N	9.66	—	—	9.88

Die Säure bildet weisse nadelförmige zu Büscheln vereinigte Krystalle, welche bei 110° sich bräunen und bei 119° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Sie ist in Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich, eine starke Säure, reagirt auf Lakmus und treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus; sie löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe, zeigt also das gleiche charakteristische Verhalten, wie alle Nitrosoverbindungen, welche die Ketongruppe $\begin{array}{|}\\ CO\\ |\end{array}$ neben $\begin{array}{|}\\ C=NOH\\ |\end{array}$ enthalten. Die Substanz reducirt ferner Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Bei längerem Aufbewahren wird die Nitrososäure schwarz und in Aether vollkommen unlöslich.

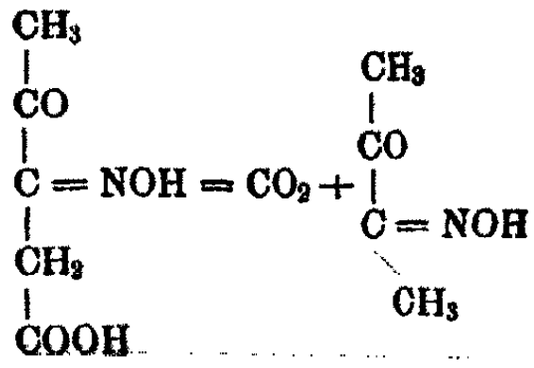
Die Reaction verläuft hier vollkommen analog wie bei Methylacetessigester indem sich unter Alkohol und Kohlensäure-Abspaltung Iso-Nitrosolävulinsäure bildet.

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CH\,.\,CO\,.\,CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} + HONO + H_2O = CO_2 + 2\,C_2H_5OH + \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ C=NOH\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOH\end{array}$$

Verhalten der Säure beim Schmelzen.

Beim Schmelzen entwickelt die Nitrososäure lebhaft Kohlensäure und dann destillirt bei 184—188° C ein Oel über, das in der Vorlage sofort zu Krystallen erstarrte; dasselbe erwies sich als Iso-Nitrosomethylaceton.

Der Zerfall findet ziemlich glatt nach folgender Gleichung statt



Salzbildung.

Um die Basicität der Säure kennen zu lernen, versuchte ich einige Salze derselben herzustellen; jedoch scheiterten die Versuche meist an der schlechten Krystallisationsfähigkeit derselben. Das Baryumsalz, welches verhältnissmässig am besten krystallisirte konnte ebenfalls niemals wasserfrei erhalten werden.

Eine Analyse des im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Baryumsalzes ergab:

0.1128 g Salz lieferten 0.0564 g Baryumsulfat.

	Berechnet $(C_5H_6NO_4)_2Ba + 3H_2O$	Gefunden
Ba	29.46	29.4 pCt.

Der Wassergehalt konnte jedoch nicht bestimmt werden, da das Salz sich schon beim Erwärmen auf 80° C allmälig zersetzte.

Darstellung des Hydrazons.

Da die Iso-Nitrosolävulinsäure noch eine Carbonylgruppe enthält, so sollte sie mit Phenylhydrazin ein Hydrazon geben, was der Versuch auch bestätigte. Das Hydrazon stellt schöne, haarfeine, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 152° C dar. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0.1620 g Substanz lieferten zu 0.0875 g Wasser und 0.3309 g Kohlensäure.

II. 0.1593 g Substanz gaben 25.4 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	56.17	55.7	—
H	5.53	6.0	—
N	17.87	—	17.78

Einwirkung von Hydroxylamin auf Iso-Nitrosolävulinsäure.

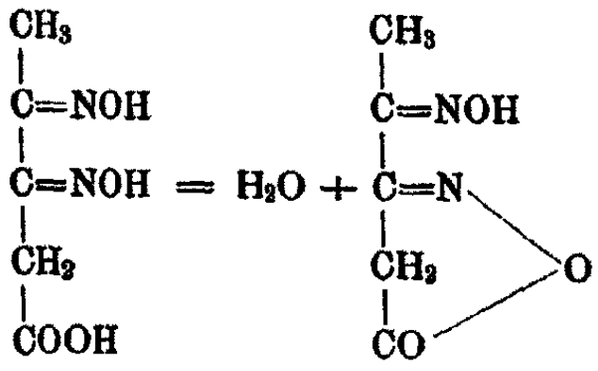
Hydroxylamin reagirt auf die Säure nur schwierig und äusserst langsam. Bei Anwendung von Hydroxylamin in wässrig-alkalischer Lösung sowie mit alkoholischer Hydroxylaminlösung konnte kein Resultat erzielt werden. Läset man jedoch die wässerige Lösung der Nitrososäure mit salzsaurem Hydroxylamin einige Wochen stehen, so scheidet sich am Boden des Gefässes ein brauner amorpher Körper in beträchtlicher Menge ab. Aus der wässrigen Lösung konnte durch Extraction mit sehr viel Aether eine weiche zerfliessliche Masse gewonnen werden, die jedoch nach monatelangem Stehen über Aetzkali sich in einen festen Körper verwandelte.

Derselbe wurde in Chloroform gelöst und blieb nach Verdunsten desselben als krystallinische Masse zurück, welche aus sehr wenig Chloroform umkrystallisirt prächtige Blättchen vom Schmelzpunkt 85° C. ergab. Die Analyse lässt auf die Verbindung $C_5H_6N_2O_3$ schliessen.

I. 0.1528 g Substanz gaben 0.0618 g Wasser und 0.2355 g Kohlensäure.
II. 0.1050 g Substanz lieferten 17.4 cm³ feuchten Stickstoff bei 12° C. und 765 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_6N_2O_3$	Gefunden I.	II.
C	42.26	42.03	— pCt.
H	4.23	4.49	— »
N	19.7	—	19.8 »

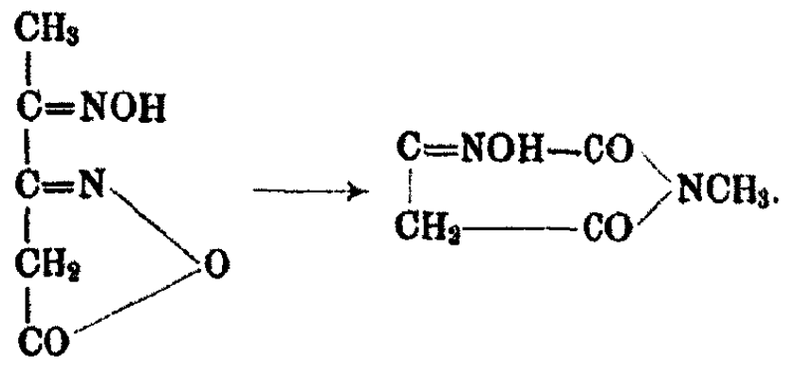
Jedenfalls bildet sich zuerst das Dioxim der Nitrosolävulinsäure, welches beim Stehen über Aetzkali in ein Anhydrid übergeht.



P. Rischbieth[1]) fand, dass Isonitrosovaleriansäure durch Wasserverlust in ein Anhydrid, das sogenannte γ-Valerooximidolacton verwandelt wird; dies wurde von J. Bredt und Boeddinghouse[2]) dahin richtiggestellt, dass sich nicht das Lacton, sondern vielmehr das isomere Methylsuccinimid bei dieser Reaction bildet.

[1]) Diese Berichte XX, 505.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 251, 317.

Da hier ebenfalls eine γ-Ketonsäure vorliegt, wäre eine ähnliche Umlagerung denkbar.



Ob die erste oder zweite Constitutionsformel dem Anhydride zuzuschreiben ist, habe ich nicht ermittelt, da die Ausbeute an Hydrat eine nur geringe war.

Reduction der Iso-Nitrosolävulinsäure.

Bei Reduction von Nitrosoacetessigester mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht, wie Wleugel[1]) gezeigt hat, Ketindicarbonsäure. Ein analoges Verhalten sollte man bei der Nitrosolävulinsäure erwarten. In der That wurde auch durch Behandlung der Nitrososäure mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Substanz erhalten, welche die Eigenschaften einer Amidosäure zeigt. Jedoch konnte dieselbe nicht analysirt werden, da sie aus dem halbfesten Zustande nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Substanz, eine an der Luft zerfliessliche halbfeste Masse, erwies sich als das salzsaure Salz einer Amidosäure.

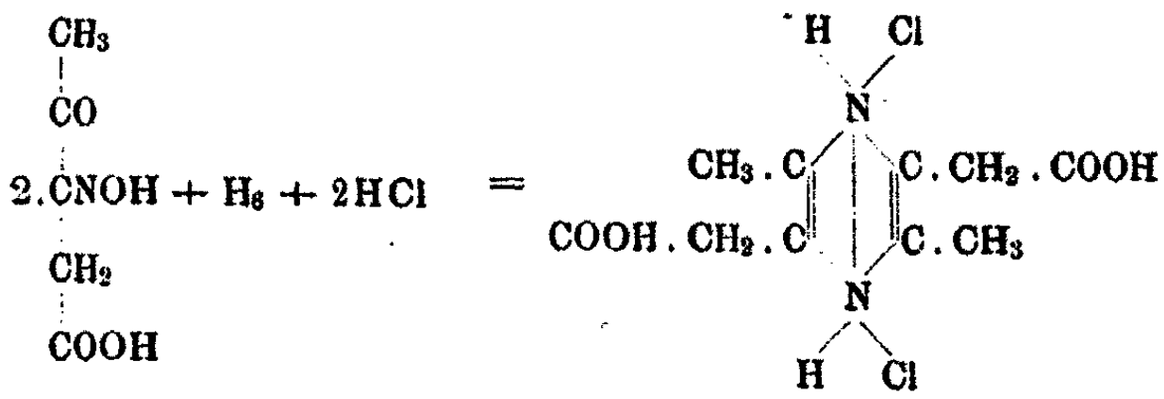
Das Reductionsproduct hat stark reducirende Eigenschaften, indem es ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt.

Versetzt man mit concentrirter Kalilauge im Ueberschuss und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des letzteren eine sehr geringe Menge einer in langen Nadeln krystallisirenden Base, die bei 86° C. schmilzt und Tetramethylaldin ist.

Wie schon erwähnt, konnte ich die durch Reduction erhaltene Verbindung nicht zur Krystallisation bringen; ebensowenig gelang es mir krystallisirende Salze darzustellen und auch die Versuche, Doppelverbindungen mit Platinchlorid zu erhalten, schlugen fehl. Obwohl ich daher eine vollkommene Aufklärung des Reductionsprocesses nicht geben kann, glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass der Process auch hier in analoger Weise wie bei Nitrosoacetessigester vor sich geht.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1051.



Die Bildung von Tetramethylaldin ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass die Nitrososäure eine Spaltung zu Kohlensäure und Nitrosomethylaceton erfährt, welch' letzteres bei der Reduction eben Tetramethylaldin giebt.

Einwirkung von verdünnten Säuren auf Iso-Nitrosolävulinsäure.

Diacetyl.

Nach v. Pechmann[1]) lassen sich die Nitrosoketone durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure direct in die entsprechenden Diketoverbindungen überführen. Nitrosolävulinsäure, einer gleichen Behandlung unterworfen, müsste Diacetylmonocarbonsäure ergeben. Statt ihrer wurde jedoch unter Kohlensäure-Abspaltung Diacetyl erhalten, welches in Form des Osazons isolirt und identificirt wurde.

Ich versuchte nun die Abspaltung der Nitrosogruppe in der Kälte auszuführen und gelangte zu ganz anderem Resultate.

Bei mehrtägigem Stehenlassen der Nitrososäure mit dem 20 fachen Gewichte 15 pCt. Schwefelsäure in der Kälte scheidet sich am Boden des Gefässes ein brauner amorpher Körper ab, der in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist, ausgenommen Methyl- und Aethylalkohol; doch fällt er aus letzteren Lösungsmitteln ebenfalls amorph aus. Die Substanz ist ferner löslich in Alkalien und durch Säuren daraus wieder fällbar. Erhitzt zeigt sie eine explosionsartige Verpuffung.

Wie schon erwähnt, erhielt ich merkwürdiger Weise auch bei Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Nitrososäure einen amorphen Körper als Nebenproduct und machte ferner die Beobachtung, dass die Iso-Nitrosolävulinsäure an und für sich bei längerem Aufbewahren ebenfalls in eine braune Masse verwandelt wird. Diese beiden Substanzen erwiesen sich in allen Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem aus der Nitrososäure mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte erhaltenen Producte. Doch lieferten die Analysen derselben keinerlei Anhaltspunkte, welche zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers hätten führen können.

---

[1]) Diese Berichte XX, 3213.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diacetbernsteinsäureäthylester.

Die Untersuchung wurde nun auf diesen Ester ausgedehnt in der Hoffnung daraus einen Körper zu erhalten, der durch die von Pechmann'sche Spaltung ein Tetraketon ergeben hätte. Dieser Ester einer gleichen Behandlung unterzogen, wie die zuerst untersuchte Verbindung, ergab nach dem Nitrosiren eine ölige Masse, die in der Winterkälte nach längerer Zeit fest wurde. Die Darstellung des Nitrosirungsproductes geschah folgendermaassen:

5 g Ester wurden mit 3 g Alkali, in 100 g Wasser gelöst, versetzt und in der Kälte 6 bis 8 Stunden stehen gelassen, nach dieser Zeit 4 g Natriumnitrit, ebenfalls in 100 g Wasser gelöst, hinzugefügt und mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, wobei sich lebhaft Kohlensäure entwickelt. Das Reactionsproduct wurde mit sehr viel Aether oftmals extrahirt und dieser grösstentheils abdestillirt, worauf dann der Rest zu einer noch reichlich mit Oel durchtränkten Masse erstarrte; dieselbe wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst.

Eine Schmelzpunktsbestimmung belehrte mich sofort, dass ich es mit keinem einheitlichen Körper zu thun hatte, was sich in der Folge auch bestätigte.

Lange Zeit war es nicht möglich eine entsprechende Reinigungsmethode zu finden, da der Körper sowohl als seine Verunreinigungen sich gleichmässig in fast allen Lösungsmitteln auflösten; nur Chloroform erwies sich zu diesem Zwecke als vorzüglich geeignet, weil sich die in ziemlich beträchtlicher Menge vorhandenen Verunreinigungen darin äusserst leicht lösten, der Körper hingegen in der Kälte fast gar nicht. Auf diese Weise erhält man eine vollständig reine, weisse krystallinische Masse, welche sich im Capillarröhrchen erhitzt bei 152.5° C. unter heftiger Gasentwicklung zersetzt, in Alkohol, Aether ziemlich leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich ist.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0.1373 g Substanz gaben zu 0.0655 g Wasser und 0.2085 g Kohlensäure.

II. 0.1832 g Substanz gaben 0.0783 g Wasser und 0.2800 g Kohlensäure.

III. 0.1011 g Substanz gaben 13.6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 759 mm Druck.

IV. 0.1062 g Substanz gaben 14.1 ccm feuchten Stickstoff bei 8° C. und 764 mm Barometerstand.

V. 0.1278 g Substanz gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 753 mm Barometerstand.

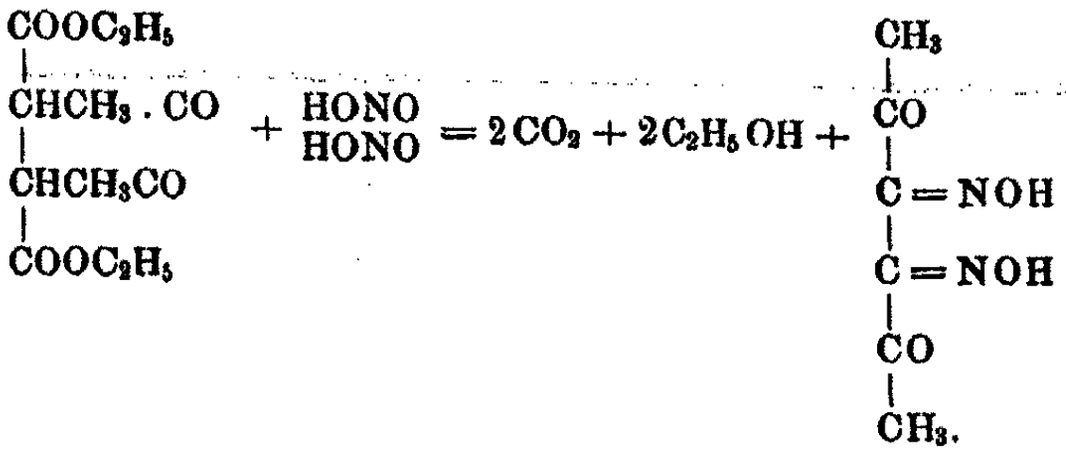
	Berechnet für $C_6H_8N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	41.8	41.41	41.66	—	—	—	pCt.
H	4.7	5.3	4.75	—	—	—	»
N	16.3	—	—	15.87	16.1	16.5	»

In Alkalien löst sich das Nitrosirungsproduct mit intensiv gelber Farbe. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braunrothe Löung. Mit Phenylhydrazin erhält man Derivate, die jedoch wegen Mangel an Substanz noch nicht genau untersucht werden konnten.

Nach alldem ist anzunehmen, dass bei der Nitrosirung des Diacetbernsteinsäureesters ebenfalls die Kohlensäure-Ketonspaltung eintritt und sich hauptsächlich ein Körper bildet, dem nach seiner Entstehungsweise die Constitutionsformel

$$CH_3.CO.CN.OH.CN.OH.CO.CH_3$$

zukommt.



Die Ausbeute beträgt im Mittel nur 20 bis 30 pCt. der theoretischen; die ohnehin mühselige Darstellung der Verbindung wird noch erschwert durch die Nothwendigkeit, in Portionen von 5 Gramm zu arbeiten, da bei der Nitrosirung grösserer Mengen des Esters die Ausbeute noch viel geringer wurde.

Verhalten des Nitrosirungsproductes gegen verdünnte Säuren.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob dieser Körper der Pechmann'schen Spaltung unterworfen, wirklich ein Tetraketon giebt.

Bei der Behandlung der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure ergab sich die sehr merkwürdige Thatsache, dass sich Blausäure entwickelt, die an ihrem Geruche und an der Bildung von Berlinerblau erkannt wurde. Das Gleiche findet auch beim Kochen mit concentrirter Salzsäure statt. Neben Blausäure wurden noch Kohlenoxyd und Ammoniak nachgewiesen.

Da die Einwirkung von Schwefelsäure nicht zu dem gewünschten Resultate führte, versuchte ich die von Claisen und Manasse[1]) gegebene Vorschrift zur Umwandlung von Nitrosoverbindungen in Ketone, jedoch mit dem gleichen Misserfolge, denn die Substanz wurde

[1]) Diese Berichte XXII, 530.

grösstentheils unverändert wieder zurückerhalten. Die Fortsetzung dieser Versuche, sowie die Aufklärung der Blausäureentwicklung bei Behandlung mit Säuren, mussten derzeit wegen Mangel an Substanz unterbleiben.

Untersuchung des zweiten Nitrosirungsproductes des Diacetbernsteinsäureesters.

Aus den Mutterlaugen, die beim Auflösen des aus Diacetbernsteinsäureester durch Nitrosirung gebildeten Hauptproductes in Chloroform erhalten wurden, krystallisirte stets in grossen Blättchen ein Körper, welcher bei 75° C. ohne Zersetzung schmilzt, sich bei circa 185—188° C. beinahe unzersetzt destilliren lässt und in Chloroform und Wasser äusserst leicht löslich ist. Auch diese Verbindung löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die Analyse dieses Körpers deutet auf ein Monoxim von der Formel

$$CH_3 . CO . C{=}NOH . CH_2 . CO . CH_3.$$

I. 0.1418 *g* Substanz *lieferten* zu 0.0805 *g* Wasser und 0.2599 *g* Kohlensäure.

II. 0.1303 g Substanz gaben bei 11° C. und 768 mm Barometerstand 10.8 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_9NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	50.35	50.0	—	pCt.
H	6.29	6.3	—	»
O	9.78	—	10.0	»

Die Gewinnung dieser Substanz ist mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden, da aus 50 g Ester blos ½ g isolirt, und trotz aller Bemühungen keine bessere Ausbeute erzielt werden konnte.

Versuch einer Nitrosirung des β-Methylacetbernsteinsäureäthylesters.

Bei analoger Nitrosirung dieses Esters resultirte ein Oel, das trotz aller Bemühungen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, was auffallend ist, da der Eintritt von Methylgruppen die Krystallisationsfähigkeit im Allgemeinen erhöht.

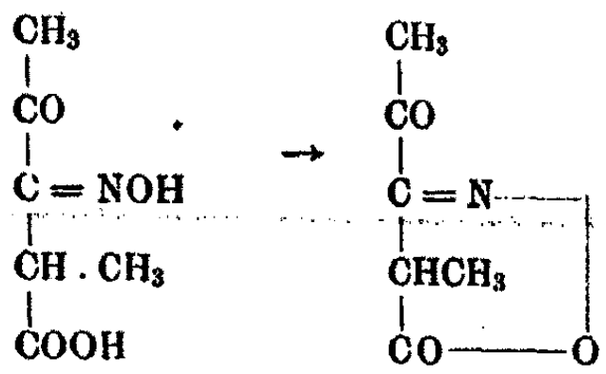
Eine Probe dieses Oeles, welche mehrere Monate über Aetzkali gestanden war, zeigte sich endlich mit einer kleinen Menge mikroskopischer Krystalle durchzogen. Es gelang mir, dieselben durch Kochen mit Chloroform von anhängendem Oele zu befreien. Das so erhaltene Nitrosirungsproduct ist in allen Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme von Alkalien, worin es sich mit gelber Farbe löst. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt es bei 129—130° C. unter starker Gasentwicklung.

Die Ausbeute an dieser Nitrosoverbindung war so gering, dass ich nur eine Stickstoffbestimmung ausführen konnte, welche auf die Formel $C_6H_7O_3N$ stimmen würde.

0.0616 g Substanz gaben bei 15° C. und 750 mm Druck 5.2 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_7NO_3$	Gefunden
C 9.9	9.7 pCt.

Eine solche Formel käme dem Anhydride der erwarteten Methylnitrosolävulinsäure zu



Es erscheint nicht unmöglich, dass dieses Anhydrid gebildet wird, doch liess die minimale Ausbeute keine nähere Untersuchung zu.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

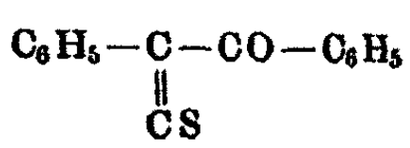
---

256. Wilhelm Wachter: Beiträge zur Kenntniss des Desaurins.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Unter dem Namen der Desaurine fasst man eine Klasse von Körpern zusammen, welche von Bergreen und Victor Meyer[1]) durch Einwirkung von Thiophosgen auf die Desoxybenzoïne erhalten worden sind und durch ihre feurig gelbe Farbe, ihre Schwerlöslichkeit in Lösungsmitteln und die Eigenschaft, von concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll violetter Farbe gelöst zu werden, sich auszeichnen.

Nach Analyse und Moleculargewichtsbestimmung kommt den Körpern die zunächst liegende, einfache Formel



nicht zu, sondern die doppelt so grosse $C_{30}H_{20}S_2O_2$.

[1]) Diese Berichte XXI, 353.

Ueber die Constitution dieser Körper ist bisher nichts bekannt geworden.

Nachdem vor Kurzem Victor Meyer [1]) und H. Wege ein Mittel gefunden haben, die Körper in grösserer Menge, als es bisher möglich war, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Desoxybenzoïn darzustellen, habe ich Versuche unternommen, zur Beurtheilung der Structur dieser noch völlig räthselhaften Substanz Einiges beizutragen.

Darstellung des Desoxybenzoïns.

Dem sehr zweckmässigen Verfahren Zinin's zur Darstellung des Desoxybenzoïns, verbessert von Oelkers und Victor Meyer [2]), haftet der Uebelstand an, dass man das Desoxybenzoïn nur in Portionen, welche nicht grösser sind als 20 g, verarbeiten kann. Diesen Fehler gelang es mir zu beseitigen durch folgende Art des Operirens:

In einen Kochkolben, der mit Rückflusskühler versehen ist, bringt man 50 g Benzoïn, die entsprechende Menge gewöhnlichen Alkohols und reichlich granulirtes Zink. Während der Erhitzung dieses Gemisches auf dem Wasserbade leitet man einen continuirlichen Strom von Salzsäuregas durch dasselbe. Die gewünschte Reduction durch das am Boden des Kolbens sich befindende Zink wird so sicherer eingeleitet, auch kann man hierbei ruhig grössere Mengen Benzoïn anwenden, ohne befürchten zu müssen, dass die Ausbeute an Desoxybenzoïn erheblich geringer ausfällt.

Das so gewonnene Desoxybenzoïn ist hinlänglich rein, um unmittelbar, d. h. ohne vorausgegangene Destillation zu Desaurin verarbeitet werden zu können.

Ausbeute aus 50 g Benzoïn ca. 40 g Desoxybenzoïn.

Darstellung des Desaurins.

Hierbei verfuhr ich im Ganzen nach der Vorschrift von Victor Meyer und H. Wege. Nur wird man, um Zeit zu ersparen, besser nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs den Rückstand nicht sofort auf das Filter bringen, sondern diesen, nachdem man ihn zuvor mit einer beträchtlichen Menge Wasser übergossen, im Kochkolben selbst einige Zeit aufweichen lassen, ihn hierauf in eine Reibschale übergiessen und die durchweichte Masse mit dem Pistill zerreiben, wonach von dem am Boden des Kolbens angesammelten Schlamme leicht der grösste Theil der darüber stehenden, noch immer stark alkalischen Flüssigkeit klar abgegossen werden kann.

Es empfiehlt sich ferner, das so gewonnene Desaurin nicht blos auf dem Filter mit Alkohol und Aether zu waschen, sondern man bringt es besser in ein Becherglas und entfernt hierin durch Digeriren mit Alkohol und Aether die ihm anhaftenden Nebenproducte.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3535.

[2]) Diese Berichte XXI, 1296.

Um Verlust durch Umkrystallisiren zu vermeiden, übergiesst man das gut trockene Präparat mit einer grösseren Menge Aether, schüttelt tüchtig um und lässt längere Zeit stehen. Wiederholt man dies mehrmals, bis der Aether kaum mehr gefärbt erscheint, so erhält man bei geringem Verlust ein Product, welches für die vorzunehmenden Versuche genügend rein ist.

Ein ganz reines Präparat gewinnt man zwar nur durch Umkrystallisiren, doch ist diese Operation für grössere Mengen wegen der ungemein geringen Löslichkeit des Körpers als nahezu unausführbar zu bezeichnen.

Nitroderivate des Desaurins.

Ich zerrieb eine abgewogene Menge Desaurin mit dem hundertfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, gab rauchende Salpetersäure tropfenweise zu, bis der violet gefärbte Brei zu einer klaren, gelbbraunen Lösung umgewandelt war, goss diese tropfenweise auf ein grösseres Eisstück unter beständigem Umrühren, brachte den so entstandenen Niederschlag sogleich aufs Filter, wusch ihn sorgfältig mit Wasser aus, bis er säurefrei befunden wurde, und trocknete ihn über Schwefelsäure. Das so erhaltene Product enthielt Stickstoff und Schwefel, war von rein gelber Farbe, gab, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, nicht mehr die charakteristische Violetfärbung, löste sich in dieser vielmehr mit gelber Farbe auf und zersetzte sich bei Bestimmung des Schmelzpunktes bei 60°.

Analysen:

I. 0.257 g Substanz gaben 0.397 g Kohlensäure und 0.08 g Wasser.

II. 0.19 g Substanz gaben 0.29 g Kohlensäure und 0.056 g Wasser.

0.211 g Substanz gaben 21.6 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm Druck feucht gemessen.

0.136 g Substanz gaben 0.088 g schwefelsaures Barium.

Diese Zahlen führen zu keiner einfachen Formel, obwohl der Stickstoff und Schwefel ziemlich genau auf ein Hexanitrodesaurin stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden	Berechnet
N	11.66	11.26 pCt.
S	8.82	8.58 »

Hiermit stimmt aber der Kohlenstoffgehalt nicht überein. Dieser würde 48.3 pCt. betragen, gefunden sind aber ca. 42 pCt. Auf die Aufstellung einer Formel muss ich verzichten; am besten würden die Resultate noch mit der Formel $C_{13}H_9SN_3O_8$ übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden	
C	42.5	42.1	41.6 pCt.
H	3	3.5	3.26 »
N	11.4	11.66	— »
S	8.7	8.82	— »

In viel glatterer Weise verläuft die Nitrirung, wenn man eine abgewogene Menge Desaurin direct in etwa dem fünffachen Gewicht rauchender Salpetersäure löst und zwar so, dass man Mengen von höchstens 0.2 g in kleinen Portionen in die Säure enthaltenden Probirgläser einträgt. Die Gläser stellt man am besten in eine Kältemischung und giesst in die so stark abgekühlte, klare Lösung sehr rasch eine entsprechende Menge bereit gehaltenes Eiswasser. Es bildet sich sofort ein feurig goldgelber, voluminöser Niederschlag, der dem Aussehen nach reiner erscheint wie das zuerst beschriebene Derivat.

Auch sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei ca. 60°; er löst sich gleich dem anderen Nitrokörper in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Andere Lösungsmittel nehmen ihn sehr schwierig, die meisten nur unter Zersetzung auf. Ein Umkrystalliren ist völlig unmöglich.

Von diesem Körper genommene Analysen ergaben bezüglich Stickstoff und Schwefelgehalt annähernde Uebereinstimmung mit dem ersteren, allein einen wesentlich kleineren Procentgehalt an Kohlenstoff (ca. 35 pCt.). Das unwahrscheinliche Resultat veranlasste eine oftmalige Wiederholung der Kohlenstoffbestimmung, welche aber stets zu gleichen Resultaten führte. Die Ergebnisse der Analysen stimmen annähernd auf die Formel $C_{11}H_3SN_3O_{10}$,

I. 0.1619 g Substanz gaben 0.2048 g Kohlensäure und 0.0494 g Wasser.

II. 0.1352 g Substanz gaben 0.1382 g Kohlensäure und 0.41 g Wasser.

0.232 g Substanz gaben nach dem Verbrennen bei 12° und 768 mm Druck 24 ccm Stickstoff, feucht gemessen.

0.154 g Substanz gaben 0.092 g schwefelsaures Barium.

	Berechnet	Gefunden	
C	35.80	34.4	35.8 pCt.
H	0.80	3.37	3.37 »
N	11.41	12.41	— »
S	8.67	8.18	— »

doch lässt sich bei den Eigenschaften der Substanz keineswegs behaupten, dass erstere die Zusammensetzung dieser richtig wiedergebe.

Die Ausbeute bei Herstellung dieser Nitrokörper übersteigt, trotz Eintritt der Nitrogruppen, kaum 70 pCt., was dadurch erklärt wird, dass sich beim Nitriren des Desaurins gleichzeitig ein in Wasser lösliches Product bildet, das mit Aether aufgenommen, aus heissem Wasser und zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, sich als *m*-Mononitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 142° erwies. Zum weiteren Nachweis dieser Säure wurde ihr Silbersalz und der Aethylester dargestellt.

0.193 g Substanz gaben nach dem Glühen 0.076 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(NO_2)COOAg$
Ag	39.40	39.41 pCt.

Der Aethylester besass die bekannten Eigenschaften des Metanitrobenzoats und schmolz bei 39—40°.

Spaltung des Desaurins durch Anilin.

Desaurin, mit dem zehnfachen Gewicht Anilin unter Rückfluss etwa einen Tag lang erhitzt, liefert als Spaltungsproducte Desoxybenzoïn und Triphenylguanidin, deren Bildung nach folgender Gleichung in normaler Weise verläuft:

$$C_6H_5-CO-\underset{\underset{CS}{\|}}{C}=C_6H_5 + \begin{matrix}HHN.C_6H_5\\HHN.C_6H_5\\HHN.C_6H_5\end{matrix} = H_2S + C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_5 + C\begin{matrix}=N.C_6H_5\\-HN.C_6H_5\\-HN.C_6H_5\end{matrix}$$

Bei dieser Formel ist der Einfachheit halber die halbirte (einfache) Formel des Desaurins gewählt, anstatt der wahren doppelten, wie sie sich nach der Moleculargewichtsbestimmung von Beckmann ergeben hat.

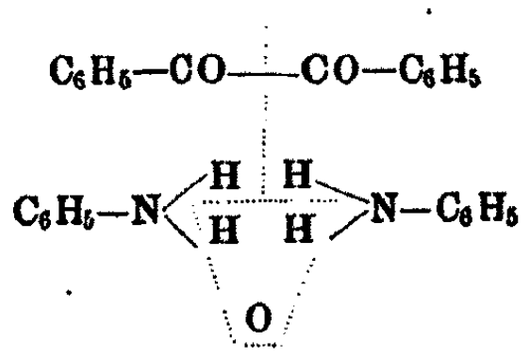
Das Reactionsgemisch wird in verdünnte Salzsäure gegossen und mit Aether ausgezogen. Dieser Auszug giebt nach dem Verdunsten des Aethers das Desoxybenzoïn, welches aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt wird. Durch Zusatz von Natronlauge wird darnach das Anilin aus der salzsauren Lösung frei gemacht, nebst dem darin enthaltenen Triphenylguanidin.

Letzteres wird durch Fractioniren von dem Anilin getrennt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ebenfalls rein gewonnen.

Dies ist der Verlauf der Reaction bei glatter Durchführung des Versuchs.

Bei weiterem Erhitzen und Stehenlassen an der Luft treten jedoch noch andere Umsetzungen auf, bei welchen, ausser Triphenylguanidin und Desoxybenzoïn, Benzanilid und Benzil nachgewiesen wurden.

Dies erklärt sich wohl durch die Annahme, dass das aus dem Desaurin einmal regenerirte Desoxybenzoïn durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff zuerst in Benzil umgewandelt wird und dieses dann unter Aufnahme von zwei Anilinresten und einem Atom Sauerstoff durch Wasseraustritt in Benzanilid übergeht.



Das Triphenylguanidin wurde als solches durch seinen Schmelzpunkt (127°), nachdem es umkrystallisirt worden, und durch Bildung seines Platindoppelsalzes festgestellt.

0.1135 g Substanz gaben nach dem Glühen 0.0228 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für $2C{<}^{=N.C_6H_5}_{HN.C_6H_5}.HCl + PtCl_4$
Pt	20.08	19.80 pCt.

Das erhaltene Desoxybenzoïn war, ausser durch den Schmelzpunkt, am schnellsten dadurch sicher zu erkennen, dass ich es in der oben beschriebenen Weise durch Schwefelkohlenstoff und Kalilauge in Desaurin zurückverwandelte.

Benzanilid mit seinem Schmelzpunkte von 162°, wurde durch Spaltung mit alkoholischem Kali in Anilin und Benzoësäure nachgewiesen, und Benzil (bei 90° schmelzend) durch die bekannte Benzilreaction-Violetfärbung durch alkoholisches Kali.

Dass sich unter diesen Umständen Benzil zu bilden vermag, wurde ausserdem durch einen directen Versuch gezeigt, indem ich nicht Desaurin, sondern Desoxybenzoïn mit einem Ueberschuss von Anilin kochte und durch die heisse Lösung einen kräftigen Luftstrom saugte.

Bemerkenswerth ist, dass bei diesem Versuch das zweite Reactionsstadium, die Bildung von Benzanilid gar nicht erreicht, sondern alles angewandte Desoxybenzoïn in Benzil umgewandelt wurde.

Durch weitere Mittel auf Desaurin einzuwirken, gelang mir in der Folge nicht mehr. Ich versuchte mit Rücksicht auf den Ketoncharakter desselben durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin eine Umbildung zu erzielen, den Schwefel des Desaurins durch Sauerstoff zu verdrängen, indem ich Quecksilberoxyd anwandte, Reduction mittels Zinkstaub und Essigsäure, Chlorirung durch Phosphorpentachlorid in einer Lösung von Phosphoroxychlorid; alles blieb jedoch erfolglos, da der Körper in den meisten Fällen jedem Einfluss des Mittels widerstand oder gänzlich zerstört wurde.

Diese Untersuchung unternahm ich, nachdem Herr B. Goldberg im hiesigen Laboratorium eine Arbeit über Desaurin begonnen, welche er aber wegen seiner Abreise von Heidelberg unvollendet abbrechen musste. Ich theile die von ihm erlangten Resultate noch kurz mit.

Desaurin mit Jodwasserstoff erhitzt, verwandelt sich in Stilben. — Dasselbe Product wird beim Erhitzen des Desaurins mit trockenem Zinkstaub erhalten.

Beim Schmelzen mit Kali geht das Desaurin in Benzoësäure über.

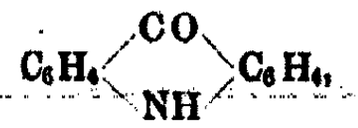
Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

257. C. Graebe und K. Lagodzinski: Ueber Phenylanthranilsäure und Acridon.

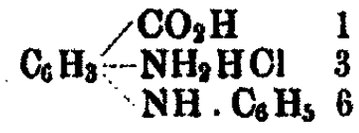
(Eingegangen am 12. Mai.)

Caro und der Eine[1]) von uns hatten bei der Oxydation des Acridins mit Chromsäure und Eisessig einen in Alkalien und Säuren unlöslichen Körper erhalten, dessen Reindarstellung und genauere Charakterisirung aber Schwierigkeit bot. Es war deshalb nicht möglich bestimmt zu entscheiden, ob sich, wie dieselben vermutheten, ein ketonartiger Körper gebildet hatte, der ein Atom Sauerstoff mehr enthielt wie Acridin.

Wir haben uns daher jetzt die Aufgabe gestellt die Verbindung,



synthetisch darzustellen, indem wir von der Ansicht ausgingen, dass sie sich aus Phenylanthranilsäure ebenso bilden würde, wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure und Xanthon aus Phenylsalicylsäure. Die Hauptschwierigkeit war die Gewinnung der Phenylanthranilsäure. Schon Claus und Nicolaysen[2]) hatten vergeblich gesucht letztere aus Anthranilsäure und salzsaurem Anilin zu erhalten; auch unsere Versuche fielen nicht günstiger aus. Wir hatten darauf versucht, sie durch Oxydation von *o*-Tolylanilin oder dessen Acetylderivat darzustellen; doch waren die Resultate gleichfalls negativ. In Folge hiervon benutzten wir die von Schöpff[3]) aus Nitroorthobrombenzoësäure und Anilin erhaltene Nitrodiphenylamincarbonsäure als Ausgangsmaterial und haben wir mit Hülfe derselben grössere Mengen der Phenylanthranilsäure dargestellt. Durch Reduction dieser Nitrodiphenylamincarbonsäure mit Zinn und Salzsäure erhielten wir die salzsaure Amidophenylanthranilsäure[4])



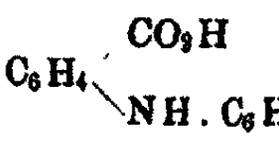
Sie bestand aus etwas gelblich gefärbten Nadeln, welche wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und kaum in Salzsäure löslich sind.

Die Eliminirung der Amidogruppe hat uns anfangs Schwierigkeit gemacht. Sowohl beim Azotiren in alkoholischer Lösung, sowie

[1]) Diese Berichte XIII, 103.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2706.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3441.
[4]) Nach den Beschlüssen des Chemikercongresses wäre die Stellung der drei ins Benzol eingetretenen Gruppen durch die Ziffern 1, 3, 6 zu bezeichnen.

in Schwefelsäure und darauf folgendes Erwärmen mit Alkohol wurden sehr schlechte Ausbeuten erhalten. Auch die Methode von Friedländer, Behandeln der Diazoverbindung in alkalischer Lösung mit Zinnchlorür gab keine besseren Resultate. Dagegen erhielten wir verhältnissmässig gute Ausbeuten durch Einwirkung von Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung auf die diazotirte Amidophenylanthranilsäure. Schon in der Kälte tritt starke Stickstoffentwicklung ein und beginnt die Ausscheidung der Phenylanthranilsäure, welche man durch Zusatz von Wasser vollständig ausfällt.

Die so dargestellte Phenylanthranilsäure,



besitzt eine grünlich-gelbe Farbe, vollkommen rein ist sie farblos, doch färbt sie sich leicht, wie dies auch beim Diphenylamin der Fall ist. Sie ist in heissem Alkohol reichlich, weniger in kaltem Alkohol und kaum in Wasser löslich.

In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst sie sich leicht. Mit concentrirter Salzsäure bildet sie eine Verbindung, die aber durch Wasser wieder zersetzt wird. Sie liefert wie das Diphenylamin charakteristische Farbenreactionen. Löst man eine kleine Menge in concentrirter Salzsäure und fügt Salpetersäure hinzu, so entsteht eine intensive, violet gefärbte Lösung, während Diphenylamin bekanntlich unter denselben Bedingungen eine blaue liefert. Die Phenylanthranilsäure schmilzt bei 181° (cor.) und bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Diphenylamin und Kohlensäure.

Man erhält ein Nitrosoderivat, wenn man entsprechend der Darstellung von Nitrosodiphenylamin die Phenylanthranilsäure mit salpetriger Säure behandelt.

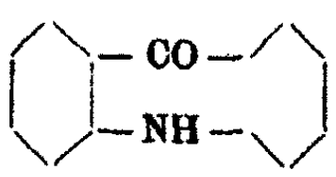
Claus und Nicolaysen hatten bei der Oxydation des Jodmethylphenylacridins eine Säure aufgefunden, von der sie annahmen, dass sie Phenylanthranilsäure sei. Dieselbe schmilzt aber bei 222° und liefert weder die charakteristische Reaction mit Salpetersäure, noch wird sie durch Schwefelsäure in Acridon verwandelt, wie wir an einer kleinen Probe constatiren konnten, die Herr Professor Claus so freundlich war, uns zum Vergleich zu übersenden. Nach einer brieflichen Mittheilung hat derselbe das Studium der von ihm und Nicolaysen erhaltenen Säure wieder aufgenommen.

Acridon, $C_{13}H_9ON$.

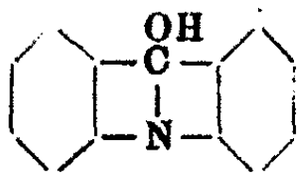
Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich die Phenylanthranilsäure in einen Körper, der ein Molekül Wasser weniger enthält. Wir haben für 1 g Säure 7 — 10 ccm Schwefelsäure genommen und 1—2 Stunden auf 100° erwärmt. Darauf wurde

die Lösung in Wasser gegossen und der ausgeschiedene gelbe Körper zum Entfernen von etwas unveränderter Phenylanthranilsäure kalt mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei das Kondensationsproduct zurückbleibt. Dasselbe wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Wir wählen für dasselbe die Bezeichnung Acridon, da der kürzlich hier in Genf abgehaltene Kongress für chemische Nomenclatur die Entscheidung über die Benennung ungesättigter Ringe noch verschoben hat. Auch bietet die Wahl eines theoretischen Namens augenblicklich noch Schwierigkeit, weil die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass der aus Phenylanthranilsäure erhaltene Körper nicht der Formel I sondern der Formel II entsprechend zusammengesetzt sei. Freilich wäre dann wegen des Alkoholcharakters der Name Acridol statt Acridon zu wählen.



I



II

Wir werden die Frage, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, zu entscheiden suchen und benutzen vorläufig den Namen Acridon.

Das Acridon krystallisirt in gelben, dicken Nadeln. Durch Sublimation erhält man es gleichfalls in gelben Nadeln. Es schmilzt bei einer höher wie 350° liegenden Temperatur und verflüchtigt sich unzersetzt bei stärkerem Erhitzen. In heissem Alkohol und siedendem Eisessig ist es ziemlich reichlich löslich. Die Farbe der Lösungen ist gelb und besitzen dieselben eine überaus intensive blaue Fluorescenz. Uebergiesst man eine Spur Acridon mit Alkohol, so tritt sofort diese blaue Fluorescenz auf. Beim Erwärmen löst es sich in concentrirter Salzsäure und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln wieder aus. Diese Lösung wird auf Salpetersäurezusatz stärker gelb gefärbt, liefert aber nicht mehr die charakteristische Reaction der Phenylanthranilsäure. Wässerige Alkalien lösten das Acridon nicht. Dagegen löst es sich leicht in alkoholischem Kali, wird aber durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Beim Glühen mit Zinkstaub verwandelt es sich quantitativ in Acridin. Dass hier die Reaction so glatt verläuft, rührt jedenfalls daher, dass bei der Reduction nur Sauerstoff entzogen und kein Wasserstoff addirt wird.

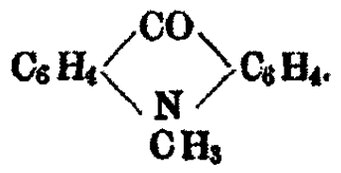
Diese neue Synthese des Acridins wird es ermöglichen, sowohl die verschiedenen im Benzol methylirten Acridine, sowie die Naphtobenzoacridine darzustellen, indem bei der Einwirkung der Bromnitro-

benzoësäure auf Anilin letzteres durch dessen Homologen oder durch die Naphtylamine ersetzt wird. Versuche, diese Acridine zu erhalten, sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Wir wollen nicht verfehlen darauf hinzuweisen, dass F. Jourdan[1]) schon ein Derivat des Acridons, das Diamidoacridon, direct durch Reduction der Chlordinitrophenylanthranilsäure erhalten hat.

Für den Augenblick ist es uns unmöglich zu entscheiden, ob das von Graebe und Caro beschriebene ketonartige Oxydationsproduct des Acridins mit unserem Acridon identisch ist. Die geringen Proben, welche von den früheren Versuchen noch vorhanden sind, besitzen in Lösung nicht die intensive blaue Fluorescenz. Wir werden deshalb das Studium der Oxydation des Acridins gleichfalls wieder aufnehmen.

Erst nachdem wir unsere Mittheilung über Acridon abgeschickt hatten, ersahen wir, dass vor kurzer Zeit von H. Decker[2]) durch Oxydation von Acridinjodmethylat eine Verbindung erhalten wurde, die er als Methylacridon bezeichnet,



Decker hat daher schon etwas früher wie wir den Namen Acridon benutzt, den wir dann unabhängig von ihm, gleichfalls für dieselbe ringförmige Verbindung wählten. Inzwischen haben wir in das synthetische Acridon Aethyl und Methyl in derselben Weise eingeführt, wie beim Methyliren des Carbazols d. h. durch Einwirkung der Alkyljodide auf die Kaliumverbindung. Das so aus Acridon erhaltene Methylacridon ist nun mit dem von Decker beschriebenen identisch und spricht dies dafür, dass für das Acridon die Ketonformel anzuwenden ist.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

---

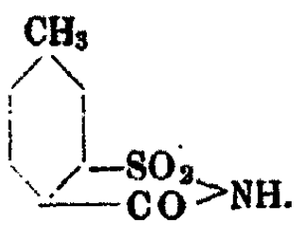
[1]) Diese Berichte XVIII, 1450.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 45, 194; diese Berichte XXV, Ref. 422.

258. Oscar Weber: Ueber Sulfotoluylsäureimid (Methylsaccharin).

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vor drei Jahren wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ein Patent[1]) auf Darstellung eines Homologen des Sulfobenzoësäureimids (Saccharin von Fahlberg) genommen, welches wie letzteres sich durch einen intensiv süssen Geschmack auszeichnet. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Graebe habe ich die Untersuchung desselben unternommen. Ich hatte verschiedene Proben dieses Körpers zu meiner Verfügung, von denen die erste ein Gemenge des Imids und der entsprechenden Sulfamintoluylsäure enthielt, die anderen, wie aus der Analyse und den Eigenschaften hervorging, nur aus reinem Sulfotoluylsäureimid bestanden. Die patentirte Darstellung beruht auf der Umwandlung der Paratoluidinmetasulfonsäure in Cyantoluolsulfonsäure $C_6H_3 . CH_3 . CN . SO_3H$, welches zuerst in das Chlorid, dann in das Amid, $C_6H_3 . CH_3 . CN . SO_2NH_2$, und schliesslich in Sulfamintoluylsäure, $C_6H_3 . CH_3 . CO_2H . SO_2NH_2$ übergeführt wird. Letztere liefert beim Erhitzen das Imid, welchem also folgende aufgelöste Formel zukommt:



Das Methylsaccharin ist in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher in heissem Wasser löslich; in Alkalien, Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig löst es sich leicht. Sein Schmelzpunkt liegt, wie im Patent angegeben, bei 246°. Es sublimirt gut. Folgende Analyse bestätigt die Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden
C	48.73	48.94 pCt.
H	3.55	3.93 »

[1]) Verfahren zur Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids (Methylsaccharin) D. R.-P. No. 48588; diese Berichte XXII, 3, 719. Nach einer freundlichen Mittheilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist das Methylsaccharin von Hrn. Prof. H. Kreis entdeckt worden und zwar in seiner damaligen Stellung als Chemiker der genannten Fabrik.

In obiger Arbeit wurde der Name Sulfotoluylsäureimid gewählt und unterlasse ich es, einen officiellen Namen, entsprechend den Beschlüssen des Chemikercongresses hinzuzufügen, da über die Nomenclatur der ungesättigten Ringe noch nicht bestimmt entschieden wurde. Die Stellung der drei Gruppen im Methylsaccharin sowie in der Sulfamintoluylsäure wäre den Beschlüssen nach als 1, 4, 3 zu bezeichnen. C. Graebe.

Wie das Benzoësäuresulfinid liefert sein Homologes durch Ersatz des Imidwasserstoffes Salze und Aether.

Silbersalz. $C_6H_3(CH_3)<^{CO}_{SO_2}>NAg$ wurde durch Auflösen des Methylsaccharins in Ammoniak, Verdampfen des überschüssigen Alkalis und Fällen mit Silbernitrat erhalten. Das Silbersalz fällt weiss aus.

	Berechnet	Gefunden
Ag	35.52	35.22 pCt.

Aethyläther, $C_6H_3(CH_3)<^{CO}_{SO_2}>NC_2H_5$, wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt, und zwar am besten bei 120 bis 130°. Von dem unveränderten Imid kann man ihn durch Behandeln mit einer Natriumbicarbonatlösung trennen, welche den Aether nicht löst. Aus Alkohol lässt er sich gut krystallisiren. Er ist in Alkohol, Benzol und Chloroform gut, kaum in Wasser und Aether löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 106°.

	Berechnet	Gefunden
C	53.43	53.45 pCt.
H	4.88	5.14 »

Methyläther, $C_6H_3(CH_3)<^{CO}_{SO_2}>NCH_3$, gleicht vollkommen dem Aethyläther, schmilzt aber bei 153°.

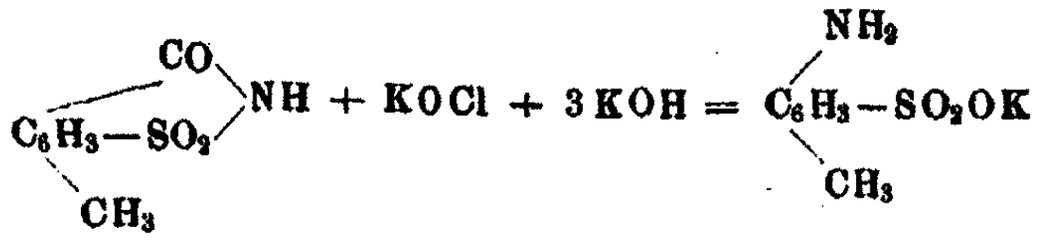
	Berechnet	Gefunden
C	51.18	51.03 pCt.
H	4.26	4.47 »

Rückbildung von *p*-Toluidinmetasulfonsäure aus Methylsaccharin.

Nach Hoogewerff und van Dorp[1]) liefert Phtalimid mit sehr guter Ausbeute Anthranilsäure. Es war nun zu erwarten, dass durch eine ähnliche Behandlung des Methylsaccharins ebenfalls die Carboxylgruppe durch Amid ersetzt würde.

Ein Gewichtstheil fein vertheiltes Methylsaccharin wird in drei Gewichtstheilen Wasser gelöst. Zur vollständigen Lösung musste einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt werden. Man lässt erkalten und giebt dann unter beständigem Rühren 10 Gewichtstheile einer auf 7 pCt. KOCl-Gehalt eingestellten Kaliumhypochloridlösung zu, und erwärmt zum Schlusse die Mischung noch einige Minuten auf dem Wasserbad auf 80°, bei welcher Temperatur die Umsetzung rasch erfolgt. Während der Reaction wird die Lösung, die zuerst rothgelb ist, farblos und zuletzt schwach grünlich, gleichzeitig ist eine Gasentwicklung bemerkbar.

[1]) Diese Berichte XXIV, 966.



$$+ K_2CO_3 + KCl + H_2O.$$

Man kühlt nun von neuem ab und versetzt mit Eisessig. Es schied sich ein weisser flockiger Niederschlag aus, löslich in Alkalien, Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem, besser löslich in heissem Wasser. Die erhaltene Säure wurde aus siedendem Wasser krystallisirt. Es wurden lange, gelblich gefärbte Nadeln erhalten, welche ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten und sich als *p*-Toluidinmetasulfonsäure erwiesen.

	Berechnet	Gefunden
S	17.11	17.70

Ich habe das gewöhnliche Saccharin der gleichen Behandlung unterworfen, doch sind hier die Reactionen nicht so einfach, da das käufliche Saccharin kein einheitliches Product ist. Es wurden 4 Körper isolirt: *o*-Anilinsulfonsäure, *p*-Sulfaminbenzoësäure, *p*-Chlorbenzoësäure und die *p*-Sulfobenzoësäure.

Sulfamintoluylsäure, $C_6H_3(CH_3)<^{COOH}_{SO_2NH_2}$

Die Säure wird durch Behandeln des Methylsaccharins mit siedendem Wasser erhalten. Beim Erkalten scheidet sie sich in langen, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Eisessig, schwer löslich in Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°.

	Berechnet	Gefunden	
C	44.65	44.88	44.48 pCt.
H	4.18	4.19	4.13 »
N	6.51	6.88	6.86 »

Die Säure geht durch längeres Erhitzen auf 200—220° in das Anhydrid über, ebenso durch Sublimation unter theilweiser Zersetzung. 10 g der Säure während 3—4 Stunden auf 210—220° erhitzt, lieferten 9.17 g Anhydrid. Die Theorie verlangt 9.16 g.

Silbersalz, $C_6H_3(CH_3)<^{COOAg}_{SO_2NH_2}$, krystallisirt in Rosetten aus Alkohol und heissem Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Ag	33.5	33.8 pCt.

Bariumsalz, $(C_6H_3 . CH_3 . SO_2NH_2CO_2)_2Ba + 2H_2O$. Farblose Rosetten aus Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.98	5.87 pCt.
Ba	24.25	24.58 »

Aethyläther, $C_6H_3(CH_3)<^{COOC_2H_5}_{SO_2NH_2}$, wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl durch Erhitzen auf 120°, oder durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Säure erhalten. Der Aether krystallisirt in hübschen Nadeln aus Alkohol. Löslich in Benzol, Chloroform, sehr schwer löslich in Aether und Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 95°.

	Berechnet	Gefunden
C	49.95	49.37 pCt.
H	5.10	5.37 »

Methyläther, $C_6H_3(CH_3) \cdot {}^{COOCH_3}_{SO_2NH_2}$ gleicht vollkommen dem Aethyläther, schmilzt aber bei 145°.

	Berechnet	Gefunden
C	47.16	46.98 pCt.
H	4.80	4.91 »

Oxydation der Säure.

Die Oxydation der Sulfamintoluylsäure liefert Sulfoterephtalsäure oder Terephtalsäuresulfinid.

Die erste Säure habe ich in Form ihres Monokaliumsalzes mit 1 Mol. H_2O erhalten.

$C_6H_3-SO_2OK + 1\,H_2O$ (übereinstimmend mit Hall und Remsen.[1])

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.81	5.80 pCt.
K	13.73	13.82 »

Das Terephtalsäuresulfinid $C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>NH$ wurde erhalten durch Oxydation in alkalischer Lösung. Den Schmelzpunkt habe ich bei 284° gefunden, während Noyes und Walker[2]) denselben bei 297 bis 299° angeben.

	Berechnet	Gefunden
C	42.29	42.11 pCt.
H	2.20	2.63 »

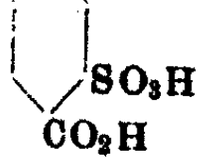
[1]) Diese Berichte XII, 1434.

[2]) Diese Berichte XX, 3, 504.

Die Zusammensetzung wurde noch durch die Analyse des Silbersalzes $C_6H_3-SO_2>N\,Ag$ (CO, COO Ag) bestätigt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	48.78	48.94 pCt.

1, 4, 3-Sulfotoluylsäure.



Diese Säure ist zuerst von Fittica[1]) aus Thiothymol durch Behandeln mit Salpetersäure dargestellt worden. Ich erhielt sie aus seinem Ammoniumsalze, dessen Gewinnung weiter unten beschrieben ist, durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure in schönen Krystallen aus, die durch Glaswolle abgesaugt und mit conc. Salzsäure gewaschen werden. Der Schmelzpunkt wurde bei 181—182° gefunden anstatt bei 190°. Die Säure enthält 3 Mol. Krystallwasser, dessen Bestimmung ziemlich schwierig ist, da sich die Säure dabei leicht zersetzt. Beim Erwärmen löst sich die Säure in ihrem eigenen Krystallwasser; sie ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aether. Die reine Säure giebt keine Schwarzfärbung mit Alkalien.

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.12 pCt.
H	3.70	3.94 »

Das Ammoniumsalz, $C_6H_3(CH_3)<^{COOH}_{SO_3NH_4}$, wird erhalten, indem man das Methylsaccharin zweimal mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trokene verdampft. Der Rückstand hat dann seinen süssen Geschmack verloren, er ist reines Ammonsalz. Löslich in heissem Wasser, concentrirter Schwefelsäure, Ammoniak, schwer löslich in Alkohol, Benzol und kaltem Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	41.20	41.05 pCt.
H	4.72	4.94 »

Silbersalz, $C_6H(CO_2Ag)(CH_3)-SO_3Ag$, fällt aus concentrirter wässeriger Lösung weiss aus, röthet sich aber nach kurzer Zeit.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 172, 329.

	Berechnet	Gefunden
Ag	50.23	50.55 pCt.

Sulfotoluylsäureanhydrid, $C_6H_3(CH_3)<^{CO}_{SO_2}>O$.

Das Anhydrid wird erhalten, indem man Acetylchlorid auf die Säure wirken lässt. Man erhält es in grossen Krystalltafeln, die in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind, sich aber nach und nach durch Aufnahme von Wasser trüben und dann löslich werden. Mit heissem Wasser erfolgt die Lösung sofort. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Aether. An der Luft verändern sich die Tafeln des Anhydrids in einiger Zeit in die Nadeln der Säure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 97°.

	Berechnet	Gefunden
C	48.48	48.61 pCt.
H	3.03	3.23 »

1, 4, 3 - Toluylamidsulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)(CO.NH_2)(SO_3H)$.

Die Säure habe ich erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung des Silbersalzes. Die Säure krystallisirt aus dem Filtrat des Schwefelsilbers in grossen prismatischen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser. Diese Säure ist isomer mit der Sulfamintoluylsäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186°. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.72	7.68 pCt.
C	44.65	44.42 »
H	4.18	4.30 »

Ammoniumsalz, $C_6H_3(CH_3)^{CONH_2}_{SO_3NH_4}$. Das Sulfotoluylsäureanhydrid wird in wasserfreiem Benzol aufgelöst, und in die heisse Lösung gut getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Das Ammonsalz scheidet sich bald als weisser Niederschlag aus. Löslich in heissem Alkohol und Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

	Berechnet	Gefunden
C	41.38	41.33 pCt.
H	5.17	5.25 »

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° wird das Salz in das Ammonsalz der Sulfotoluylsäure und Ammonchlorid verwandelt.

Silbersalz, $C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}CONH_2\\SO_3Ag\end{matrix}$ krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in glänzenden Schuppen mit 1 Mol. Krystallwasser. Löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.27	5.30 pCt.
Ag	33.54	33.31 »

1, 4, 3-Oxytoluylsäure. $C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\\OH\end{matrix}$.

Diese Säure, auch β-Cresotinsäure oder Homosalicylsäure genannt, wurde schon von Engelhardt und Latschinoff beim Behandeln von *m*-Cresol mit Kohlensäure und Natrium erhalten.

Es war nun zu erwarten, dass sie durch eine Kalischmelze der Sulfotoluylsäure glatt und in guter Ausbeute erhalten werde. Es war dies auch der Fall. Die Sulfotoluylsäure wurde mit der dreifachen Menge Kali bei 200—300° geschmolzen. Die Schmelze in Wasser gelöst und die Säure aus der Lösung mit Salzsäure gefällt. Sie fiel sofort in dichten, weissen Flocken aus, die ohne weiteres Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt gaben. Die Säure beginnt schon auf dem Wasserbad zu sublimiren.

	Berechnet	Gefunden
C	63.15	63.13 pCt.
H	5.26	5.32 »

Phenyläther (Homosalol), $C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}OH\\CO_2C_6H_5\end{matrix}$

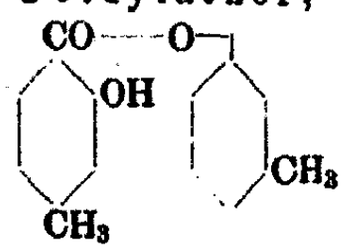
Ein Molekül obiger Oxytoluylsäure wurde mit 1 Molekül Phenol bei 135° zusammengeschmolzen, und dann in kleinen Portionen etwas über 1/3 Molekül Phosphoroxychlorid dazugegeben. Sobald die Salzsäureentwicklung im Gange war, liess man das Gemisch auf 125 bis 120° erkalten. Durch mehrere Versuche fand ich, dass es vortheilhafter sei, die Temperatur nie über 120° zu steigern, weil die Ausbeute besser und der erhaltene Aether reiner war. Gegen Ende des Processes setzt sich am Boden des Gefässes eine zähe Schicht von Phosphorsäure fest, von welcher das Methylsalol in viel Wasser abgegossen wird. Es schied sich zuerst als schwach braun gefärbtes Oel aus, welches beim Reiben mit dem Glasstab rasch zu einer festen Masse erstarrte. Dieselbe wurde mit verdünnter Sodalösung zusammengerieben, um die unveränderte Oxytoluylsäure zu lösen. Hierauf wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten färbt sich die alkoholische Lösung milchig. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das Methylsalol in hübschen, weissen Nadeln aus. Löslich in Aether, Chloroform, Ben-

zol, Eisessig, heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Das Homosalol zeigt auch die Erscheinung des Ueberschmelzens. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid schwach violet gefärbt, doch verschwindet die Farbe bald. Der Schmelzpunkt liegt bei 49°.

	Berechnet	Gefunden
C	73.68	73.42 pCt.
H	5.26	5.28 »

Kochende Natronlauge verseift den Aether, während beim Zusammenreiben mit kalter, concentr. Natronlauge ein dicker Brei von Natriumoxytoluylsäurephenylester entsteht, $C_6H_3CH_3<^{ONa}_{CO_2C_6H_5}$. Löslich in Alkohol und Wasser. Die kalte unveränderte Lösung scheidet auf Säurezusatz unveränderten Aether ab.

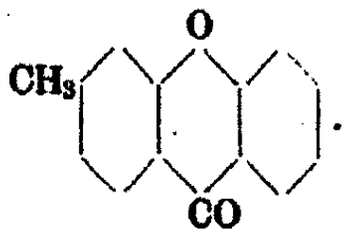
Toluyläther,



Gräbe und Eichengrün[1]) haben im hiesigen Laboratorium gefunden, dass Salicylsäure, auf etwa 210° erhitzt, sich in Salol verwandelt. Ich wiederholte den gleichen Versuch mit der Homosalicylsäure. 2 g der Säure wurden 3 Stunden in einem Probirgläschen im Schwefelsäurebade auf 200—205° erhitzt. Bei 176° schmilzt die Masse und fängt an zu sublimiren. Bald jedoch hört die Sublimation auf und aus der Masse entweichen Gasbläschen. Beim Abkühlen bleibt die Masse flüssig; sie wird nun mit Ammoncarbonat versetzt, um etwa unveränderte Säure wegzunehmen. Als die mit Ammoncarbonat ausgesogene Lösung mit Salzsäure versetzt wurde, schieden sich weissliche Flocken aus, die aber nicht aus Oxytoluylsäure bestanden. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht. Die mit Ammoncarbonat behandelte Masse wurde dann mit Chloroform versetzt, um den gebildeten Toluylester auszuziehen. Die Chloroformlösung wurde zum Verdunsten gebracht, es blieb dann eine dunkelbraune, schwerflüssige Masse zurück mit phenolähnlichem Geruch. Durch Abkühlung auf —20° nahm sie eine krystallinische Form an, die sich aber bei Temperaturerhöhung sofort wieder verlor. Durch Behandlung mit kochender Kalilauge wurde der Körper verseift, und zwar in Cresol, nachgewiesen durch den Geruch, und in Oxytoluylsäure, die aus der Lösung mit Salzsäure gefällt und durch den Schmelzpunkt fixirt wurde. Löslichkeitsverhältnisse und sonstige Eigenschaften sind analog dem Phenyläther.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 269, 323.

Methylxanthon-3,

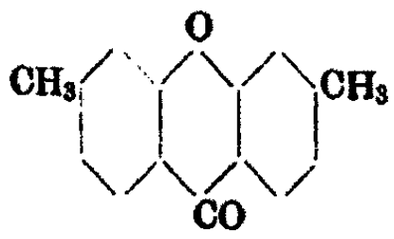


Das Methylxanthon habe ich aus dem Phenyläther durch Erhitzen entsprechend dem Xanthon nach der Methode Seifert dargestellt, indem ich genau die Angabe von Graebe benutzte.

Man erhält das Methylxanthon als einen weissen oder schwach gelb gefärbten Körper, der zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper ist löslich in Benzol, Chloroform, Aether, unlöslich Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 176°. Das einzige bekannte Isomere, das Methylxanthon-2, ist flüssig.

	Berechnet	Gefunden
C	79.61	79.50 pCt.
H	4.76	5.24 »

Dimethylxanthon-3-6,



Das Dimethylxanthon wurde erhalten nach der Methode Perkin und Goldschmidt, d. h. durch Erhitzen der Oxytoluylsäure mit Essigsäureanhydrid. Das erhaltene Product war noch sehr unrein, zum Theil fest, zum Theil flüssig, und hatte einen widerwärtigen Geruch. Der Körper wurde durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gereinigt. Diese Operation wurde wiederholt, bis der Körper in weissen Flocken ausfiel. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 166°.

	Berechnet	Gefunden
C	80.35	80.50 pCt.
H	535	5.78 »

Genf, Universitäts-Laboratorium.

259. A. Bernthsen: Zur Kenntniss der Ammoniumbasen des Phenylacridins.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im Märzheft des Journals für praktische Chemie, Bd. 45, S. 195 ff., giebt H. Decker an, dass das von mir[1]) durch Einwirkung von Alkalien auf Phenylacridinjodmethylat, $C_{19}H_{13}N \cdot CH_3J$, dargestellte Product zwar, meiner Auffassung entsprechend, die quaternäre Base, $C_{19}H_{13}N, CH_3 \cdot OH$, Methylphenylacridiniumhydroxyd, vorstelle, dass jedoch das von mir analysirte aus Alkohol krystallisirte Präparat, Schmp. 108°, als ein dieser Base entsprechendes Alkoholat, $C_{19}H_{13}N(CH_3) \cdot OC_2H_5$, zu betrachten sei. Es werde demnach bei der Krystallisation aus Alkohol eine chemische Veränderung des Ammoniumhydroxyds bewirkt, welche nicht eintrete, wenn man Benzol als Lösungsmittel anwende, das Hydroxyd schmelze alsdann bei 140° C.

Ich habe auf Grund dieser Angaben die von der früheren Untersuchung her aufbewahrten sowie einige neu dargestellte Präparate einer erneuten Prüfung unterworfen, welche das beschriebene interessante Verhalten des genannten Methylphenylacridiniumhydroxyds gegen Alkohol bestätigt hat.

Die aus Benzol krystallisirte Base, grosse helle harte Krystalle, für welche ich den Schmelzpunkt 139 bis 140° gefunden habe, entspricht der Formel:

$$C_{19}H_{13}N, CH_3OH.$$

	Berechnet	Gefunden
C	83.68	83.67 pCt.
H	5.92	5.84 »
N	4.8	5.05 »

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle hingegen lieferten bei der Analyse Zahlen, welche der von H. Decker aufgestellten Formel $C_{19}H_{13}N(CH_3) \cdot OC_2H_5$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden	Frühere Analysen, Mittel
C	83.79	83.80	83.78 pCt.
H	6.67	6.79	6.58 »
N	4.44	4.51	5.78 »

Hiermit stimmen auch, wie H. Decker selbst bemerkt, die früheren Analysenresultate in Bezug auf Wasserstoff entschieden besser als mit der Hydroxydformel überein, und die frühere, etwas zu hohe Stickstoffzahl erklärt sich zur Genüge durch die nur 0.13 g betragende Menge zur Stickstoffbestimmung verwendeter Substanz. Der Kohlenstoffgehalt beider Substanzen ist ersichtlich nahezu derselbe.

---

[1]) A. Bernthsen und F. Bender, diese Berichte XVI, 1812; vgl. auch XIX, 427; A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 224, 20 ff. etc.

Der Schmelzpunkt der aus Alkohol erhaltenen Krystalle, den ich früher zu 108° angegeben habe, hat sich bei mehrmaligem Umkrystallisiren bis auf 111° erhöht.

Für die von mir früher vertretene Auffassung der vorliegenden aus Phenylacridinjodmethylat und Alkalien dargestellten Verbindung als einer quaternären Ammoniumbase liefert die interessante Arbeit H. Decker's eine weitere willkommene Bestätigung.

Ludwigshafen a. Rh., 23. Mai 1892.

260. A. Michaelis und F. Rothe: Ueber die den Nitroverbindungen entsprechenden Phosphorderivate.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(*Eingegangen am 27. Mai.*)

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns die den aromatischen Aminen, sowie den Azoverbindungen entsprechenden Phosphorderivate beschrieben. Es fehlten noch in der Phosphorreihe die den Nitroverbindungen entsprechenden Derivate. Es ist uns gelungen auch diese von den Phosphinsäuren ausgehend, als deren Anhydride sie erscheinen, in einfacher Weise zu erhalten. Im Nachfolgenden werden wir dieselben als Phosphinoverbindungen bezeichnen, da es uns zweckmässig scheint, für diese Körper einen besonderen Namen einzuführen.

Der erste Repräsentant dieser Klasse von Verbindungen, das Phosphinobenzol $C_6H_5PO_2$, ist bereits vor einiger Zeit von Landmann auf Veranlassung des einen von uns dargestellt. Dasselbe wurde damals nur in der Dissertation des Herrn Dr. Landmann beschrieben, da es zweckmässig schien vor weiterer Veröffentlichung noch besser charakterisirte Homologe darzustellen. Dies ist uns jetzt in ausreichender Weise gelungen.

Die Phosphinoverbindungen werden am besten durch Einwirkung der Phosphinsäuren auf die Chloride derselben erhalten. Bedeutet R ein aromatisches Radical, so entstehen sie nach der Gleichung:

$$R.PO(OH)_2 + R.POCl_2 = 2R.PO_2 + 2HCl.$$

Sie bilden sich ferner durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Phosphinsäuren:

$$R.PO(OH)_2 + PCl_5 = R.PO_2 + 2HCl + POCl_3.$$

Diese Reaction verläuft aber nicht so glatt und liefert leicht schwer krystallisirende Producte.

In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die Phosphinoverbindungen wesentlich von den Phosphinsäuren. Die meisten derselben bilden weisse krystallinische Pulver, die ähnlich wie Phosphorsäureanhydrid Wasser anziehen und in die entsprechende Phosphinsäure übergehen. Nur das Phosphinopseudocumol krystallisirt sehr gut und ist an der Luft beständig. Die Phosphinoverbindungen lösen sich sämmtlich mehr oder weniger leicht in Benzol, noch leichter in Chloroform, während die Phosphinsäuren hierin unlöslich sind.

Phosphinobenzol.

$C_6H_5PO_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 7 g völlig trockene Phosphenylsäure in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen mit 12 g, etwas mehr als der berechneten Menge, Phosphenyloxychlorid $C_6H_5POCl_2$ erwärmt, so lange als noch eine Salzsäureentwicklung eintrat. Die so erhaltene braune, glasige Masse wurde mit kaltem trockenem Benzol abgespült und in heissem Benzol gelöst. Die concentrirte Lösung wurde alsdann bis zum Erstarren des Benzols abgekühlt und beim nachherigen Aufthauen des letzteren das erst zum Theil verflüssigte Benzol abgegossen, bevor die ganze Menge desselben aufgethaut war. Auf diese Weise wurde eine reichliche Menge eines weissen krystallinischen Körpers erhalten, der zuerst bei 70° im Kohlensäurestrom, dann im Exsiccator getrocknet wurde.

Die Analyse lieferte für die Formel $C_6H_5PO_2$ stimmende Zahlen:

0.1510 g gaben 0.2847 g Kohlensäure und 0.0545 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	51.43	51.42 pCt.
H	3.57	4.00 »

Das Phosphinobenzol oder Phosphenylsäureanhydrid ist ein weisses krystallinisches Pulver das bei 100° schmilzt, also bei weitem niedriger wie die bei 158° schmelzende Phosphinsäure. Es ist in Benzol zerfliesslich, leicht löslich und zieht begierig aus der Luft Wasser an, indem es in Phenylphosphinsäure übergeht.

p-Phosphinotoluol, $p\text{-}C_6H_4{<}^{CH_3}_{PO_2}$.

Diese Verbindung wird ganz wie die vorhergehende durch Erhitzen von 1 Mol. *p*-Tolylphosphinsäure (1.58 g) mit 1 Mol. Tolylphosphoroxychlorid (1.92 g) erhalten und zwar am besten in der Weise, dass man die Phosphinsäure mit Benzol übergiesst und dann auf Zusatz des Oxychlorids so lange erhitzt, als noch Salzsäure entweicht. Von der klaren Lösung wird dann das Benzol abdestillirt, der glasige Rückstand mit kaltem Benzol mehreremal abgewaschen und von Neuem in wenig heissem Benzol gelöst. Aus dieser Lösung

wird wie bei der vorhergehenden Verbindung angegeben das Phosphinotoluol durch Ausfrieren isolirt. Nach dem Waschen mit wasserfreiem Petroleumäther und Trocknen im luftverdünnten Exsiccator neben Phosphorsäureanhydrid und Paraffin ergab dasselbe bei der Analyse:

0.2354 g lieferten 0.4689 g CO_2 und 0.1004 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	54.54	54.32
H	4.55	4.74.

Das Phosphinotoluol hat ganz ähnliche Eigenschaften wie das Phosphinobenzol und schmilzt auch nur um 1° höher (101°). Beim Stehen unter einer Glasglocke neben Wasser beträgt die Gewichtszunahme nach 1 Stunde 29 pCt., nach weiteren 3 Stunden 53 pCt. der berechneten (auf 1 Mol. H_2O). Mit Wasser zusammengebracht entsteht eine trübe gallertartige Flüssigkeit, genau so als ob man Phosphorsäureanhydrid in Wasser einträgt, dann tritt klare Lösung ein und beim Verdunsten erhält man reine bei 189° schmelzende *p*-Tolylphosphinsäure.

Phosphinopseudomucol, $C_6H_2<^{(CH_3)_3}_{PO_2}$

Die zur Darstellung dieser Verbindung nöthige Pseudocumylphosphinsäure haben wir nach bekannten Methoden aus dem Pseudocumylchlorphosphin $C_9H_{11}PCl_2$ erhalten, das später beschrieben werden wird. 2 g dieser Säure wurden mit der 5-fachen Menge trocknen Benzols übergossen, 2.4 g des festen Pseudocumyloxychlorphosphins $C_9H_{11}POCl_2$ hinzugefügt und am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr eintrat und die in Benzol unlösliche Phosphinsäure verschwunden war.

Beim Erkalten krystallisirt das Phosphinopseudocumol sofort in Blättchen aus, die durch Abwaschen mit kaltem Benzol und Trocknen im luftverdünnten Exsiccator neben Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid analysenrein erhalten werden.

Man kann dieselbe Verbindung auch nach der zweiten oben angegebenen Methode durch Erhitzen von 1 Mol. der Pseudocumylphosphinsäure mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Benzol erhalten. Auch hier krystallisirt aus der bis zum vollständigen Verschwinden der genannten festen Substanzen erhitzten Flüssigkeit das Phosphinopseudocumol beim Erkalten aus und wird wie oben angegeben gereinigt.

I. 0.6854 der nach der ersten Methode erhaltenen Substanz lieferten 1.4871 g Kohlensäure und 0.3783 g Wasser.

II. 0.3763 g der vermittels Phosphorpentachlorid erhaltenen Substanz lieferten 0.8188 g Kohlensäure und 0.2070 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
C	59.34	59.16	59.34
H	6.04	6.13	6.11

Das Phosphinopseudocumol ist durch ein bei weitem grösseres Krystallisationsvermögen ausgezeichnet wie das Phosphinobenzol oder -toluol. Es bildet zwar kleine, aber vollkommen ausgebildete, schief rhombische Blättchen, die bei 216° schmelzen. In kaltem Benzol ist es schwer, leicht in heissem, und sehr leicht in Chloroform löslich. In Petroleumäther ist es unlöslich, so dass es durch diesen aus seinen Lösungen gefällt werden kann.

An der Luft ist es ziemlich beständig. Beim Stehen unter einer Glocke neben Wasser war nach einer Stunde keine Zunahme zu beobachten, nach weiteren drei Stunden betrug dieselbe 6.4, nach dreizehn Stunden 23.3 pCt. der theoretischen. Erst beim Uebergiessen mit Wasser, Umrühren und Verdampfen auf dem Wasserbade wurde die theoretische Zunahme erreicht, indem sich die bei 212° schmelzende Pseudocumylphosphinsäure bildete. Löst man das Phosphinopseudocumol in Chloroform und fügt einige Tropfen Wasser hinzu, so fällt beim Schütteln die Phosphinsäure ebenfalls aus und zwar als weisses Krystallpulver.

Nach Darstellung der Phosphinoverbindungen sind nun mit Ausnahme der primären Arsine alle den Nitro-, den Azoverbindungen und Aminen entsprechenden Derivate der Phosphor- und Arsenreihe bekannt:

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.	Azobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_5$.	Anilin, $C_6H_5NH_2$.
Phosphinobenzol, $C_6H_5PO_2$.	Phosphobenzol, $C_6H_5P_2C_6H_5$.	Phenylphosphin, $C_6H_5PH_2$.
Arsinobenzol, $C_6H_5AsO_2$.	Arsenobenzol, $C_6H_5As_2C_6H_5$.	Phenylarsin, —

Es ist nicht uninteressant, die Glieder dieser drei Reihen untereinander zu vergleichen.

Die Verbindungen der ersten (vertikalen) Reihe leiten sich von den *Metasäuren* $NO_2.OH$, $PO_2.OH$ und $AsO_2.OH$ durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Phenyl ab; dadurch haben diese Verbindungen ihren sauren Charakter verloren, zeigen aber mit der Muttersubstanz noch grosse Aehnlichkeit.

Ebenso wie die Salpetersäure keine für sich isolirbaren höheren Hydroxylderivate zu bilden vermag, ist auch Nitrobenzol indifferent gegen Wasser und verdünnte Alkalien, während das Phosphino- und Arsinobenzol sehr leicht mit Wasser in Dihydroxylsäuren übergehen,

entsprechend dem leichten Uebergang der Metaphosphorsäure und Metaarsensäure in die Orthosäuren. Auch die Bildungsweise der Phosphino- und Arsinoverbindungen aus den zugehörigen Säuren entspricht völlig der Bildung der Anhydride aus der Orthophosphorsäure und Orthoarsensäure. Aus der Orthophosphorsäure kann durch Erhitzen das Anhydrid nicht erhalten werden, wohl aber aus der Orthoarsensäure; dementsprechend erhält man z. B. aus der Phenylphosphinsäure auch das Phosphinobenzol nicht durch Erhitzen, wohl aber aus der Phenylarsinsäure das Arsinobenzol, indem die genannte Säure bei 140° glatt 1 Mol. Wasser verliert[1]):

$$C_6H_5AsO(OH)_2 = C_6H_5AsO_2 + H_2O.$$

Die Glieder der zweiten Reihe sind in ihrer Bildung und ihren Eigenschaften recht verschieden von einander, zeigen aber andererseits auch nicht zu verkennende Aehnlichkeiten: Das Phosphobenzol kann nicht durch Reduction des Phosphinobenzols erhalten werden, da die Affinität des Phosphors zum Sauerstoff eine zu grosse ist. Das Arsenobenzol dagegen lässt sich ganz wie das Azobenzol durch Reduction der entsprechenden Verbindung der ersten Reihe, also hier aus dem Arsinobenzol oder besser aus dem Phenylarsenoxyd oder Arsenosobenzol[2]) C_6H_5AsO erhalten. In ihren Eigenschaften stimmen die Glieder der zweiten Reihe in dem Bestreben überein, in Glieder der dritten Reihe oder Derivate derselben überzugehen.

Der grossen Affinität des Stickstoffs zum Wasserstoff zufolge geht das Azobenzol durch Reduction in Anilin über, während Phospho- und Arsenobenzol wegen der grossen Affinität von Phosphor und Arsen zu den Halogenen bei der Einwirkung von Chlor in die Chlorphosphine resp. Chlorarsine übergehen:

$$C_6H_5N_2C_6H_5 + 2H_2 = 2C_6H_5NH_2$$
$$C_6H_5P_2C_6H_5 + 2Cl_2 = 2C_6H_5PCl_2$$
$$C_6H_5As_2C_6H_5 + 2Cl_2 = 2C_6H_5AsCl_2.$$

Auch eine dem Hydrazobenzol in gewisser Weise entsprechende Verbindung findet sich in der Arsenreihe als Jodarsenobenzol

$$C_6H_5AsJ — AsJ . C_6H_5$$

wieder.

Bei den Gliedern der dritten Reihe ist das letzte Glied, das Phenylarsin, wie schon gesagt, nicht bekannt; das Phenylphosphin unter-

---

[1]) La Coste und Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 201, 205.

[2]) In einer in Liebig's Annalen, Bd. 270, erscheinenden Abhandlung werde ich zeigen, dass man vom Dimethylanilin ebenso leicht eine Arsenosoverbindung erhalten kann, wie eine Nitrosoverbindung. Michaelis.

scheidet sich vom Anilin durch seine grosse Affinität zum Sauerstoff, indem es sehr leicht in die phosphinige Säure übergeht. Es bildet leicht Alkyl-, schwer Säurederivate. Auch die alkylirten Phosphine sind von den entsprechenden Anilinderivaten in ihrem Verhalten ganz verschieden, wie kürzlich O. Holle[1]) gezeigt hat.

Es scheint uns, als ob diese so einfachen und in die Augen springenden Beziehungen wichtig genug wären, um auch in den kürzeren Lehrbüchern der organischen Chemie mehr berücksichtigt zu werden, wie dies bis jetzt geschehen ist.

Rostock, den 24. Mai 1892.

---

261. J. Eliasberg und P. Friedländer: Ueber einige Condensationen des *o*-Amidobenzaldehyds.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

In einigen früheren Mittheilungen[2]) wurde über eine Reaction des *o*-Amidobenzaldehyds berichtet, nach welcher sich durch Einwirkung desselben auf Aldehyde und Ketone direct Chinolinderivate erhalten lassen. So entsteht Chinolin beim Versetzen einer wässrigen verdünnten Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd mit wenig Natronlauge, *α*-Methylchinolin unter den gleichen Bedingungen bei Anwendung von Aceton, *α*- und *β*-Phenylchinolin aus Acetophenon resp. Phenylessigsäurealdehyd.

Wir haben im Folgenden versucht, die Anwendbarkeit dieser Reaction zur Darstellung von im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten auf einige andere Ketone, welche die Gruppe $-CH_2-CO-$ enthalten, zu prüfen, und sind dabei zunächst zu dem nicht weiter überraschenden Resultat gelangt, dass die Condensation um so träger verläuft, je grösser das Moleculargewicht des betreffenden Ketons ist. Während Aceton und Aethylketon in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte die entsprechenden Chinolinderivate liefern, bedarf es zur Condensation mit Acetophenon gelinden Erwärmens in alkoholischer Lösung. Naphtylmethylketon geht mit Amidobenzaldehyd erst beim Kochen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Natron zu Naphtylchinolin zusammen; mit Desoxybenzoïn konnte überhaupt keine

---

[1]) O. Holle, diese Berichte XXV, 1518.

[2]) Diese Berichte XV, 2573; XVI, 1833; XVII, 456.

Condensation mehr herbeigeführt werden. Ein negatives Resultat wurde auch mit Dioxyacetophenon, Traubenzucker und Lävulinsäureester erhalten.

Mit besonderer Leichtigkeit reagiren nach einer früheren Beobachtung *o*-Amidobenzaldehyd und Acetessigäther unter Bildung von Chinaldincarbonsäureäther. Die Entstehung desselben ist leicht verständlich unter Zugrundelegung der Ketonformel des Acetessigäthers $CH_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$. Nachdem durch die Claisen'sche Synthese analog zusammengesetzte Verbindungen leicht zugänglich gemacht waren, haben wir versucht, mit Hülfe derselben einige complicirtere Chinolinderivate darzustellen. Es gelang ohne Weiteres, aus Acetylaceton in der erwarteten Weise zum Chinaldin-β-methylketon zu gelangen und aus Acetonylaceton, $CH_3CO CH_2 . CH_2CO CH_3$, in normaler Reaction ein Dichinolinderivat darzustellen.

Sogen. Acetessigaldehyd (Formylessigäther) und Benzoylessigaldehyd reagiren dagegen bei Gegenwart von Alkali mit *o*-Amidobenzaldehyd gar nicht, und wir sehen in diesem Verhalten einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Auffassung dieser Verbindungen als β-Oxyacrylsäurederivate[1]) und indirect für die Ketonnatur des Acetessigäthers selbst.

Bemerkenswerth scheint die Bildung eines Acridinderivats aus Phloroglucin und Amidobenzaldehyd, insofern hier die condensirende Gruppe $-CH_2-CO-$ sich in einer ringförmigen Anordnung befindet.

Es gelang aber bisher nicht, diese Reaction auf ähnlich constituirte ketohaltige Ringsysteme auszudehnen (z. B. Campher).

Der zu den nachstehend beschriebenen Condensationen verwandte *o*-Amidobenzaldehyd wurde durch Reduction von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Eisenvitriol und Ammoniak gewonnen. Ein Ueberschuss von Ammoniak ist hierbei sorgfältig zu vermeiden, auch lässt sich dasselbe nicht durch Natronlauge ersetzen, weil beide Verbindungen vermuthlich intermediär gebildetes Anthranil zersetzen.

Phenylhydrazinverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds.

Die Verbindung bildet sich in normaler Weise beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure schon nach kurzem Stehen in der Kälte als gelblicher, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Aus Alkohol krystallisirt sie in schwach gelblichen Nadeln, aus Benzol in Blättchen vom Schmelzpunkt 222°, die sich bei längerem Stehen an der Luft bräunen.

---

[1]) Vergl. H. v. Pechmann, diese Berichte XXV, 1040.

Ber. für $C_6H_4NH_2CH=NNHC_6H_5$	Gefunden
N 19.90	19.66 pCt.

Versuche, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln die Bildung einer ringförmigen Atomgruppirung von drei Stickstoff- und drei Kohlenstoffatomen herbeizuführen, waren erfolglos.

Indazol.

Trägt man festen *o*-Amidobenzaldehyd in stark abgekühlte starke Salzsäure ein und zersetzt die schwach gefärbte Lösung vorsichtig mit der berechneten Menge Nitrit, so bildet sich *o*-Diazobenzaldehyd, wie aus dem Verhalten der Lösung beim Kochen (Auftreten von Salicylaldehyd unter Stickstoffentwicklung) und gegen alkalische Naphtolsulfosäurelösung deutlich hervorgeht. Beim Versetzen mit Natriumsulfit geht die anfänglich rothgelbe Farbe der Flüssigkeit allmählich in hellgelb über und durch Aether lässt sich jetzt derselben eine Substanz entziehen, welche nach dem Verdampfen desselben in gelblichweissen Krusten zurückbleibt und aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 146.5° krystallisirt. Die Eigenschaften der Verbindung, deren geringe Menge zu einer Analyse nicht ausreichte, lassen ihre Identität mit dem von E. Fischer und H. Kuzel [1]) aus Hydrazinzimmtsäure dargestellten Indazol sehr wahrscheinlich erscheinen, dessen Bildung aus zunächst entstandenem *o*-Phenylhydrazinaldehyd ohne Weiteres verständlich ist.

o-Amidobenzaldehyd und Methyläthylketon.

Eine verdünnte wässrige Lösung des Aldehyds mit etwas überschüssigem Aethylmethylketon trübt sich auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Natronlauge schon in der Kälte, und scheidet nach kurzem Stehen einen gelblichweissen festen Körper aus, der nach passender Reinigung aus Aether in Säulen vom Schmelzpukt 67.5° krystallisirt, wenig in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Säuren löslich, mit Wasserdampf flüchtig ist und einen dem Chinaldin sehr ähnlichen Geruch besitzt. Nach der Analyse seines in hellgelben Nadeln krystallisirenden Platindoppelsalzes besitzt er die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N$.

Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.83	26.79 pCt.

Theoretisch ist bei der Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Aethylmethylketon, $CH_3.CH_2.CO.CH_3$, sowohl die Bildung von Dimethylchinolin wie von *α*-Aethylchinolin zu erwarten, je nachdem die Wasserabspaltung zwischen Keton und Aldehyd an der CH_2-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 221, 280.

oder CH_3-Gruppe stattfindet. Nun ist α-Aethylchinolin von Reher[1]) durch zweistündiges Erhitzen von Chinolinjodäthylat auf 280° und von Doebner[2]) durch Destillation von Aethylchinolinmonocarbonsäure mit Natronkalk dargestellt und von beiden Autoren als Flüssigkeit vom Siedepunkt 256—58° beschrieben. α-β-Dimethylchinolin wurde von Rohde[3]) aus Tiglinaldehyd, salzsaurem Anilin und Salzsäure erhalten. Letztere Verbindung stimmt mit der von uns erhaltenen soweit überein, dass eine Identität beider anzunehmen ist (Schmelzpunkt 66°, Rohde). Es findet also bei obiger Reaction die Wasserabspaltung an der CH_2-Gruppe unter Bildung von α-β-Dimethylchinolin statt.

o-Amidobenzaldehyd und Diäthylketon.

Die Condensation beider Verbindungen erfolgt genau in derselben Weise wie beim Aethylmethylketon in verdünnter wässriger Lösung mit etwas Natronlauge in der Kälte. Das Reactionsproduct, das als Aethylmethylchinolin aufzufassen ist, krystallisirt aus Petroleumäther in schiefen Prismen vom Schmelzpunkt 57°, ist in Wasser wenig löslich und mit Wasserdämpfen leicht. Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten und bei 110° getrockneten Platindoppelsalzes ergab:

Ber. für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.83	25.94 pCt.

o-Amidobenzaldehyd und Naphtylmethylketon.

Dieses Keton wurde gewählt, um zu constatiren, ob die Chinolinbildung auch bei Verbindungen mit höherem Moleculargewicht mit derselben Leichtigkeit erfolgt. In der That entsteht auch hier quantitativ Naphtylchinolin, aber erst in der Hitze und unter Anwendung von alkoholischem Natron. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von *o*-Amidobenzaldehyd und β-Naphtylmethylketon unter Zusatz von alkoholischem Natron scheidet sich dasselbe in gelblichen Blättchen aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss und vom Schmelzpunkt 161° erhalten werden. Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_9H_8N.C_{10}H_7$		Gefunden
C	89.80	89.61 pCt.
H	5.10	5.46 »

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Das schwerlösliche Sulfat, Hydrochlorat und Chromat bilden feine Nädelchen. Das Platindoppelsalz erhielten wir aus alkoholischer

---

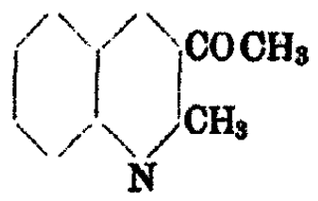
[1]) Diese Berichte XIX, 2995.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 273.
[3]) Diese Berichte XX, 1912; XXII, 269.

Lösung als gelben, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist.

Desoxybenzoïn, welches sich mit *o*-Amidobenzaldehyd zu Diphenylchinolin vereinigen sollte, konnten wir auch unter Anwendung von Natriumalkoholat nicht zur Reaction bringen.

o-Amidobenzaldehyd und Acetylaceton.

Versetzt man eine wässrige Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd und etwas überschüssigem Acetylaceton[1]) mit ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet bei 2—3 stündigem Stehen in der Kälte einen in langen farblosen Nadeln krystallisirenden Körper aus. Derselbe scheidet sich aus leichtem Petroleumäther in centimeterlangen dicken Nadeln aus, die bei 74° schmelzen und bei 306° unzersetzt destilliren; aus wasserhaltigen Lösungsmitteln (Aether, Alkohol) erhält man krystallwasserhaltige Nadeln vom Schmelzpunkt 57.5°. Unter Berücksichtigung der Bildung von Chinaldin-β-carbonsäure aus *o*-Amidobenzaldehyd und Acetylessigäther kann es nicht zweifelhaft sein, dass in dieser Substanz das Keton dieser Säure d. h. α-Methyl-β-methylchinolinketon



vorliegt, womit auch Analyse und Verhalten durchaus übereinstimmen.

Eine Verbrennung der wasserfreien Substanz ergab:

Ber. für $C_{12}H_{11}NO$		Gefunden
C	77.9	78.13 pCt.
H	5.94	5.93 »

Das salzsaure und schwefelsaure Salz des Ketons sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, das schwer lösliche Chromat krystallisirt in langen gelben Nadeln, wie auch das Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_{12}H_{11}NO \,.\, HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.91	24.70 pCt.

Die Anwesenheit einer Ketongruppe in der Verbindung lässt sich durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin leicht nachweisen. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin bildet sich ein Oxim, das durch seine Löslichkeit in Natronlauge leicht von unangegriffenem Keton getrennt werden kann. Durch vorsichtiges Neutralisiren der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure wird es ausge-

[1]) Diese Berichte XXII, 1009.

schieden und aus Benzol in schiefen dicken Prismen vom Schmelzpunkt 143° krystallisirt erhalten. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{12}H_{11}N.NOH$	Gefunden
N	14.0	14.12 pCt.

Die Hydrazinverbindung des Ketons scheidet sich als salzsaures Salz beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin und Salzsäure in schwerlöslichen, schön rothen Nädelchen aus, die sich in Wasser schwierig mit derselben Farbe lösen. Ammoniak scheidet das freie Hydrazon, $C_{12}H_{11}N:N.NHC_6H_5$, ab, das aus Benzol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° krystallisirt und sich an der Luft unter Zersetzung schnell braun färbt.

Versucht man die Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd und Acetylaceton bei Gegenwart von etwas mehr Natronlauge auszuführen, so treten complicirtere Reactionen ein. Die Flüssigkeit trübt sich, scheidet aber auch nach längerem Stehen nur eine geringe Menge eines röthlich gefärbten harzigen Körpers ab, aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 164° erhalten wurden, deren Analyse keine übereinstimmenden Zahlen lieferte (C 79.47, 80.65; H 6.07, 5.63). Ein Methyldichinolylin, dessen Entstehung erwartet werden konnte, verlangt C 84.44, H 5.18. Die Substanz giebt schwerlösliche salzsaure, schwefelsaure und chromsaure Salze, sowie ein Platindoppelsalz von 20.05 pCt. Platin-Gehalt. Die geringe Menge schloss eine nähere Untersuchung aus.

Neben dieser Verbindung konnten in wässriger Lösung noch *o*-Amidobenzaldehyd durch seine Phenylhydrazinverbindung und Chinaldin durch sein Platindoppelsalz (ber. Pt 27.94, gef. 28.04) nachgewiesen werden. Offenbar tritt durch die Anwesenheit der stärkeren Natronlauge vor der Condensation eine Spaltung des Acetylacetons ein, deren Producte zu verschiedenen Reactionen Veranlassung geben.

o-Amidobenzaldehyd und Acetonylaceton.

Eine wässrige verdünnte Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetonylaceton[1]) und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt, scheidet nach 12stündigem Stehen in der Kälte eine reichliche Menge eines gelblich gefärbten krystallinischen Körpers ab, von welchem ein kleinerer Theil aus der Lösung durch Aether extrahirt werden kann. Derselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 104—105° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2 + 2H_2O$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	75 00	74.47 pCt.
H	6.25	6.70 »

[1]) Diese Berichte XXII, 168, 2100.

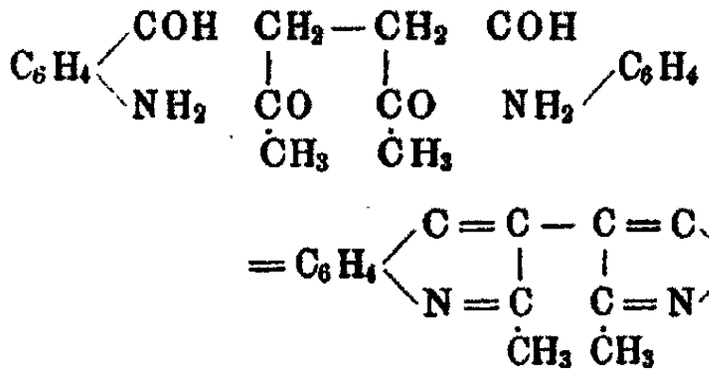
Bei 105—110° verliert die Verbindung ihr Krystallwasser und scheidet sich dann aus Benzol in verworrenen Nadeln vom Schmelzpunkt 144° aus. Eine Verbrennung ergab jetzt auf die Formel $C_{20}H_{16}N_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	84.51	84.49 pCt.
H	5.63	5.76 »

Der Körper löst sich leicht in Salzsäure und Schwefelsäure. Sein chromsaures Salz ist schwer löslich und krystallisirt in schwalbenschwanzartigen Krystallen. Das auch in heissem Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz wurde nach dem Trocknen bei 110° analysirt.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2HClPtCl_4$	Gefunden
Pt 27.99	27.41 pCt.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass sich bei obiger Condensation 2 Mol. *o*-Amidobenzaldehyd mit 1 Mol. Acetonylaceton vereinigt haben und in diesem Verhältniss verläuft die Reaction auch bei Anwesenheit von viel überschüssigem Acetonylaceton. Obwohl die Wasserabspaltung zwischen beiden Körpern theoretisch in verschiedener Weise vor sich gehen kann, wird man nicht fehlgehen, wenn man die entstehende Substanz als Dimethyldichinolylin auffasst und ihre Bildung in folgender Weise formulirt:



o-Amidobenzaldehyd und Phloroglucin.

Der Versuch, *o*-Amidobenzaldehyd mit Phloroglucin zu condensiren, wurde durch die Erwägung veranlasst, dass dieses Phenol bei manchen Reactionen in der secundären Form als Triketohexamethylen auftritt und als solches im Stande sein konnte, sich in Folge des Vorhandenseins von $-CO-CH_2-$ Gruppen mit *o*-Amidobenzaldehyd zu einem Chinolinderivat zu vereinigen.

Eine wässrige Lösung äquivalenter Mengen beider Körper färbt sich in der That nach Zusatz weniger Tropfen Natronlauge schon in der Kälte, schnell beim Erwärmen auf dem Wasserbade intensiv roth.

Essigsäure fällt daraus in reichlicher Menge eine voluminöse rothe Substanz, die in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und schwierig durch Krystallisation zu reinigen ist. Dieselbe besitzt sowohl basische wie saure Eigenschaften. Sie löst sich in Ammoniak mit intensiv rother, in Natronlauge mit gelbrother Farbe. Von Salzsäure wird sie mit hellgelbrother Farbe aufgenommen; das entstehende salzsaure Salz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in verfilzten haarfeinen gelben Nadeln, die von Wasser dissociirt werden.

Beständiger ist das schön krystallisirende Platindoppelsalz, das sich beim Erkalten einer mit Platinchlorid versetzten heissen salzsauren Lösung in glänzenden rothen Nädelchen abscheidet und aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt werden kann. Die längere Zeit im Vacuum oder bei 110° getrocknete Substanz verliert bei 130—135° noch 2. Mol. Krystallwasser

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2.12	2.49 pCt.

und besitzt dann die Zusammensetzung $(C_{13}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$,

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.35	23.30 pCt.
C	37.54	37.54 »
H	2.40	2.73 »

Der Platingehalt des wasserhaltigen bei 100 bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes entspricht der Formel $(C_{13}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

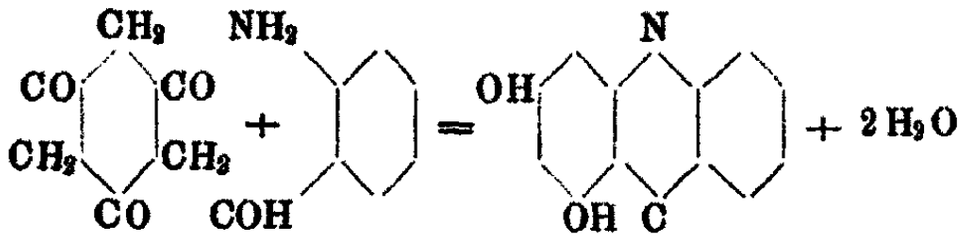
	Berechnet	Gefunden		
Pt	22.37	22.23	22.37	22.52 pCt.

Eine Dibenzoylverbindung wurde durch Schütteln der abgekühlten Lösung des Condensationsproducts in 10procentiger Natronlauge mit Benzoylchlorid dargestellt. Es scheidet sich hierbei ein braun gefärbter Körper aus, der durch Lösen in Benzol und Versetzen mit leichtem Petroleumäther von geringen Mengen harziger Verunreinigungen befreit aus Aceton in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 163° krystallisirt erhalten werden kann. Die Verbindung löst sich in Säuren, nicht in Wasser und Alkalien, ist in Petroleumäther fast unlöslich, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Lösung in Eisessig fluorescirt schon grüngelb. Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{13}H_7NO_2(COC_6H_5)_2$		Gefunden
C	77.33	78.04 pCt.
H	4.15	4.39 »

Das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid ist ölig und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Es ist nach Obigem nicht unwahrscheinlich, dass die Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Phloroglucin in der That in dem angedeuteten Sinne verläuft. Die entstehende Verbindung wäre dann als Dioxyacridin zu betrachten und seine Bildung in folgender Weise zu formuliren:



262. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.][1])

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor etwa 4 Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Zedel[2]) eine Arbeit über das Acetylaceton ausgeführt, um zu entscheiden, ob dieser Körper und andere seiner Gattung wirkliche Diketone $R-CO-CH_2-CO-R$ oder hydroxylhaltige Verbindungen $R-CO-CH=C(OH)-R$ sind. Unter Anderem wurde das Verhalten des Natriumacetylacetons gegen Chlorkohlensäureäther untersucht und festgestellt, dass dabei 2 isomere Monocarboxäthylderivate des Acetylacetons entstehen: in untergeordneter Menge der eigentliche Acetylaceton-Monocarbonsäureäther

$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>\!CH-COOC_2H_5,$$

identisch mit dem schon bekannten, von Elion[3]) und James[4]) aus Natracetessigäther und Acetylchlorid erhaltenen Diacetessigäther;

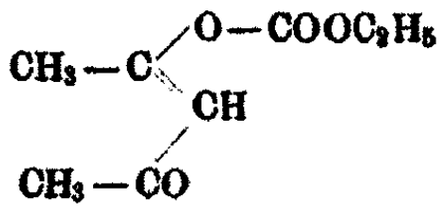
[1]) Die der obigen Mittheilung zu Grunde liegenden Versuche sind noch während meines Münchener Aufenthalts im dortigen Laboratorium der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.

[2]) Zedel, Inauguraldissertation, München 1889.

[3]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas, 3, 248.

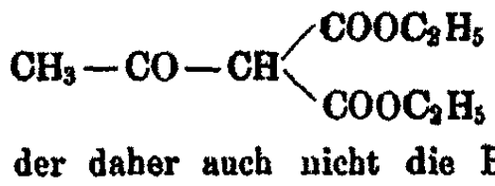
[4]) Ann. Chem. Pharm. 226, 210.

als Hauptproduct ein isomerer Aether, welcher sich offenbar von der hydroxylhaltigen Form des Acetylacetons ableitet und demnach die Constitution

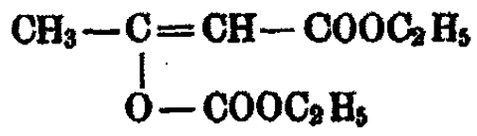


besitzt; er könnte als Acetylaceton-Kohlensäureäther bezeichnet werden. Beide Aether sind in ihrem Verhalten scharf von einander unterschieden. Der erstere ist saurer Natur, löst sich in wässerigen Alkalien und wird beim Erwärmen damit in Alkaliacetat und Acetessigäther gespalten; mit Kupferacetat giebt er ein Kupfersalz und mit Alkohol und Eisenchlorid intensive Rothfärbung; mit Hydroxylamin verbindet er sich, wie alle 1.3-Diketone, zu einem Isoxazol ($\alpha\gamma$-Dimethylisoxazol-β-carbonsäureäther). Der isomere Aether besitzt keine sauren Eigenschaften; mit Kupferacetat liefert er kein Kupfersalz und mit Eisenchlorid keine Rothfärbung; Alkalien spalten ihn leicht und schon in der Kälte zurück in Acetylaceton, Alkohol und Kohlensäure.

Im Anschluss hieran wurde, gleichfalls von Herrn Dr. Zedel, das schon von Ehrlich[1]) sowie von Conrad u. Guthzeit[2]) studirte Verhalten des Natriumacetessigäthers gegen Chlorkohlensäureäther nochmals eingehend untersucht. Es zeigte sich, dass hier ganz ähnliche Verhältnisse obwalten wie in dem erst untersuchten Falle. Als Hauptproduct entsteht ein Monocarbonsäureäther des Acetessigäthers $(C_6H_9O_3)COOC_2H_5$, welcher sich anders verhält als man es von einer Verbindung



erwartet sollte und der daher auch nicht die Bezeichnung »Acetmalonsäureäther« verdient, welche ihm von Ehrlich beigelegt worden ist. Er ist unlöslich in wässerigen Alkalien, ziemlich beständig dagegen und wird erst bei längerem Kochen damit in Aceton, Alkohol und Kohlensäure zerlegt; mit Kupferacetat giebt er kein Kupfersalz und mit Eisenchlorid keine Rothfärbung. Wir glaubten ihn daher als einen von der Nebenform des Acetessigäthers sich ableitenden gemischten Kohlensäureäther



[1]) Diese Berichte VII, 892.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 214, 35.

auffassen zu sollen[1]). Bei einer späteren Wiederholung der Zedel'schen Arbeit wurde als Nebenproduct noch ein isomerer Aether von etwas niedrigerem Siedepunkte beobachtet, welcher in Alkalien löslich war und daher durch verdünnte Natronlauge dem Rohproduct entzogen werden konnte. Er ist, wie dies später auch von Nef[2]) constatirt worden ist, identisch mit dem echten Acetmalonsäureäther

$$CH_3-CO-CH\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

aus Natriummalonsäureäther und Acetylchlorid[3]).

Obgleich diese Beobachtungen eine erwünschte Stütze boten für die vor längerer Zeit von mir entwickelte Ansicht, dass die Metallsalze der 1.3-Diketone und des Acetessigäthers das Metall am Sauerstoff und nicht am Kohlenstoff enthalten, habe ich auf eine ausführliche Mittheilung über dieselben verzichtet, weil, während Zedel noch mit seiner Untersuchung beschäftigt war, Michael[4]) eine Studie über den gleichen Gegenstand veröffentlichte, deren Ergebnisse, soweit sie sich auf die Umsetzung zwischen Natracetessigäther und Aethylchlorocarbonat bezogen, sich in allen wesentlichen Punkten mit unseren Beobachtungen deckten und sogar darüber hinausgingen, indem Michael auf Grund eines sorgfältigen Vergleichs die Verschiedenheit des Conrad-Guthzeit'schen Aethers von dem wirklichen Acetmalonsäureäther nachwies. Dadurch gelangte er zu demselben Schluss, den wir aus den Eigenschaften des Körpers und namentlich aus seiner neutralen Beschaffenheit hergeleitet hatten, dass der alkaliunlösliche Aether aus Natracetessigäther und Chlorkohlensäureäther — die gleichzeitige Bildung des alkalilöslichen Isomeren scheint Michael entgangen zu sein — die neueingetretene Carboxäthylgruppe nicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden enthalte, wobei er es dahingestellt sein lässt, ob dem Körper die Formel

$$CH_3-C(-O-COOC_2H_5)=CH-COOC_2H_5 \quad \text{oder} \quad CH_3-CO-CH=C(-O-COOC_2H_5)-OC_2H_5$$

---

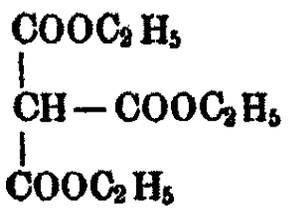
[1]) Nach dieser Formel ist leicht verständlich, warum Pinner (diese Berichte XXII, 2611 und 2617) aus dem von ihm als Acetmalonsäureäther betrachteten Körper durch Einwirkung von Amidinen keine Pyrimidincarbonsäureäther, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol dieselben Pyrimidine erhielt wie aus dem Acetessigäther. Die damals schon vorliegende Arbeit Michael's über die Constitution des »Acetmalonsäureäthers« scheint Pinner entgangen zu sein.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 266, 105.

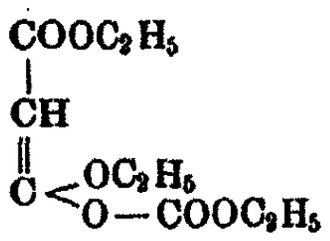
[3]) Lang, diese Berichte XX, 1325 und Michael, Journ. für prakt. Chem. 37, 475.

[4]) Journ. für prakt. Chem. 37, 473.

zukommt. In diesem letzteren Punkte, dass der Acetessigäther ausser als wirklicher Ketonsäureäther in zwei labilen Nebenformen, als $CH_3-C(OH)=CH-COOC_2H_5$ und als $CH_3-CO-CH=C(OH)OC_2H_5$ zu reagiren vermag, kann ich indess Michael nicht beistimmen. Ich halte nur eine Umlagerung in die erstere Form für möglich und zwar deshalb, weil ich bei zahlreichen Versuchen und wie auch die Bedingungen abgeändert wurden, aus Natriummalonsäureäther und Chlorkohlensäureäther immer nur den Methantricarbonsäureäther



und niemals die isomere Verbindung



erhalten habe. Danach scheint es doch, dass die Umlagerung von $-CO-CH_2-CO-$ in $-C(OH)=CH-CO-$ nur dann stattfinden kann, wenn die betreffende Carbonylgruppe einem eigentlichen Säureradical $R-CO-$ angehört, dass sie aber nicht oder nur ganz ausnahmsweise [1]) erfolgt, wenn das Carbonyl in Form der Carboxäthylgruppe vorhanden ist. Aus ziemlich umfangreichen Untersuchungen, welche ich in den letzten Jahren über solche Tautomerieerscheinungen ausgeführt habe, glaube ich folgern zu dürfen, dass die Umlagerung der Gruppirung $R-CO-CH_2-CO-$ in die hydroxylhaltige Form $R-C(OH)=CH-CO-$ um so leichter stattfindet, je negativeren Charakter das mit der Methylengruppe verbundene Säureradical besitzt [2]). Denkt man sich daher im Essigäther ein

[1]) Ueber einen solchen Ausnahmefall vergl. die Abhandlung von Guthzeit und Dressel, diese Berichte XXII, 1418.

[2]) Der zunehmend negative Charakter von Carboxäthyl, Acetyl und Formyl ergiebt sich daraus, dass von den Hydroxylverbindungen dieser Radikale Ameisensäure die stärkste, Aethylkohlensäure die schwächste Säure ist. Unrichtig scheint mir daher der folgende Satz, der in einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung Nef's über die Constitution des Acetessigäthers enthalten ist (Ann. Chem. Pharm. **266**, 67): »Betrachtet man die Ketonformel des Acetessigäthers $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$ und die Formel des Malonsäureäthers $C_2H_5-O-CO-CH_2-CO-OC_2H_5$, so muss unbedingt die CH_2-Gruppe in letzterer Substanz stärker saure Eigenschaften besitzen als im Acetessigäther, da der einzige Unterschied, welcher vorhanden ist, darin be-

Wasserstoffatom des Methylrestes successive durch das schwach negative Carboxäthyl, durch das stärker negative Acetyl und durch das sehr stark negative Formyl ersetzt, so ist es eine natürliche Folge der angegebenen Gesetzmässigkeit, dass die erste der so entstehenden Verbindungen, der Malonsäureäther, sich ausschliesslich wie $C_2H_5O-CO-CH_2-COOC_2H_5$ verhält; dass die zweite, der Acetessigäther, bei den meisten Umsetzungen noch wie $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$, bei einigen aber schon wie $CH_3-C(OH)=CH-COOC_2H_5$ reagirt; während die dritte, der sogenannte Formylessigäther, entsprechend dem sehr stark negativen Charakter des Formyls, überhaupt nur in der hydroxylhaltigen Form $CH(OH)=CH-COOC_2H_5$ bekannt ist; denn wie ich früher gezeigt habe, müssen die von Wislicenus und mir beschriebenen Formylderivate der Säureäther und Ketone als Oxymethylenverbindungen betrachtet werden[1]). An den erwähnten Beispielen zeigt sich sehr anschaulich, wie die Neigung zur Umlagerung in die hydroxylhaltige Form mit der Negativität der betreffenden Radicale wächst.

Der Monocarbonsäureäther des Acetessigäthers,

$$(C_6H_9O_3)COOC_2H_5$$

hat fast dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Dicarbonsäureäther $(C_6H_8O_3)(COOC_2H_5)_2$; der erstere verlangt 53.47 pCt. Kohlenstoff und 6.93 pCt. Wasserstoff, der letztere 52.55 pCt. Kohlenstoff und 6.57 pCt. Wasserstoff. Die Möglichkeit war daher nicht ausgeschlossen, dass der vermeintliche Acetessigäther-Kohlensäureäther

$$CH_3-C(-O-COOC_2H_5)=CH-COOC_2H_5$$

sich schliesslich als ein Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers, als Acetmethantricarbonsäureäther,

---

steht, dass an das Carbonyl im einen Falle OC_2H_5, im anderen CH_3 gebunden ist; OC_2H_5 ist aber jedenfalls negativer als CH_3«. Auf dieselbe Weise kann doch auch, was Nef zu übersehen scheint, bewiesen werden, dass Aethylkohlensäure eine stärkere Säure sein muss als Essigsäure und Ameisensäure, da der einzige Unterschied, welcher vorhanden ist, darin besteht, dass an das Carbonyl in einem Falle OC_2H_5, im anderen CH_3 resp. H gebunden ist. Uebrigens widerspricht Nef sich selbst, denn einige Seiten vorher (Seite 61) heisst es: »Bei der Einführung von noch negativeren Gruppen als $CO_2C_2H_5$, wie z. B. Benzoyl oder Acetyl wurde ein merkwürdiges Verhalten beobachtet.

[1]) Sitzungsberichte der math.-physik. Klasse der Kgl. Bayer. Akademie der Wissensch. 1890, 445. Vergl. auch die kürzlich erschienene Arbeit von v. Pechmann, diese Berichte XXV, 1040.

$$CH_3-CO-C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ -COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

erweisen könne, der nach folgender Gleichung entstanden sei:

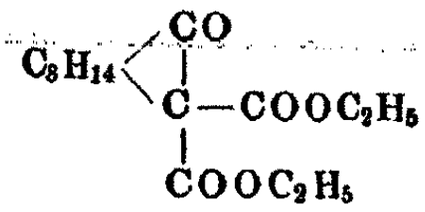
$$2\,C_6H_9O_3Na + 2\,ClCOOC_2H_5 = C_6H_{10}O_3 + (C_6H_8O_3)(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaCl.$$

Aehnliche Umsetzungen sind ja häufiger beobachtet worden, z. B. von Bischoff und Rach[1]), welche aus Nitrobenzoylchlorid und Natriummalonsäureäther nicht den einfach-, sondern den zweifach nitrobenzoylirten Malonsäureäther erhielten. Weiterhin liegt auf der Hand, dass die Eigenschaften des Aethers, namentlich seine neutrale Beschaffenheit, sich aus dieser zweiten Formel ebenso gut erklären, wie aus der ersten. Da ferner der Aether sehr schwierig zu verbrennen ist und bei der Mehrzahl der Analysen Zahlen erhalten wurden, welche besser auf die zweite wie auf die erste Formel stimmten, so habe ich in der That eine Zeit lang geglaubt, es mit dem Dicarbonsäureäther zu thun zu haben[2]). Fortgesetzte, mit grosser Sorgfalt ausgeführte Analysen und namentlich die in diesem Falle viel entscheidendere Moleculargewichtsbestimmung haben mich indess wieder zu der ersten Ansicht zurückgeführt und es unzweifelhaft gemacht, dass der alkaliunlösliche Aether thatsächlich ein Monocarboxäthylderivat des Acetessigäthers ist[3]).

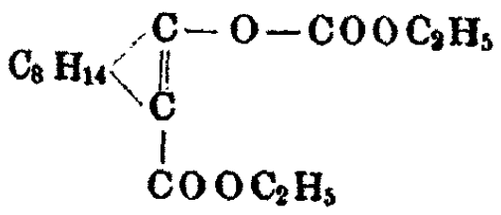
Die von mir aufgegebene Ansicht ist nun neuerdings von Nef[4]) wieder aufgegriffen und im Verein mit anderen von ihm aufgefundenen Thatsachen zu weitgehenden und meines Erachtens unrichtigen Schlüssen bezüglich der Constitution des Acetessigäthers benutzt worden. Da hierdurch die Sache eine principielle Wichtigkeit erlangt hat, glaube ich nicht zögern zu sollen, die von Zedel und mir erlangten Resultate in solcher Ausführlichkeit mitzutheilen, dass Nef in den Stand gesetzt ist, sich durch Wiederholung unserer Arbeit von der Unrichtigkeit seiner Behauptung zu überzeugen. Aus dem Folgenden wird er ersehen, dass wir, was er zu bezweifeln scheint, mit mindestens derselben Sorgfalt gearbeitet haben wie er, dass die von ihm mitgetheilten Trennungs- und Reinigungsmethoden schon damals von uns angewandt worden sind und dass daher nicht der mindeste Grund vorliegt, die von uns analysirten Aether für Gemenge zu halten. Die nicht »exacte Kenntniss der Vorgänge«, welche nach Nef's Meinung allein noch die Begriffe Desmotropie und Tautomerie am Leben erhält, dürfte in diesem Falle ganz auf seiner Seite sein.

[1]) Diese Berichte XVII, 2788.
[2]) Vergl. die Mittheilung, diese Berichte XXI, 3397.
[3]) Ibid. XXI, 3567.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 266, S. 56 u. 105.

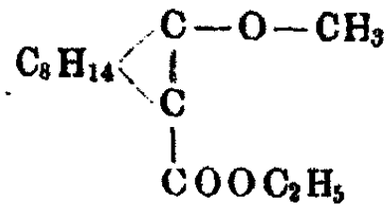
Ehe ich auf die Einzelheiten unserer Untersuchung eingehe, soll zuvor noch auf eine erwünschte Bestätigung hingewiesen werden, welche Michael's und meine Ansicht von der Constitution des Conrad-Guthzeit'schen Aethers durch eine inzwischen erschienene Arbeit von Brühl[1]) erfahren hat. Vor längerer Zeit[2]) habe ich auf die nahe Verwandtschaft des Camphocarbonsäureäthers mit dem Acetessigäther oder richtiger mit den monoalkylirten Acetessigäthern aufmerksam gemacht und dieselbe durch einige Thatsachen belegt. Diese Analogie ist nun später von Brühl[3]) weiter verfolgt worden; unter Anderem hat derselbe festgestellt, dass bei der Behandlung des Natriumcamphocarbonsäureäthers mit Chlorkohlensäureäther kein eigentlicher Dicarbonsäureäther



sondern ein gemischter Kohlensäureäther



gebildet wird. Da der Camphocarbonsäureäther selbst keine Hydroxylgruppe enthält, wie ich dies früher nachgewiesen habe, findet also beim Eintritt der Carboxäthylgruppe dieselbe Verschiebung statt, wie Michael und ich sie bei der Bildung des Conrad-Guthzeit'schen Aethers aus dem Acetessigäther annehmen. Michael's Veröffentlichung scheint Brühl unbekannt geblieben zu sein, sonst würde er auf diese auffallende Analogie wohl aufmerksam gemacht und sich auch vor dem Fehlschluss gehütet haben, dass die Einwirkung des Methyljodids auf den Natriumcamphocarbonsäureäther ebenso verlaufen und zu einer Oxymethylverbindung



führen müsse. Gerade wegen der gleichartigen Wirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Camphocarbonsäureäther und Acetessigäther

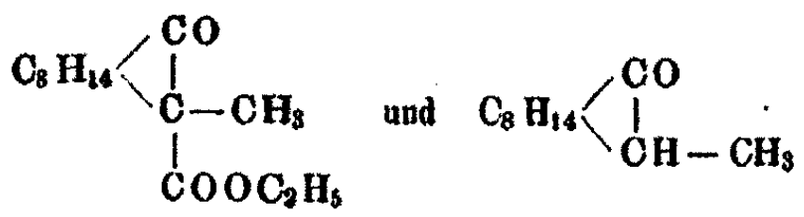
---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3391, 3709.

[2]) Ibid. XXII, 536 und Sitzungsberichte der Bayer. Acad. d. Wissensch. 1890, 456.

[3]) loc. cit.

wird anzunehmen sein, dass auch die Umsetzung mit Methyljodid in beiden Fällen gleichartig verläuft; Minguin[1]) wird daher wohl Recht behalten, wenn er den von ihm dargestellten methylirten Camphocarbonsäureäther und den daraus erhaltenen Methylcampher durch die Formeln



und

ausdrückt.

Die in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Zedel untersuchte Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf den Natracetessigäther wurde in verschiedener Weise vorgenommen, zuerst nach den Angaben von Conrad und Guthzeit, welche das Aethylchlorocarbonat zu einer Mischung von alkoholischem Natriumäthylat und Acetessigäther zufügten und dann zur Vollendung der Reaction noch einige Zeit erwärmten. Wir konnten — dieselbe Erfahrung ist auch von Pinner[2]) gemacht worden — auf diese Weise nur wenig von dem gewünschten Aether gewinnen; als Hauptproducte schienen Kohlensäureäther und regenerirter Acetessigäther entstanden zu sein.

Die Umsetzung wurde dann, unter Ausschluss von Alkohol, mit festem Natracetessigäther ausgeführt, den wir bereiteten, indem wir Acetessigäther, in Ligroïn gelöst, unter Abkühlung mit der berechneten Menge von feingepulvertem Natriumäthylat zusammenbrachten und einige Zeit stehen liessen; das alsdann reichlich abgeschiedene Salz wurde abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Um festzustellen, dass in diesem Producte kein Dinatriumacetessigäther enthalten sei, wurde eine gewogene Probe in überschüssiger Normalsalzsäure gelöst und die nach dem Eintragen des Salzes noch vorhandene Menge der Salzsäure mit Normalnatronlauge zurücktitrirt (mit Methylorange als Indicator, da bei Anwendung von Phenolphtaleïn wegen der merklich sauren Reaction des Acetessigäthers zu niedrige Zahlen erhalten wurden). Der Natriumgehalt ergab sich so zu circa 14 pCt., während Natracetessigäther 15.1 pCt., Dinatracetessigäther 26.4 pCt. verlangt.

Das Salz wurde nun allmählich und unter guter Abkühlung in eine ätherische Lösung von überschüssigem Chlorkohlensäureäther (2 — 3 Molekülen) eingetragen und die Mischung nach 12stündigem

[1]) Compt. rend. 112, 1369, 1891.
[2]) Diese Berichte XXII, 2617.

Stehen schliesslich eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das ausgeschiedene Chlornatrium wurde durch Absaugen oder besser durch Zufügen von Eiswasser entfernt; von der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt und das rückständige Oel bei 15—20 mm Druck fractionirt. Zunächst ging Chlorkohlensäureäther und etwas Acetessigäther, dann bei 125—140° das neu entstandene Product als farbloses Oel über; der Rückstand war gering. Eine Probe der Hauptfraction, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, blieb der Hauptsache nach ungelöst; doch musste das Alkali eine durch blosses Fractioniren nicht zu beseitigende Verunreinigung entfernt haben; denn die ziemlich starke Rothfärbung, welche das Oel vorher mit Alkohol und Eisenchlorid zeigte, trat nach der erwähnten Behandlung nicht mehr ein. Die gesammte Hauptfraction wurde daher in Aether gelöst und nach Zufügen von Eiswasser tropfenweise und unter gutem Durchschütteln so lange mit Natronlauge versetzt, bis eine abgegossene und mit Alkohol verdünnte Probe der ätherischen Schicht durch Eisenchlorid nicht mehr geröthet wurde [1]). Der Aether wurde hierauf verjagt und das Fractioniren fortgesetzt, bis die Hauptmenge innerhalb eines Grades (130 bis 131° bei 14 mm Druck) überging [2]) und keine Aenderung des specifischen Gewichtes, das nach jedesmaliger Destillation bestimmt wurde, mehr zu bemerken war; letzteres wurde bei 15° zu 1.098 gefunden.

Sorgfältig ausgeführte Analysen ergaben folgende mit der Formel $C_9H_{14}O_5$ gut übereinstimmende Zahlen [3]).

	Gefunden			Berechnet
C	53.22	53.07	53.18	53.47 pCt.
H	7.22	6.93	7.01	6.93 »

[1]) Auf diesen alkalilöslichen Theil des Reactionsproductes wird hier nicht weiter eingegangen, da Nef schon dessen Identität mit Acetmalonsäureäther nachgewiesen hat.

[2]) Michael und Nef geben den Siedepunkt etwas niedriger an: 127° resp. 129° bei 17 mm Druck. Die von uns gefundenen Siedepunkte sind durchweg ein paar Grade höher als die von den Genannten angegebenen, da wir die Destillationen über freier Flamme und nicht aus dem Oelbad ausführten.

[3]) Die Analysen müssen sehr sorgfältig und mit einem langen Verbrennungsrohr ausgeführt werden, anderenfalls fällt der Kohlenstoff immer zu niedrig aus. Ich habe solches mehrfach bei Aethyläthern gefunden, während die Methyläther in der Regel viel leichter zu verbrennen waren; es scheint die Aethylgruppe in einer leichtflüchtigen Form (als Aldehyd oder Acetylen?) abgespalten zu werden. Bei allen Analysen aber stimmte der Wasserstoff auf's Schärfste mit der obigen Formel überein; so niedrige Zahlen wie Nef sie angiebt, habe ich niemals gefunden.

Der Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers $(C_6H_9O_3)(COOC_2H_5)_2$ würde erfordern:

C	52.55
H	6.57.

Um jeden Zweifel bezüglich der Formel des Aethers zu beseitigen, wurde seine Dampfdichte bestimmt und zwar nach dem Hofmann'schen Verfahren, wobei Toluidin (Sdp. 199°) und Aethylbenzoat (Sdp. 212°) als Heizflüssigkeiten dienten:

	I.	II.	III.
Gewicht der Substanz	0.0387	0.0336	0.0268
Zimmertemperatur	10°	9°	8.5°
Barometerstand	725	726	726
Temperatur der Heizflüssigkeit	199	212	212
Dampfvolumen	69.6 ccm	68.3 ccm	66 ccm
Untere Quecksilbersäule	220	210	208
Obere Quecksilbersäule	419	432.5	446
Mittlere Temperatur der unteren Quecksilbersäule	15°	14°	10°
Gefundene Dampfdichte	7.04	7.27	7.12
Berechnete Dampfdichte für $C_9H_{14}O_5$		6.99	

Die Dampfdichte des Aethers $C_{12}H_{18}O_7$ würde 9.49 betragen.

Um auch dem Einwand zu begegnen, dass bei diesen Bestimmungen die Dampfdichte in Folge partieller Zersetzung zu niedrig ausgefallen sei, baten wir Hrn. Prof. Beckmann, den Aether der damals gerade von ihm publicirten Modification der Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmung zu unterziehen und erhielten darauf von ihm die folgenden Zahlen, für welche wir ihm noch nachträglich unseren verbindlichsten Dank abstatten.

Lösungsmittel, Eisessig, Schmelzpunkt + 16.7°.

Moleculare Erniedrigung = 39.

Substanzmenge in 15.38 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Molecular-gewicht
0.1340 g	0.871	0.165	206
0.3197 g	2.079	0.400	203
0.6412 g	4.169	0.790	206

Die gefundenen Werthe stimmen fast genau mit dem für $C_9H_{14}H_5$ sich berechnenden (202) überein, während Nef's Formel das viel höhere Moleculargewicht 274 voraussetzt.

Bei der oben auseinandergesetzten Darstellung des Aethers waren die Bedingungen so gewählt worden, wie sie als die günstigsten für die Bildung des Monocarbonsäureäthers erachtet werden mussten. Es blieb noch festzustellen, ob nicht ein anderes Resultat erzielt wird, wenn man umgekehrt verfährt, wenn man also, statt den Natracetessigäther in überschüssigen Chlorkohlensäureäther einzutragen, letzteren in berechneter Menge allmählich zu dem ersteren zufliessen lässt. Denn dann ist ja in der That die Möglichkeit gegeben, dass der anfänglich entstehende Monocarbonsäureäther sich mit dem noch vorhandenen Natracetessigäther zu freiem Acetessigäther und dem Natriumsalz des Monocarbonsäureäthers umsetzt und dass aus letzterem durch den neu zugefügten Chlorkohlensäureäther der Dicarbonsäureäther gebildet wird. Um auch diesen Einwand zu beseitigen, wurde Acetessigäther (1 Molekül) in dem 20 bis 30 fachen Volumen Aether gelöst und unter gutem Durchschütteln mit der berechneten Menge von feingepulvertem Natriumäthylat versetzt; alsdann wurde der Chlorkohlensäureäther (1 Molekül) sehr langsam und unter guter Abkühlung zutropfen gelassen und die Mischung schliesslich eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die weitere Verarbeitung geschah ganz in der früher auseinandergesetzten Weise und lieferte als Hauptproduct einen Aether, welcher sich in Zusammensetzung, Eigenschaften und Verhalten als vollkommen identisch mit dem Acetessigäther-Kohlensäureäther erwies [1]).

Das chemische Verhalten dieses Aethers kann hier füglich übergangen werden, da unsere diesbezüglichen Beobachtungen durch die Arbeiten von Michael und Nef überholt sind. Alles, was letzterer über seinen vermeintlichen »Acetcarbintricarbonsäureäther« mittheilt, muss eben auf den gemischten Kohlensäureäther

$$(C_6H_9O_2)-O-COOC_2H_5$$

bezogen werden; unter Anderem auch die Rückspaltung durch Natriumäthylat in Natracetessigäther, welche bei der angegebenen Formel leicht verständlich ist, während Nef's Formel

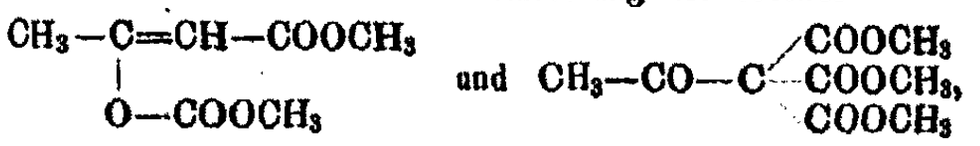
$$CH_3-CO-C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ -COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

---

[1]) Nef stellte bei seinen Versuchen den Natracetessigäther allerdings nicht mit Natriumäthylat, sondern mittels metallischen Natriums dar; weiter unten, bei der Einwirkung des Methylchlorocarbonats auf Natracetessigsäuremethyläther, wird indess gezeigt werden, dass diese Abweichung keinen Unterschied in der Natur des entstehenden Productes bedingt.

vielmehr einen Zerfall in Essigsäure und Methantricarbonsäureäther erwarten lässt [1]).

Zur Controlle wurde nun noch die Einwirkung von Chlorkohlensäuremethyläther auf Natracetessigsäuremethyläther studirt. Die Differenz in der Zusammensetzung der Aether



ist eine ziemlich erhebliche und beträgt für den Kohlenstoff fast 2 pCt., so dass in diesem Falle die Analyse allein schon sichere Auskunft bezüglich der Formel geben konnte. Zudem traf es sich günstig, dass der entstandene Aether krystallinisch und daher viel leichter in absolut reinem Zustande zu erhalten war als der Aethyläther. Zur Darstellung des Natracetessigsäuremethyläthers wurde diesmal metallisches Natrium, nicht Natriummethylat angewandt; die Einwirkung wurde in ätherischer Lösung vorgenommen und nach dem Verschwinden des Natriums der Chlorkohlensäuremethyläther (in berechneter Menge) allmählich zutropfen gelassen. Zum Ueberfluss hat Herr Fette später, nach dem Erscheinen der Nef'schen Abhandlung, die ganze Operation nochmals wiederholt unter peinlichster Innehaltung der dort angegebenen Bedingungen. Aber das Resultat entsprach genau dem bei dem Aethyläther erhaltenen, denn die Analyse ergab folgende mit der Formel $C_7H_{10}O_5$ scharf übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
C	48.35	48.31	48.50	48.27 pCt.
H	5.85	5.45	5.79	5.74 »

Die Dicarbonsäuremethyläther dagegen verlangt

C 46.55 pCt.
H 5.17 »

[1]) Wenig verständlich ist die Bemerkung in Nef's Abhandlung (S. 57): »Der Dicarbonsäureäther erweist sich auffallend beständig, da er« (hier folgen zunächst einige andere Gründe) »mit Phenylhydrazin in der Kälte unter Wasserabspaltung reagirt«. Nach dem Späteren (S. 107) wird der Aether dabei in ein Molekül Acetessigäther und 2 Moleküle Phenylhydrazincarbonsäureäther zerlegt. Man kann diese bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehende Abspaltung zweier Carboxäthylgruppen doch nicht wohl als Beweis einer auffallenden Beständigkeit anführen; wodurch die Ausscheidung von Wasser verursacht wird, ist nicht gesagt. Wenn Nef die Reaction quantitativ verfolgt, wird er zweifellos finden, dass dabei ein Molekül, nicht zwei Moleküle Phenylhydrazincarbonsäureäther gebildet werden, zugleich mit dem Phenylhydrazid des Acetessigäthers, dessen Entstehen die Wasserabscheidung verursacht:

Die Raoult-Beckmann'sche Moleculargewichtsbestimmung, mit Eisessig als Lösungsmittel, ergab:

Menge Substanz in 20.3832 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.3689 g	1.8098	0.390	181

Mit Benzol als Lösungsmittel wurde gefunden:

Menge Substanz in 17.025 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.0928 g	0.5450	0.16	166
0.2328 »	1.3674	0.40	167

Für $(C_5H_7O_2)-O-COOCH_3$ berechnet sich als Moleculargewicht 174, für $(C_7H_6O_3)(COOCH_3)_2$ der viel höhere Werth 232.

Der Siedepunkt dieses Aethers wurde bei 19 mm Druck zu 124—126° gefunden; unter gewöhnlichem Drucke siedet er unter geringer Zersetzung bei 224—226° (Thermometer bis 140° im Dampf). Das flüssige Destillat erstarrt rasch und unter erheblicher Temperaturerhöhung — das Thermometer stieg dabei von 15° auf 35° — zu einer schönkrystallinischen Masse, welche bei 37—38° wieder schmilzt. Der Aether ist unlöslich in Alkalien und wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Falls es noch weiterer Beweise für die Unrichtigkeit der Nef'schen Behauptung bedürfte, so würde sich ein solcher aus dem Folgenden ergeben. Es ist gewiss auffallend, dass der alkaliunlösliche Aethyläther, um den es sich im Vorigen handelte und der nach Nef ein Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers sein soll, nur wenige Grade höher siedet als der bei derselben Reaction in kleiner Menge mitgebildete Monocarbonsäureäther (Acetmalonsäureäther). Im Allgemeinen pflegt doch der Eintritt einer neuen Carboxäthylgruppe eine sehr bedeutende Siedepunktserhöhung zu bewirken, welche selbst bei hochsiedenden Aethern 40—60° beträgt, wie aus dem Beispiel von Malonsäureäther (Sdp. 195°) und Methantricarbonsäureäther (Sdp. 253°) hervorgeht. Diesen befremdlichen Umstand sucht Nef nun zu erklären durch die verschiedene Constitution der beiden Aether, welche nach ihm folgende Formeln besitzen:

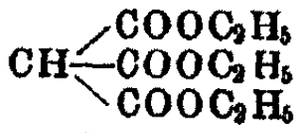
$$CH_3-C(OH)=C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad CH_3-CO-C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ -COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

Der Wegfall der Doppelbindung, der Uebergang der ungesättigten Verbindung in die gesättigte, soll die durch den Zuwachs der Carboxäthylgruppe bewirkte doch jedenfalls sehr bedeutende Siedepunktserhöhung nahezu aufheben. Dagegen können nun schon die gleich-

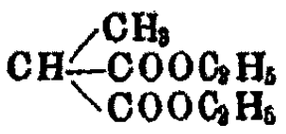
mässig aufsteigenden Siedepunkte des Acetessigäthers und seines Mono- und Dimethylderivats angeführt werden, von denen nach Nef's Ausführungen nur die letztere Verbindung ein wahres Keton sein soll, während die beiden anderen nach ihm ungesättigte Verbindungen darstellen:

$CH_3-C(OH)=CH-CO_2C_2H_5$, Sdp. 181°
$CH_3-C(OH)=C(CH_3)-CO_2C_2H_5$, Sdp. 186°
$CH_3-CO-C(CH_3)_2-CO_2C_2H_5$, Sdp. 190°.

Für den Augenblick soll aber die Möglichkeit obiger Erklärung zugegeben und die Unwahrscheinlichkeit von Nef's Ansicht nur an solchen Verbindungen demonstrirt werden, bei denen von dem Vorhandensein einer Doppelbindung nicht die Rede sein kann. Der Ersatz einer an Kohlenstoff gebundenen Carboxäthylgruppe durch Methyl hat immer eine bedeutende Siedepunktserniedrigung zur Folge, wofür Methantricarbonsäureäther und Methylmalonsäureäther den am zweckmässigsten Beleg bilden:

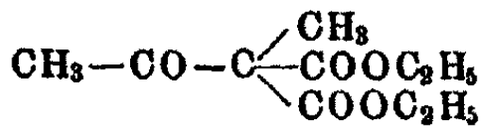


Sdp. 253°

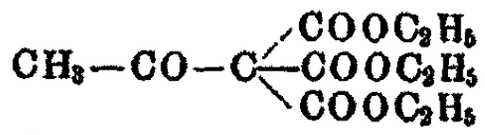


Sdp. 195°

der Unterschied beträgt trotz der hohen Siedepunkte noch immer circa 60°. Lässt sich nun zeigen, dass der Aether



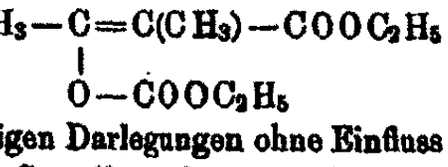
nicht niedriger, sondern im Gegentheil höher siedet als der Aether, für welchen Nef die Formel



behauptet, so ist damit doch gewiss ausgeschlossen, dass dieser zweite Aether die ihm zugeschriebene Formel besitzen kann.

Um nun in Nef's Gedankenkreis zu verbleiben, müsste sich der erste Aether als einziges Reactionsproduct bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf das Natriumsalz des Methylacetessigäthers bilden [1]); ein zweimaliger Eintritt der Carbox-

[1]) Thatsächlich wird auch dieser Aether wohl kein ächter Carbonsäureäther des Methylacetessigäthers sein, sondern ein gemischter Kohlensäureäther:



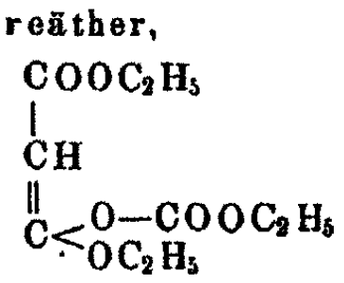
was natürlich auf die obigen Darlegungen ohne Einfluss ist, bei denen es sich darum handelt, Nef auf Grundlage der von ihm angenommenen Reactionsvorgänge zu widerlegen.

äthylgruppe ist in diesem Falle ja ausgeschlossen. Herr Hori, welcher die diesbezüglichen Verhältnisse auf meinen Wunsch untersuchte, fand, dass das Product der Umsetzung aus einem Aether besteht, der in der That die erwartete Zusammensetzung $(C_7H_{11}O_3)-COOC_2H_5$ resp. $(C_7H_{11}O_2)-O-COOC_2H_5$ besitzt:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$
C	55.31	55.55 pCt.
H	7.50	7.41 »

Dieser Aether ist eine farblose, in wässrigen Alkalien unlösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.085 bei 15°. Er siedet bei unter 15 mm Druck bei 136—139°, also einige Grade höher als der Aether aus Acetessigäther und Aethylchlorocarbonat, während er, wenn letzterer die Nef'sche Formel besässe, 50—60° niedriger sieden müsste.

Zugleich ist von Herrn Dr. Zedel auch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Natriummalonsäureäther nochmals untersucht worden. Seine Versuche, unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, bestätigen vollkommen die Angaben von Conrad und Guthzeit[1]), wonach als ausschliessliches Product Methantricarbonsäureäther, $CH(COOC_2H_5)_3$, gebildet wird. Die Beschreibung, welche die Genannten von dem Aether geben, namentlich bezüglich seines chemischen Verhaltens, lässt die Vermuthung aufkommen, als handele es sich hier um einen neutralen Körper ohne saure Eigenschaften; in diesem Sinne ist sie auch von Michael[2]) gedeutet worden. Aus der neutralen Beschaffenheit aber glaubte ich schliessen zu sollen, dass in dem Körper entweder der gemischte Kohlensäureäther,



oder der Methantetracarbonsäureäther, $C(COOC_2H_5)_4$, vorliegt, welcher zufällig fast dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der Tricarbonsäureäther:

	Berechnet für $CH(COOC_2H_5)_3$	für $C(COOC_2H_5)_4$
C	51.72	51.32 pCt.
H	6.90	6.58 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. **214**, 30.
[2]) Journ. für prakt. Chemie **37**, 478.

Beides hat sich nicht bestätigt. Zwei Dampfdichtebestimmungen des schönkrystallinischen, bei 28° schmelzenden Aethers nach der Hofmann'schen Methode [1]) ergaben die Werthe 7.63 und 7.60, während sich für den Tricarbonsäureäther die Dampfdichte zu 8.03, für den Tetracarbonsäureäther zu 10.53 berechnet. Die von Herrn Professor Beckmann freundlichst übernommene Moleculargewichtsbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

I. Lösungsmittel Eisessig;

Menge Substanz auf 15.32 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.2482	1.620	0.270	234
0.5417	3.536	0.575	240

II. Lösungsmittel Benzol;

Menge Substanz auf 15.46 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.1812	1.172	0.260	221
0.5562	3.598	0.810	218

Für den Tricarbonsäureäther beträgt das Moleculargewicht 232, für den Tetracarbonsäureäther 304.

Andererseits erwies sich der Körper als eine Substanz von stark sauren Eigenschaften; mit Leichtigkeit wurde er, wie dies von einer Verbindung $CH(COOC_2H_5)_3$ zu erwarten war, von verdünnten wässerigen Alkalien gelöst. Um festzustellen, dass dabei nur Lösung und nicht etwa Zersetzung stattfindet, wurde der Aether unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Normalnatronlauge geschüttelt und aus der klaren Lösung durch Salzsäure wieder gefällt; er war vollkommen unverändert, siedete nach wie vor bei 252—254° und schmolz nach dem Erstarren bei 28°. Ueberhaupt ist die Verbindung beständiger als man nach den vorliegenden Angaben vermuthen sollte; bei sechsstündigem Erhitzen mit Alkohol auf 150° blieb sie der Hauptsache nach unverändert, die erwartete Spaltung in Aethylmalonat und Aethylcarbonat war nicht eingetreten [2]).

Michael, welcher bei Wiederholung der Conrad-Guthzeit'schen Versuche gleichfalls nur einen alkalilöslichen Aether erhielt, schwankt, ob nicht auf Grund der Angaben der Genannten doch vielleicht die Existenz einer dem Methantricarbonsäureäther isomeren,

[1]) Ausgeführt in Toluidindampf (199°).

[2]) Diacetessigäther wird, wie ich fand, unter solchen Bedingungen glatt in Essigäther und Acetessigäther gespalten.

physikalisch sehr ähnlichen, chemisch aber verschiedenen Verbindung anzunehmen sei. Mir scheint indess, dass Michael aus den betreffenden Angaben mehr herausliest als thatsächlich darin enthalten ist; es ist dort nur gesagt, dass der Aether durch Alkalien leicht zersetzt wird, nicht aber, dass er unlöslich in denselben ist. Ich habe die Darstellung genau nach der Vorschrift von Conrad und Guthzeit wiederholt und das dabei resultirende Product für völlig identisch befunden mit dem nach Michael's Angaben bereiteten. Auch Nef[1]) giebt an, nur einen alkalilöslichen Aether erhalten zu haben.

---

263. L. Claisen: Ueber die Constitution des Acetessigäthers uud der sogenannten Formylverbindungen der Säureäther und Ketone.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Der umfangreichen Literatur über die Constitution des Acetessigäthers hat Nef[2]) vor Kurzem eine neue Abhandlung hinzugefügt, in welcher er den Nachweis versucht, dass dieser Körper, welchem meistens die Formel

$$CH_3 — CO — CH_2 — COOC_2H_5$$

beigelegt wird, thatsächlich ein Oxycrotonsäureäther

$$CH_3 — C(OH) = CH — COOC_2H_5$$

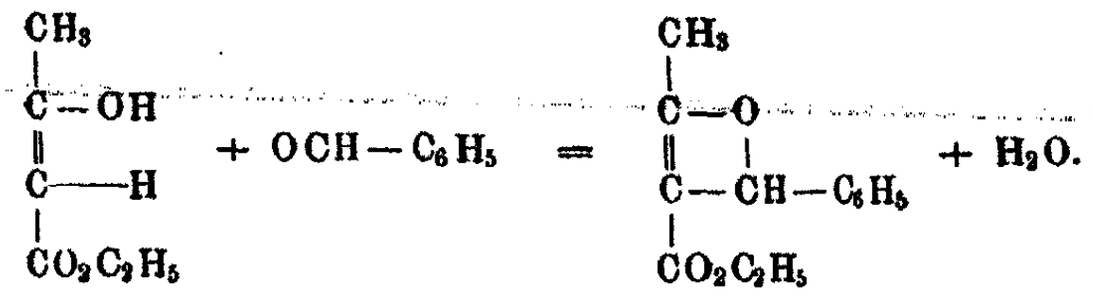
ist. Diese letztere Formel ist bekanntlich von Geuther, dem Entdecker des Acetessigäthers, immer für die wahrscheinlichere erachtet worden, ohne dass es ihm gelang, die Mehrzahl der Chemiker von der Richtigkeit derselben zu überzeugen. Wenn sie neuerdings wieder mehr in Discussion gezogen worden ist, so mag dies zum Theil den Versuchen zuzuschreiben sein, welche ich vor einigen Jahren[3]) über den Mechanismus der Acetessigätherbildung anstellte und welche mich zu der Ansicht führten, dass die Alkalisalze dieses Aethers die Formel

$$CH_3 — C(OMe) = CH — COOC_2H_5$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 266, 116.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 266, 52.
[3]) Diese Berichte XX, 651, u. XXI, 1154.

besitzen [1]). Auch für den freien Acetessigäther habe ich eine Zeit lang die Geuther'sche Formel vertheidigt und zu ihrer Stütze darauf hingewiesen, dass der Aether gegen Benzaldehyd ein anderes Verhalten zeigt, als es von einem Acetoncarbonsäureäther erwartet werden sollte. Denn während Aceton sich mit Benzaldehyd leicht und glatt zu Dibenzalaceton verbindet, liefert der Acetessigäther nur ein Monobenzalderivat. Die Methylgruppe des Aethers scheint also nicht befähigt, einen Benzalrest aufzunehmen und verhält sich in dieser Beziehung anders, als die Methylgruppen der Ketone. Zur Erklärung dieser Thatsache glaubte ich die Entstehung des Monobenzalacetessigäthers durch folgendes Schema ausdrücken zu sollen:



Ein zwingender Grund für die Geuther'sche Formel leitet sich indess daraus nicht her; denn angenommen selbst, dass der Benzalacetessigäther die angegebene Constitution besitzt, was noch nicht sicher feststeht, so kann, wie dies Michael [2]) ausgeführt hat, die Bildung eines solchen Körpers schliesslich auch mit der Ketonformel in Einklang gebracht werden.

Die Schwierigkeit in der Beurtheilung der Constitution des Acetessigäthers liegt darin, dass, wie man es jetzt als zweifellos festgestellt betrachten kann und wozu auch Nef durch Untersuchung des Phenylhydrazids einen dankenswerthen Beitrag geliefert hat, zweierlei Arten von Abkömmlingen aus dem Acetessigäther erhaltbar sind, Derivate des eigentlichen Acetoncarbonsäureäthers und solche des Oxycroton-

---

[1]) Auf die Constitution des Natracetessigäthers ist im Folgenden nicht weiter eingegangen; mit Michael (Journ. für prakt. Chem. 37, 473) bin ich der Ansicht, dass diese Frage zu trennen ist von derjenigen nach der Structur des Acetessigäthers selbst. Umsetzungen wie diejenige des Phenolnatriums mit Diazobenzolchlorid zu $C_6H_4(OH)-N=N-C_6H_5$ und zahlreiche andere zeigen, dass der mit dem Metallatom einer organischen Verbindung sich austauschende Rest nicht nothwendig an die Stelle zu treten braucht, welche vorher das Metall einnahm. Solche abnorm verlaufende Reactionen, wie sie bei dem Phenolnatrium die Ausnahme bilden, können beim Natracetessigäther, als Folge von dessen eigenthümlicher Constitution, vielleicht die Regel sein. Ein sicher festgestelltes Beispiel der Bildung einer Verbindung

$$CH_3-C(OR)=CH-CO_2C_2H_5$$

aus dem Natracetessigäther ist in der vorigen Abhandlung enthalten.

[2]) loc. cit. S. 479.

säureäthers. Die Bildung einer Klasse von Verbindungen muss also jedenfalls auf Umlagerungen zurückgeführt werden, über deren Natur, da die Zwischenproducte in der Regel nicht isolirbar sind, man nur Vermuthungen hegen kann. Immer verbleibt dann die missliche Frage, welche Klasse von Abkömmlingen man als maassgebend für die Constitution der Muttersubstanz betrachten soll. Dass auf diesem Wege keine sichere Auskunft gewinnbar ist, zeigt der Umstand, dass die angegebene Frage von dem Einen in diesem, von dem Anderen in jenem Sinne beantwortet wird. Giebt man diesen Weg als aussichtslos auf, so bieten sich zwei andere dar. Zunächst die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, die wohl in Zukunft, nach Ansammlung eines grösseren Vergleichsmaterials, hauptsächlich zur Entscheidung derartiger Fragen herangezogen werden wird. Der andere Weg besteht darin, dass man Verbindungen darstellt, welche zweifellos die im Acetessigäther supponirten Atomcombinationen

$$-CO-CH_2-CO \quad \text{resp.} \quad -CO-CH=C(OH)-$$

enthalten, und deren Verhalten mit dem des Acetessigäthers vergleicht. Zeigt sich dann, dass Körper, welche unzweifelhaft der zweiten Formel entsprechen, ganz andere Reactionsverhältnisse darbieten als der Acetessigäther, so kann dieser nicht eine analoge Constitution besitzen und muss als ein wahrer Ketonsäureäther betrachtet werden.

Beide Wege führen nun übereinstimmend zu dem Resultat, dass der Acetessigäther, im Gegensatz zu der Geuther-Nef'schen Ansicht, die Formel $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$ besitzt.

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften des Aethers ist schon von Brühl[1]) darauf hingewiesen worden, dass das refractrometrische Verhalten zu Gunsten der Ketonformel spricht. Der Unterschied in den berechneten Molecularrefractionen (31.53 resp. 31.78 gegen 32.55 resp. 32.72) ist allerdings nicht gross, wenn er auch, wie Brühl versichert, ausserhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegt. Viel erheblicher ist, worauf mein Freund W. H. Perkin jun. mich aufmerksam zu machen die Freundlichkeit hatte, die Differenz in den magnetischen Molecularrotationen, wie letztere sich auf Grundlage der schönen und umfangreichen Untersuchungen von W. H. Perkin sen. für die beiden Formeln berechnen lassen. Als Beispiel sei hier die Ableitung der magnetischen Molecularrotation des Acetoncarbonsäureäthers $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$ aus derjenigen des Acetons mitgetheilt. Die letztere ist von Perkin jun. zu 3.514 gefunden worden; der Zuwachs, den die Molecularrotation erfährt, wenn ein am Kohlenstoff befindliches Wasserstoffatom durch die Gruppe $COOC_2H_5$

[1]) Diese Berichte XXV, 366.

ersetzt wird, ist eine nahezu constante Grösse, wie folgende Beispiele zeigen:

M.-R.[1]) für Ameisenäther	. . . . .	3.564
M.-R. für H_2	. . . . .	0.508
		3.056.
M.-R. für Capronsäureäther	. . . . .	8.509
M.-R. für Pentan	. . . . .	5.638
		2.871.
M.-R. für Bernsteinsäureäther	. . . . .	8.380
M.-R. für Propionsäureäther	. . . . .	5.452
		2.928.
M.-R. für Malonsäureäther	. . . . .	7.410
M.-R. für Essigäther	. . . . .	4.462
		2.948.

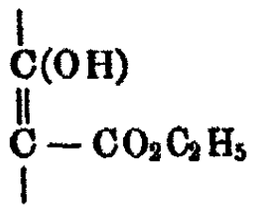
Als Mittel aus diesen Zahlen ergiebt sich 2.951; es berechnet sich also die Molecularrotation für $CH_3 - CO - CH_2 - COOC_2H_5$ zu $3.514 + 2.951 = 6.465$.

Fast zu demselben Resultat gelangt man, wenn man, vom Essigäther ausgehend, der für diesen Körper ermittelten Molecularrotation den Zuwachs zuaddirt, welcher bei anderen Verbindungen stattfindet, wenn ein Wasserstoffatom durch den Acetylrest ersetzt wird. Als Mittel mehrerer Rechnungen wurde hier der Werth 6.497 erhalten.

Für den Oxycrotonsäureäther dagegen stellt sich, welchen Vergleich man auch zu Grunde legt, der Werth bedeutend höher; zwei Rechnungen ergaben hier 8.109 und 8.167.

Die von Perkin sen. gefundene Molecularrotation des Acetessigäthers ist 6.501; sie stimmt also mit der für die Ketonformel sich berechnenden (6.481 als Mittel aus den obigen Zahlen) fast genau überein.

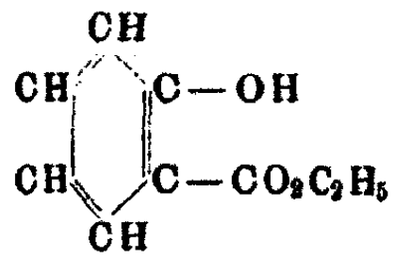
Giebt man dem Acetessigäther mit Geuther und Nef die Formel $CH_3 - C(OH) = CH - CO_2C_2H_5$, so muss es doch auffallen, dass die in ihm angenommene Hydroxylgruppe nicht durch die Reactionen nachweisbar ist, durch welche sie sonst leicht und sicher erkannt werden kann. Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid führen selbst beim Erhitzen den Aether nicht in eine Acetylverbindung über. Die von Nef im Acetessigäther angenommene Atomgruppirung



---

[1]) M.-R. = Molecularrotation.

ist, wenn man die Kekulé'sche Benzolformel zu Grunde legt, im Salicylsäureäther enthalten:

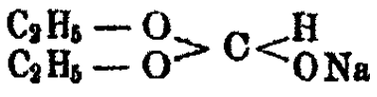


von letzterem aber weiss man, dass er in seinem Verhalten durchaus von dem Acetessigäther abweicht. Dagegen kann zwar eingewandt werden, dass aromatische Hydroxylverbindungen nicht ohne weiteres mit aliphatischen vergleichbar sind; auch haben ja v. Baeyer's Untersuchungen das Vorhandensein von eigentlichen Doppelbindungen im Benzolkern ziemlich unwahrscheinlich gemacht. Sicher kann die Frage nur entschieden werden, wenn es gelingt, Verbindungen der angegebenen Art mit offener Kette darzustellen und ihr völlig verschiedenes Verhalten von dem des Acetessigäthers darzuthun.

Diese Lücke ist nun ausgefüllt worden durch eine Arbeit, welche ich vor zwei Jahren und zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. A. W. Bishop über die Constitution der sogenannten Formylderivate der Ketone und der Säureäther ausgeführt und in den Sitzungsberichten der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften [1]) veröffentlicht habe. In dieser Abhandlung, die den meisten Fachgenossen wohl nur durch einen kurzen Auszug in diesen Berichten [2]) bekannt geworden ist, habe ich gezeigt, dass die erwähnten Körper keine eigentlichen Formyl-, sondern Oxymethylenverbindungen sind; nicht das Radical Formyl ist in ihnen enthalten, sondern die Gruppe >CH(OH), welche sich zum Formyl verhält wie die zweiwerthige Oximidogruppe zum einwerthigen Nitrosorest:

HO — N = O	Salpetrige Säure	HO — CH = O	Ameisensäure
— N = O	Nitrosogruppe	— CH = O	Formyl
HO — N =	Oximidogruppe	HO — CH =	Oxymethylen.

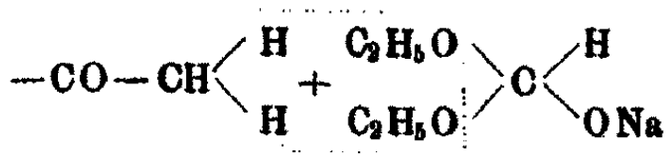
Die Entstehung solcher Oxymethylenverbindungen aus einem wahren Formylderivat, dem Ameisenäther, ist leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass dieser sich mit dem als Condensationsmittel dienenden Natriumäthylat zu einem Additionsproduct:



---

[1]) Jahrgang 1890, 445; Bishop, Inauguraldissertation, München 1890.
[2]) Diese Berichte, Referate XXIV, 86.

verbindet; die Umsetzung mit der in den Säureäthern und Ketonen enthaltenen Gruppirung $-CO-CH_3$ (resp. $-CO-CH_2-R$) erfolgt dann nach dem Schema:



$$= -CO-CH=C\begin{matrix}H\\ ONa\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

Die so resultirenden Verbindungen $-CO-CH=CH(OH)$ und $-CO-C(R)=CH(OH)$ sind meines Wissens die ersten [1]), welche die Erlenmeyer'sche Regel durchbrechen, dass der in offenen Ketten enthaltene Complex $>C=CH(OH)$ sich allemal in die Aldehydform $>CH-COH$ umlagern müsse. Im Gegentheil zeigt sich, dass, wenn im Acetaldehyd oder seinen Homologen $R-CH_2-COH$ ein Wasserstoffatom der Methyl- resp. Methylengruppe durch ein Säureradical ersetzt ist, dadurch eine Verschiebung der Aldehydform in die Vinylalkoholform bedingt wird [2]):

[1]) Die Angaben über die Existenz des Vinylalkohols bedürfen wohl noch weiterer Bestätigung.

[2]) Dasselbe, was hier durch den Eintritt eines stark negativen Radicals bewirkt wird, scheint auch beim Ersatz zweier Wasserstoffatome des Acetaldehyds durch zwei (bekanntlich schwächer negative) Phenylgruppen zu erfolgen. Schon Zincke hat bei der Beschreibung des Diphenylacetaldehyds (Ann. Chem. Pharm. 198, 132) seine Verwunderung darüber ausgesprochen »dass einige der erhaltenen Resultate nicht bei einem Körper erwartet werden konnten, welcher durch die Formel:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}>CH-COH$$

ausgedrückt werden muss«; sie erklären sich aber leicht, wenn man den Aldehyd als eine Oxymethylenverbindung, also als einen diphenylirten Vinylalkohol

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}>C=CH(OH)$$

betrachtet. Der Körper giebt bei der Oxydation nicht Diphenylessigsäure, sondern Benzophenon, genau wie Oxymethylencampher nicht zu Camphocarbonsäure, sondern zu Campherchinon oxydirt wird; beim Erhitzen mit Alkalien entsteht Diphenylmethan, was vollkommen der durch Alkalien bewirkten Rückspaltung des Oxymethylencamphers in Ameisensäure und Campher entspricht. Eine sichere Entscheidung über die Constitution des »Diphenylacetaldehyds« muss natürlich weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

$CH_3 - COH$ = Acetaldehyd,
$C_6H_5 - CO - CH_2 - COH$ = Benzoylirter Acetaldehyd, unbeständig, sich umlagernd in
$C_6H_5 - CO - CH = CH(OH)$ = Benzoylirter Vinylalkohol.

Es sind bis jetzt 4 Klassen von Oxymethylenverbindungen bekannt, welche theils von Wislicenus jr., theils von mir und meinen Mitarbeitern durch Einwirkung von Ameisenäther auf den Essigäther, auf die Aether primärer Säuren $R - CH_2 - COOC_2H_5$, auf die Methylketone $CH_3 - CO - R$ und die Methylenketone $R - CH_2 - CO - R$ dargestellt worden sind:

1. $CH(OH) = CH - COOC_2H_5$ 3. $CH(OH) = CH - CO - R$
2. $CH(OH) = C(R) - COOC_2H_5$ 4. $CH(OH) = C(R) - CO - R$.

Zur vierten Kategorie gehört der Oxymethylencampher (früher als Formylcampher oder Campheraldehyd bezeichnet):

$$CH(OH) = C(-CO-C_8H_{14})$$

für welchen durch die Arbeit von Hrn. Dr. Bishop die Constitution zuerst mit Sicherheit ermittelt wurde. Daran schloss sich die Untersuchung anderer »formylirter« Methylenketone und der »formylirten« Säureäther $CH(OH) = C(R) - COOC_2H_5$, deren durch Hrn. Dr. Seibert studirtes Verhalten keinen Zweifel liess, dass sie dem Oxymethylencampher analog constituirt sind. Soweit sind die Resultate bereits in der früheren Abhandlung mitgetheilt und dort ist auch schon, am Beispiel des Oxymethylencamphers und des Camphocarbonsäureäthers, das durchaus verschiedene Verhalten der »Formylverbindungen« von den 1.3-Ketonsäureäthern ziemlich eingehend besprochen worden. Die weitere Untersuchung hat sich namentlich auf das Oxymethylenaceton, $CH(OH) = CH - CO - CH_3$ erstreckt, während ich die schon begonnene Bearbeitung des Oxymethylenessigäthers $CH(OH) = CH - COOC_2H_5$ auf seinen Wunsch Hrn. v. Pechmann überliess, welcher seine diesbezüglichen Versuche vor Kurzem mitgetheilt [1]) und dabei auch die Differenzpunkte im Verhalten des Natracetessigäthers und des Natriumformylessigäthers hervorgehoben hat. Bei aller Anerkennung, die ich dieser schönen und werthvollen Arbeit zolle, kann ich indess die Ansicht nicht unterdrücken, dass sie die Oxycrotonsäureätherformel des Acetessigäthers nicht in dem Maasse widerlegt wie die von mir aufgefundenen und zum Theil schon früher mitgetheilten Thatsachen. Denn v. Pechmann basirt seine Schlüsse hauptsächlich auf die Umsetzung des

[1]) Diese Berichte XXV, 1040.

Natriumformylessigäthers mit Benzoylchlorid, wobei ein neutrales und zweifellos nach der Formel:

$$CH(O.C_7H_5O) = CH - COOC_2H_5$$

zusammengesetztes Benzoat gebildet wird. Der Rückschluss daraus auf die Constitution des freien Formylessigäthers büsst aber doch erheblich an Beweiskraft ein durch die von Michael und mir festgestellte Thatsache, dass Natracetessigäther mit Chlorkohlensäureäther einen ebenfalls neutralen und zweifellos analog constituirten Aether liefert, so dass, wenn man auf diese Umsetzung den Hauptnachdruck legen wollte, daraus für den Acetessigäther die Nef'sche Formel sich ergeben würde. Die anderen und zutreffenderen Gründe, wie die Acetylirbarkeit und Benzoylirbarkeit der freien Oxymethylenverbindungen $CH(OH) = C(R) - CO -$ und deren Nichtoxydirbarkeit zu einer Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt, sind, wie dies übrigens v. Pechmann selbst in loyaler Weise hervorhebt, meinen früheren Arbeiten entnommen oder doch Uebertragungen der dort beschriebenen Reactionen auf andere analog gebaute Körper.

Zum Vergleich mit dem Acetessigäther eignen sich, wie gesagt, am besten die Oxymethylenverbindungen $CH(OH) = C(R) - CO -$ [1]), da diese auch in freiem Zustande beständig und zum Theil sogar unzersetzt destillirbar sind, während die einfacheren

$$CH(OH) = CH - CO -$$

nur als Natriumsalze existiren und bei der Abscheidung aus den letzteren sehr rasch in Condensationsproducte übergehen. Die ersterwähnten Körper enthalten nun die von Nef im Acetessigäther angenommene Combination einer Kohlenstoffdoppelverbindung mit anliegender Hydroxyl- und Carbonylgruppe

$$-C(OH) = \underset{|}{C} - CO - \ ;$$

ihr Verhalten ist aber ein von jenem so grundverschiedenes, dass es jeden Gedanken an eine analoge Constitution des Acetessigäthers ausschliesst; sie reagiren eben wie hydroxylhaltige Substanzen. Durch Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid werden sie (in freiem Zustande) ebenso leicht wie die Phenole in neutral reagirende, alkaliunlösliche Acetate und Benzoate $(CH_3-CO)-O-CH=C(R)-CO-$ und $(C_6H_5-CO)-O-CH=C(R)-CO-$ übergeführt; dieselben Benzoate entstehen, wenn man die Natriumsalze in ätherischer Suspension oder nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren in wässerig-alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt. — Die

[1]) Die Versuche wurden mit Oxymethylencampher, sowie mit den Oxymethylenderivaten des Phenylessigäthers, Aethylphenylketons und des Desoxybenzoïns ausgeführt.

Natriumsalze, mit Jodäthyl erhitzt, tauschen leicht das Natrium aus und geben Oxyäthylverbindungen [1])

$$C_2H_5 - O - CH = C(R) - CO - \quad ,$$

während bei der Einwirkung von Alkylhaloïden auf Natracetessigäther der Alkylrest stets an den Kohlenstoff tritt. — Durch Phosphortrichlorid erhält man aus den (freien) Oxymethylenverbindungen Chloride

$$Cl - CH = C(R) - CO -$$

und diese wiederum, mit Natriumalkylaten behandelt, liefern Oxyalkylverbindungen, welche identisch sind mit den aus den Natriumsalzen und Jodalkylen erzeugten. — Die Alkyläther sind durch alkoholisches Kali verseifbar; sie verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Aether der organischen Carbonsäuren; die Alkyläther der Phenole werden bekanntlich von Alkalien nicht zerlegt. — Oxydationsmittel wirken auf die (freien) Oxymethylenverbindungen so ein, dass die Doppelbindung durchschnitten und der Oxymethylenrest durch Sauerstoff ersetzt wird [2]) (nachgewiesen durch Oxydation des Oxymethylencamphers zu Campherchinon):

$$-CO-C(R)=CH(OH) + 3\,O = -CO-C(R)=O + CO_2 + H_2O.$$

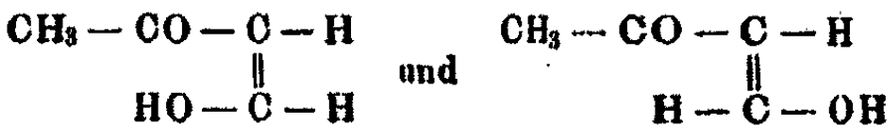
Indem ich bezüglich der Einzelheiten der hier nur im Allgemeinen auseinandergesetzten Reactionen auf eine spätere ausführlichere Veröffentlichung verweise, möchte ich im Folgenden noch einen speciellen Punkt berühren, mit dessen Untersuchung die Herren Dr. Roosen und Sinclair zur Zeit beschäftigt sind. Die in mancher Hinsicht zu Tage tretende Analogie zwischen den Oxymethylen- und den Isonitrosoverbindungen lässt ähnliche Isomerieen voraussehen, wie sie in den letzten Jahren vielfach bei den Oximen beobachtet worden sind; so würden beispielsweise für das Oxymethylenaceton die beiden Configurationen

---

[1]) Die Natriumsalze des Oxymethylenacetons und des Oxymethylenacetophenons setzen sich mit Jodmethyl und Jodäthyl nicht um, wenigstens nicht bei 100°.

[2]) Bemerkenswerth ist die Angabe von Kauffmann (diese Berichte XVI. 686), dass der von ihm aus β-Naphtol und Chloroform dargestellte β-Naphtolaldehyd $C_{10}H_6{<}^{COH\ (\alpha)}_{OH\ (\beta)}$ bei der Oxydation nicht die entsprechende β-Naphtolcarbonsäure, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure β-Naphtochinon liefert; er verhält sich in dieser Hinsicht wie die isomere Oxymethylenverbindung

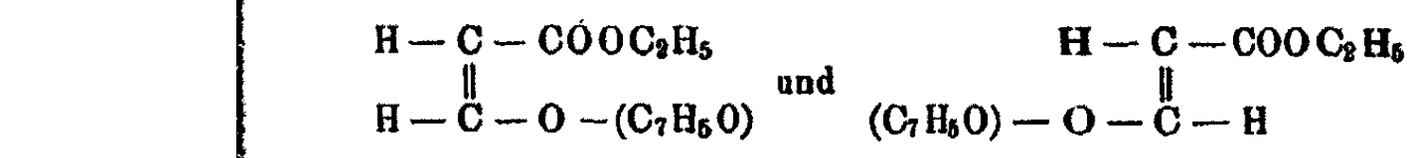
$$C_{10}H_6{<}^{CH(OH)}_{O}\ .$$



denkbar sein. In der That tritt nun das Benzoat des Oxymethylencamphers, wie Herr Sinclair constatirt hat, in zwei Modificationen auf, von denen die eine niedriger schmelzende mit Leichtigkeit in die andere höherschmelzende verwandelt werden kann. Aehnliche Verhältnisse sind von Wislicenus [1]) bei dem »Formylphenylessigäther« beobachtet worden; ausser dem flüssigen Aether erhielt derselbe einen krystallinischen, welcher beim Erhitzen in den ersteren übergeht. Die Ursache der Isomerie bedarf in beiden Fällen noch der Aufklärung. Wie leicht man übrigens auf diesem Gebiete Täuschungen ausgesetzt ist, geht aus den folgenden von Hrn. Dr. Roosen gemachten Beobachtungen hervor. Schon vor längerer Zeit, noch vor dem Erscheinen der v. Pechmann'schen Abhandlung, hatte derselbe das Benzoat des Formylessigäthers

$$(C_7H_5O) - O - CH = CH - COOC_2H_5$$

dargestellt und zwar sowohl durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Aether suspendirte Natriumsalz, wie auch nach der Schotten-Baumann'schen Methode in wässerig-alkalischer Lösung. Der Körper schmolz bei 35°, also ca. 30° höher als die v. Pechmann beschriebene Verbindung [2]). Der Gedanke lag nahe, dass auch hier eine durch die Formeln



auszudrückende stereochemische Verschiedenheit im Spiele sei und eine Bestätigung hierfür schien das Verhalten des Natrium-Oxymethylenacetons gegen Benzoylchlorid zu liefern, wobei zwei prächtig krystallisirende und alle Kriterien der Reinheit besitzende Verbindungen erhalten wurden, von denen die eine bei 93°, die andere bei 117° schmolz. Die Analyse schien keinen Zweifel zu lassen, dass hier zwei isomere Benzoate des Oxymethylenacetons

$$CH_3 - CO - CH = CH - O - (C_7H_5O)$$

vorlagen:

[1]) Diese Berichte 20, 2933.

[2]) Der Körper ist später nochmals unter genauer Innehaltung der von v. Pechmann angegebenen Bedingungen dargestellt worden; anfangs ölig, erstarrte er allmählich zu den bei 35° schmelzenden Krystallen. Danach dürfte die Differenz in den Schmelzpunkten wohl nur einer geringen Verunreinigung der von v. Pechmann erhaltenen Substanz zuzuschreiben sein.

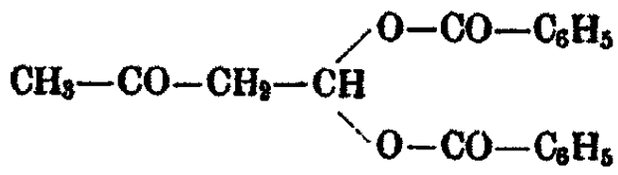
	I. Verbindung vom Schmp. 93°	II. Verbindung vom Schmp. 117°		Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$
C	69.40	69.42	69.33	69.47 pCt.
H	5.24	5.08	5.27	5.26 »

Da indess Versuche, die eine Substanz in die andere umzuwandeln, fehlschlugen, wurden Moleculargewichtsbestimmungen vorgenommen, um festzustellen, ob der eine Körper nicht vielleicht ein Polymeres des anderen sei. Auch diese Ansicht erwies sich als unrichtig; der eine Körper (Schmp. 93°) besass allerdings das Moleculargewicht des Benzoats des Oxymethylenacetons (gefunden 191, berechnet 190); für den anderen bei 117° schmelzenden wurde aber nicht das Doppelte des angegebenen Werthes (380), sondern als Mittel aus mehreren Bestimmungen 313 gefunden. Die letztere Zahl entspricht nun ziemlich annähernd dem Moleculargewicht einer Verbindung $C_{18}H_{16}O_5$, also einem Additionsproduct von Benzoësäure und dem Benzoat $C_{11}H_{10}O_3$, dessen procentische Zusammensetzung zufälliger Weise fast genau dieselbe ist wie die des einfachen Benzoats:

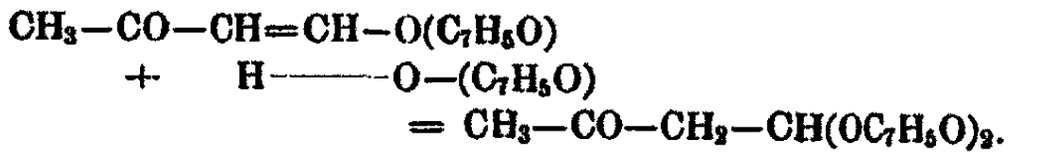
	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3$	Ber. für $C_{18}H_{16}O_5$
C	69.47	69.23 pCt.
H	5.26	5.12 »

Der Beweis für diese Beziehung der beiden Substanzen zu einander konnte leicht dadurch erbracht werden, dass wir die niedriger schmelzende Verbindung mit überschüssiger Benzoësäure einige Zeit zusammenschmolzen, wobei Addition und ein fast vollständiger Uebergang in die höherschmelzende Substanz stattfand. In gleicher Weise konnte eine Anlagerung von Benzoësäure an das Benzoat des Oxymethylenacetophenons erzielt werden; bei dem Benzoat des Formylessigäthers ist sie uns dagegen nicht gelungen.

Seinem chemischen Verhalten nach scheint das Dibenzoat die Formel



zu besitzen; die Anlagerung der Benzoësäure an das Monobenzoat muss daher durch folgendes Schema ausgedrückt werden:



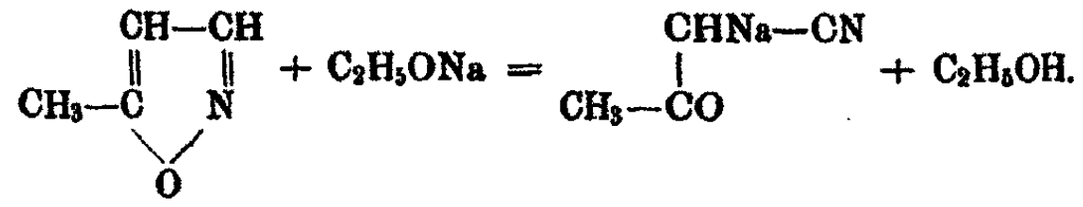
Die Verbindung ist in Alkalien unlöslich und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Rothfärbung; der Gruppirung

mangeln also die sauren Eigenschaften, welche der Complex —CO—CH_2—CO— besitzt. Man könnte darin einen weiteren Grund sehen für die früher von mir geäusserte Ansicht, dass die Salze des Acetessigäthers und der 1-3-Diketone das Metall am Sauerstoff und nicht am Kohlenstoff enthalten; denn die Fähigkeit der Gruppirung —CO—CH_2—CO—, Salze zu bilden, erlischt, sobald die Verschiebung in die tautomere Form —CO—CH=C(OH)— durch angelagerte Gruppen verhindert oder wenigstens erschwert wird.

Von anderen Umsetzungen des Oxymethylenacetons soll in Kürze noch das von Hrn. Lanzendörffer studirte Verhalten gegen Hydroxylamin erwähnt werden. Ein Oxim (Mono- oder Dioxim) konnte in diesem Falle nicht isolirt werden; es findet sofort die Bildung zweier isomerer Isoxazole statt, des α-Methyl- und des γ-Methylisoxazols[1])



Beide Verbindungen sind wasserhelle Flüssigkeiten von intensivem Pyridingeruch, die erste bei 122°, die letztere bei 118° siedend. Wie vorauszusehen war, lagert sich das α-Methylisoxazol beim Vermischen mit alkoholischem Natriumäthylat augenblicklich und schon bei gewöhnlicher Temperatur in das Natriumsalz des isomeren Cyanacetons um:



Das freie Cyanaceton[2]) ist eine farblose Flüssigkeit von nur geringer Beständigkeit; gelinde erwärmt, wandelt es sich unter explosionsartigem Aufkochen in die dipolymere Verbindung um, ein Vorgang, der äusserlich lebhaft an die bekannte Polymerisirung der Cyansäure zu Cyamelid erinnert. Bei diesen Eigenschaften ist es nicht zu verwundern, dass alle Versuche, das Cyanaceton aus Chloraceton und Cyankalium zu gewinnen, bisher erfolglos geblieben sind.

[1]) Auch mit Phenylhydrazin giebt das Oxymethylenaceton 2 isomere Phenylmethylpyrazole: vergl. Claisen und Roosen, diese Berichte XXIV, 1888.

[2]) Vergl. auch Holtzwart, Journ. prakt. Chem. 39, 237.

264. J. W. Brühl:
Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

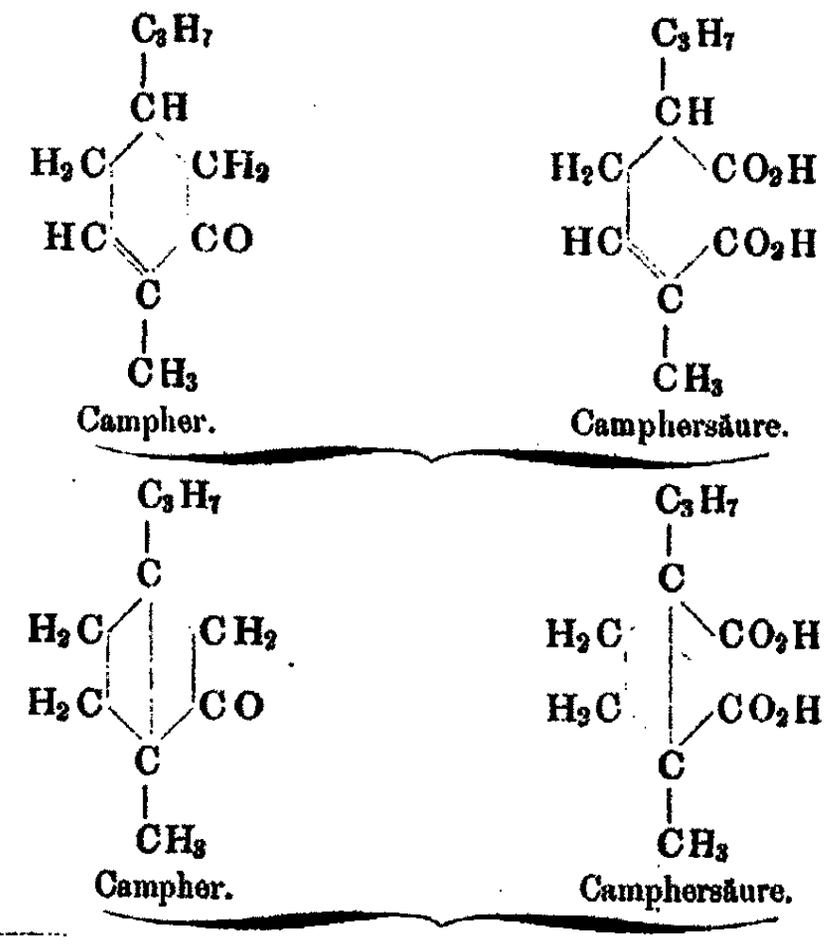
[VIII. Mittheilung.]

(Eing. am 23. Mai.)

Ueber die Camphersäure;

von Richard Braunschweig.

Betrachtet man nach dem klassischen Vorgange Kekulé's und wie es heut von der übergrossen Mehrzahl der Sachverständigen angenommen wird, den Campher als ein Ketohydrocymol, so kommen für diesen Körper im wesentlichen nur zwei Constitutionsformeln in Betracht, die bekannte Kekulé'sche und die zuerst von Kanonnikoff [1]) und fast gleichzeitig von Bredt [2]) vorgeschlagene sogenannte Diagonalformel. Auf Grund dieser beiden Formeln lässt sich noch immer eine grosse Anzahl von Hypothesen über die Structur der Campersäure aufstellen. Nimmt man aber die Anschauungen Kekulé's über die Bildungsweise der Campersäure aus Campher an, nach welchen diese Bildung in erster Linie durch eine Aufspaltung der Camphermolekel an der Ketostelle und durch darauf erfolgende Oxydation der Kettenbruchstücke stattfindet, so beschränkt sich die Anzahl der wahrscheinlichen Structurschemata für die Campersäure hauptsächlich auf zwei:

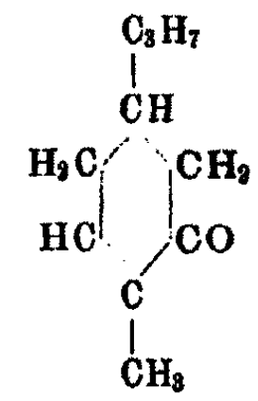


[1]) J. J. Kanonnikoff, Ueber das Lichtbrechungsvermögen organischer Körper. Monographie in russischer Sprache, Kasan 1884, S. 182 und Journ. f. prakt. Chem. 32, 511 (1885).

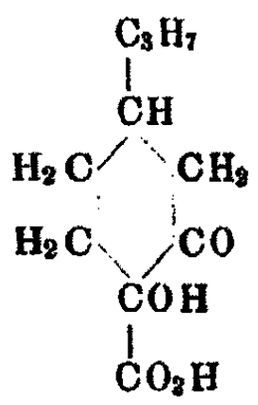
[2]) J. Bredt, Ann. Chem. Pharm. 226, 261 (1884).

Die erste dieser Formeln für die Camphersäure ist die Kekulé-sche, die zweite ist bekanntlich zuerst von Victor Meyer und von Ballo erwähnt worden. Obwohl sich die öffentliche Meinung in letzter Zeit immer mehr der letztgenannten Camphersäureformel zuneigte, so schien es doch geboten, die Frage einer nochmaligen systematisch durchgeführten Prüfung zu unterziehen, da Thatsachen vorlagen, sowohl chemische wie namentlich auch physikalische, welche zu Zweifeln Anlass gaben. Es ist die Aufgabe der Arbeiten Brühl's [1]) gewesen, die älteren Beobachtungen über die Camphersäure zu prüfen und durch neue Versuche zu ergänzen. Hierbei hat sich als sicher ergeben, dass die ältere, Kekulé'sche Camphersäureformel unhaltbar ist, dass aber alle wesentlichen und in Betracht kommenden Thatsachen mit der Diagonalformel des Camphers und der unter den oben genannten Voraussetzungen daraus abgeleiteten zweiten Formel der Camphersäure auf das beste übereinstimmen. Die Camphersäure erscheint demnach als vierfach substituirte Bernsteinsäure und gleichzeitig auch als Tetramethylenderivat.

In jüngster Zeit hat ein hochgeachteter Forscher, Hr. Friedel [2]), anknüpfend an früher von Weyl [3]) und von Berthelot [4]) geäusserte Meinungen von Neuem zu begründen versucht, die Camphersäure sei überhaupt keine eigentliche zweibasische Säure, sondern eine hydroxylirte Ketonsäure. Ausgehend von der Kekulé'schen Campherformel, fasst Hr. Friedel die Bildung der Camphersäure, abweichend von Kekulé's Annahme, als einen einfachen Process von Hydratation und Oxydation, ohne Ringsprengung, auf, wie es die folgenden Formeln darstellen:



Campher.



Camphersäure.

Es ist nun zwar durch die neuen Versuche Brühl's ganz unzweifelhaft nachgewiesen, dass in dem Campher eine Aethylenbindung, durch deren Lösung nach Friedel die Addition der Elemente

---

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3373 u. 3701 (1891)
[2]) C. Friedel, Compt. rend. 113, 14. December 1891.
[3]) W. Weyl, diese Berichte 1, 94 (1868).
[4]) M. Berthelot, Bull. soc. chim. [2] 11, 112 (1869).

des Wassers erfolgen soll, gar nicht existirt. Indessen könnte die Friedel'sche Anschauung von der Entstehungsweise der Campersäure auch aus der den heutigen Erfahrungen genügenden Diagonalformel des Camphers, abgeleitet werden, wobei freilich vorauszusetzen wäre, dass eine Parabindung ebenso leicht wie eine Aethylenbindung gelöst werden kann.

Von den von Hrn. Friedel angeführten Thatsachen zu Gunsten seiner Campersäureformel ist indessen keine einzige überzeugend. Weder ist die Anwesenheit einer Ketongruppe oder diejenige einer alkoholischen Hydroxylgruppe noch die Abwesenheit zweier Carboxyle nachgewiesen worden. Dass bei der Titration der Campersäure, wie Hr. Friedel gefunden hat, der Farbenumschlag gewisser Indicatoren (Methylorange III von Poirier) schon auf Zusatz von weniger als 1 Atom Alkalimetall auf 1 Mol. Säure erfolgt, ist für die Monobasicität der Campersäure, die als schwache Säure längst bekannt ist, keineswegs entscheidend. Denn die Basicität der Säuren lässt sich ja bekanntlich in vielen Fällen bei den organischen Säuren und sogar bei den Mineralsäuren (z. B. der Phosphorsäure) ebenso wenig wie immer die Acidität der Basen durch Titration feststellen. Alle übrigen von Hrn. Friedel angeführten Argumente passen aber ebenso gut wie auf seine auf jede andere Campersäureformel mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, also insbesondere auch auf die Tetramethylenformel. Wenn Hr. Friedel die Ansicht ausspricht, dass die von Brühl über die Campersäure angeführten Thatsachen seiner, Friedel's Structurformel günstig sind, so kann dies nur für einen Theil dieser Thatsachen zugestanden werden, es ist aber leicht zu zeigen, dass andere sich nur sehr schwer oder gar nicht mit der Ketonformel vereinbaren lassen.

Wenn die Campersäure, wie Hr. Friedel annimmt, eine α-Oxyketonsäure wäre, so sollte man glauben, dass sie sich leicht oxydiren liesse, dies ist aber wie nach älteren so auch nach Brühl's Beobachtungen keineswegs der Fall. Ebenso wäre zu erwarten, dass durch Zink und Salzsäure, oder durch Natriumamalgam, oder durch Jodwasserstoff und Phosphor Reduction zu einer Bioxycarbonsäure stattfände; auch dieses trifft nicht ein. Es ist ferner bisher nur in vereinzelten Fällen beobachtet worden, dass die alkoholische Hydroxylgruppe durch Einwirkung von Salzsäure und Alkohol ätherificirbar ist, so bei den Naphtolen und dem Anthrol[1]). Hiernach wäre durch diese Reaction bei der Campersäure, nach Friedel's Structurauffassung, die Entstehung einer Dialkylverbindung nicht gerade sehr wahrscheinlich, während man thatsächlich ohne Schwierigkeit auf

[1]) C. Graebe, diese Berichte XIII, 1849 (1880); C. Liebermann und A. Hagen, loc. cit. XV, 1427 (1882).

diesem Wege Dialkylverbindungen erhält. Endlich ist das fast beispiellose Anhydrisirungsbestreben der Campersäure, welches sich nach Brühl's Versuchen sogar auf ihre Ester, die sauren, wie die neutralen, erstreckt, ein gewichtiges Argument für die von Brühl vertretene Orthobicarbonsäureformel. Wäre dagegen, wie Friedel annimmt, die Campersäure eine α-Oxymonocarbonsäure, so wäre das Anhydrid der Campersäure ein α-Lacton. Das Bestreben zur Bildung dieser Körper ist aber bekanntlich sehr gering und die Auffassung des Campersäureanhydrids als eines α-Lactons darf wohl als wenig wahrscheinlich bezeichnet werden.

Wenn auch alle diese Thatsachen der Friedel'schen Campersäureformel sicherlich nicht günstig sind, so haben wir es doch für angezeigt gehalten, die Auffassung des ausgezeichneten Forschers noch einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Zwei Gesichtspunkte kamen hier zunächst in Betracht, die vermeintliche Anwesenheit der Ketogruppe und ferner die allgemeine Atomgruppirung in der Friedel'schen Formel, nach welcher die Campersäure und der Campher als Körper von analogem Bau — beide Ketohydrocymolabkömmlinge — auch eine gewisse Uebereinstimmung in Eigenschaften, welche gerade dieser Configuration eigen sind, zeigen sollten.

1. Reductionsversuche.

a) Obwohl nun schon, wie vorher erwähnt, eine Wasserstoffaddition an die Campersäure auf verschiedene Weise erfolglos versucht worden ist, so war doch die Reduction mit Natrium und Alkohol noch nicht probirt worden und gerade dieses Reagens war im vorliegenden Falle für den Nachweis der vermutheten Ketogruppe am ehesten Erfolg versprechend, da der Campher auf diesem Wege mit grosser Leichtigkeit reducirbar ist. Dieser wichtige Versuch wurde daher vor Allem angestellt, indem 10 g Campersäure in ca. 350 g absol. Alkohol gelöst und bohnengrosse Stücke von Natrium in einer das theoretisch nothwendige Quantum um das Zehnfache übersteigenden Menge (23 g) in die siedende Lösung eingetragen wurden. Nach dem Versetzen des Productes mit der berechneten Menge starker Salzsäure wurde vom Kochsalz abfiltrirt, dieses mit Alkohol heiss extrahirt und die vereinigten Filtrate zur Trockne gebracht. Durch Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol erhielt man schliesslich nichts anderes, als reine Campersäure vom Schmelzpunkt 187° und mit allen sonstigen charakteristischen Eigenschaften. Es hatte also auch auf diese Weise keine Reduction, überhaupt gar keine Veränderung stattgefunden.

b) Der Campher ist bekanntlich durch sich selbst reducirbar. Trägt man in eine Auflösung von Campher in Aether oder in einem indifferenten Kohlenwasserstoff (Toluol etc.) Natrium ein, so entsteht

zur Hälfte Camphernatrium und der hierdurch frei werdende Wasserstoff vereinigt sich mit der zweiten Hälfte des Camphers zu Borneol, resp. der Natriumverbindung desselben:

$$2\,C_{10}H_{16}O + 2\,Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}ONa.$$

Da nun in der Camphersäure nach Friedel der Kern der Camphermolekel erhalten sein soll, aber ausser der Keto- auch noch eine alkoholische Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe angenommen wird, so wäre hier zu erwarten, dass durch Einwirkung von Natrium um so leichter eine Wasserstoffverdrängung stattfindet und so Gelegenheit geboten wird, einen Theil der Camphersäure mit dem frei werdenden Wasserstoff zu beladen.

Um die Reduction durch hohe Temperatur zu befördern, wurden 5 g Camphersäure in Cumol gelöst und auf Zusatz von der 3 Atomen Metall auf 1 Mol. Camphersäure entsprechenden Menge Natrium zum Sieden erhitzt. Das Metall wurde sehr langsam angegriffen und war selbst nach 75stündigem Erhitzen nur zum Theil verbraucht, indem offenbar nichts Anderes, als Camphersäureanhydrid und festes Natriumhydroxyd gebildet worden war. Das mit Wasser behandelte Product lieferte in der That reine Camphersäure, während aus dem Cumol nach dem Verdunsten kein Rückstand hinterblieb.

c) Es wurde schliesslich noch versucht, das Anhydrid der Camphersäure bei sehr hoher Temperatur, nämlich in siedender Naphtalinlösung mittels Natrium und Borneol (Siedep. 212°) als Wasserstoffquelle zu reduciren, indessen gleichfalls ohne Erfolg. Das Anhydrid scheint hierbei zum grössten Theil zu verkohlen.

Nach alledem dürfte wohl die Reducirbarkeit der Camphersäure zum mindesten als recht wenig wahrscheinlich bezeichnet werden können und daher auch ebenso die Gegenwart einer Ketogruppe.

2. Versuche mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

a) 5 g Camphersäure wurden in stark alkalischer, eisgekühlter Lösung mit einem Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin allmählich vermischt und die alkalische Flüssigkeit ungefähr 12 Stunden bei 0°, dann 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Die eine Hälfte der Mischung wurde hierauf unmittelbar, die andere nach vorherigem mehrstündigem Kochen, mit Essigsäure versetzt und ausgeäthert In beiden Fällen ergab die Essigsäure keine Ausscheidung und der Aether hinterliess nichts als unveränderte Camphersäure.

b) Versetzt man eine Lösung von neutralem camphersaurem Natrium mit 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin und 1 Mol. essigsaurem Natrium, so ist nach achttägigem Stehen keine Aenderung zu bemerken. Nach dem Einengen scheidet sich das Phenylhydrazin als harzig-ölige Masse aus, während das angesäuerte Filtrat an Aether die unveränderte Camphersäure abgiebt.

c) Da möglicherweise die Ester der Camphersäure zur Bildung von Oxim oder Hydrazon besser geeignet sein konnten als die freie Säure, so wurden die Versuche mit dem Dimethylester, der in der folgenden Abhandlung näher beschrieben wird, wiederholt.

2.5 g Dimethylester wurden mit 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, 2 Mol. Natriumhydroxyd und etwas Wasser unter Eiskühlung vermischt und unter oftmaligem Umschütteln 12 Stunden in Eis stehen lassen. Da eine Reaction nicht bemerkbar war, so wurde Alkohol bis zur klaren Lösung des Esters hinzugefügt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Die eine Hälfte wurde alsdann direct, die andere nach mehrstündigem Kochen, mit Essigsäure angesäuert und die klare Lösung ausgeäthert. In beiden Fällen hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers eine feste Masse, welche, aus Wasser umkrystallisirt, in langen, zwischen 84—86° schmelzenden Nadeln anschoss. Die Substanz erwies sich als stickstofffrei und als ein Monomethylester der Camphersäure von dem bisher bekannten verschieden. Der Körper ist weiter unten als Camphersäure Allomethylester beschrieben.

d) Ebensowenig wirkt freies Phenylhydrazin auf den Dimethylester der Camphersäure ein, weder in der Kälte noch in der Wärme. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure scheidet sich unveränderter Dimethylester ölig ab, welcher durch kurzes Kochen mit alkoholischem Kali partiell verseift und in den oben erwähnten Allomonomethylester, F. P. 85—86°, übergeführt wurde.

3. Versuch mit Natriumbisulfit.

Auf eine Lösung von neutralem camphersaurem Natrium wirkt eine concentrirte, im Ueberschuss hinzugefügte Lösung von Natriumbisulfit nicht ein, es wird lediglich Camphersäure in Freiheit gesetzt, von welcher sich ein Theil ausscheidet, der Rest kann mit Aether ausgezogen werden.

4. Einwirkung von Fehling'scher Lösung.

Nach Friedel ist die Camphersäure ein Orthooxyketon. Sie sollte demnach wie das Acetol und wie gewisse Zuckerarten auf Fehling'sche Lösung einwirken. Camphersaures Natron reducirt aber diese Lösung weder in der Kälte noch beim Kochen.

5. Einwirkung von Phosphorchlorid.

Phosphorpentachlorid wirkt bekanntlich auf Campher schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Reibt man gleichmoleculare Mengen der beiden Körper zusammen, so verflüssigt sich die Mischung sofort. Camphersäure in Form ihres neutralen Aethylesters kann dagegen bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphorpentachlorid beliebig lange in Berührung bleiben, ohne dass Einwirkung bemerkbar wird. Auch

dieses Verhalten spricht gegen eine gleichartige Atomconfiguration im Campher und in der Camphersäure und gegen die Anwesenheit der Ketogruppe in diesem Körper.

Beim Erhitzen wird das Phosphorchlorid von dem Aethylester allerdings aufgelöst, da indessen nach den bekannten Untersuchungen von Anschütz[1]) Phosphorchlorid bei höherer Temperatur auch auf den Sauerstoff der Estergruppe einwirkt und $CO.OR$ in $CCl_2.OR$ verwandelt, so wurde die erst in der Wärme stattfindende und daher für die Gegenwart der Ketogruppe im camphersauren Aethyl nicht charakteristische Reaction, deren nähere Untersuchung voraussichtlich zu einer langwierigeren Arbeit geführt hätte, vorläufig nicht weiter verfolgt.

6. Einwirkung von Natrium und Kohlensäure.

Besonders charakteristisch für die ketonartigen Verbindungen der Campherreihe ist die bei gemeinschaftlicher Einwirkung von Kohlensäure und Natrium gleichzeitig und mit ausnehmender Leichtigkeit stattfindende Bildung von Carbonsäuren und Alkoholen. Aus dem gewöhnlichen Campher erhält man auf diesem Wege die Camphocarbonsäure und das Borneol, aus dem Menthon die Menthodicarbonsäure und das Menthol[2]). Andere ketonartige Campherarten verhalten sich, wie später gezeigt werden soll, analog. Wenn demnach die Camphersäure, wie Hr. Friedel annimmt, ein Ketohydrocymolderivat wäre, so sollte sie die für diese Atomconfiguration besonders bezeichnende Reaction mit Kohlensäure und Natrium liefern.

Zu dem Versuche wurde der neutrale Aethylester der Camphersäure benutzt und nach dem Verfahren von Brühl feinster Natriumdraht und Kohlensäure gleichzeitig auf eine ätherische Lösung des Esters einwirken lassen. Es trat jedoch selbst bei der Siedetemperatur des Aethers nicht die mindeste Reaction ein. Unter den für die Campher günstigsten Bedingungen bleibt also der Aethylester der Camphersäure gänzlich indifferent.

Erzetzt man den Aether durch Toluol oder noch höher siedende Lösungsmittel (Cumol, Phenetol etc.), so wird allerdings das Natrium sehr langsam in eine bräunliche Masse verwandelt. Bei einem derartigen Versuche mit 2 g des Esters, in Phenetol gelöst, war die einem Atom Natrium entsprechende Menge des Metalls noch nach 30stündigem Kochen nicht ganz verzehrt. Es scheint hier keine einfache Substitution oder Anlagerung, sondern eine partielle Zerstörung des Esters stattzufinden, denn durch Einwirkung von Kohlensäure, Jodäthyl, Benzoylchlorid, Wasser konnten keine Derivate erhalten werden und es wurde schliesslich nur Camphersäure wiedergewonnen.

[1]) R. Anschütz, Ann. Chem. Pharm. 254, 12 (1889).
[2]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3373 (1891).

7. Versuche zur Bestimmung der Basicität.

Diese Frage lässt sich nach den Ergebnissen *Friedel's* bei der Titration schwer in ganz einwandfreier Weise lösen. Wir haben die folgenden Versuche angestellt.

a) Eine wässerige Auflösung von 1 Mol. Soda (1.06 g) wurde mit 2 Mol. Camphersäure (4 g) in der Wärme digerirt. Nach dem Erkalten wurde die zurückgebliebene Camphersäure filtrirt und gewogen, das Volum des Filtrates gemessen und aus der bekannten Löslichkeit der Camphersäure der im Wasser befindliche Antheil berechnet. Hieraus ergiebt sich dann das Gewicht der von der Soda nicht aufgenommenen Säure. Ist dieselbe zweibasisch, so muss sich 1 Mol., ist sie einbasisch, so sollten sich 2 Mol. Säure mit 1 Mol. Soda vereinigen. Im ersteren Falle sollten also von den angewandten 4 g Camphersäure 2 g zurückbleiben. Thatsächlich gefunden wurden 1.9228 g. Ein anderer gleichartiger Versuch ergab 1.9058 g.

b) Die Camphersäure bildet, wie aus der nächsten Abhandlung ersichtlich, zwei Reihen isomerer Monalkylester, eine sogen. Ortho- und eine sogen. Alloverbindung. Es wurde nun versucht, ob beide Monalkylester in Soda unter Kohlensäureentwicklung löslich sind. Dies ist in der That der Fall, sowohl bei *o*-Methyl- und *o*-Aethyl-, wie bei *al*-Methyl- und *al*-Aethylester. Somit kommt beiden Hydroxylen der Camphersäure der Charakter von sauren und nicht von alkoholischen oder Phenolhydroxylen zu.

c) Da die Alkohole und die Phenole sich im Allgemeinen durch Chlorwasserstoff nicht ätherificiren lassen, die Camphersäure aber auf diesem Wege Dialkylester liefert, so wurde versucht, ob nicht etwa die Pikrinsäure, die bekanntlich in der Acidität den Mineralsäuren nahe kommt, sich mit Aethylalkohol und Chlorwasserstoffgas in Pikrinsäureäther verwandeln lässt. Der Versuch ergab ein negatives Resultat. Es bleibt auch in der Siedehitze die Pikrinsäure ganz unverändert.

Die obigen Versuche sind freilich in Bezug auf die Beantwortung der Frage nach der Basicität der Camphersäure nicht vollkommen einwurfsfrei. Denn es giebt einige wenige Hydroxylverbindungen, die Soda zersetzen, ohne Carboxyl zu enthalten, das thut eben die Pikrinsäure. Obwohl sich diese nun nicht mit Aethylalkohol und Chlorwasserstoff ätherificiren lässt, so thun dies doch, wie schon erwähnt, einige andere phenolartige Körper, die Naphtole und das Anthrol. Es existiren also thatsächlich vereinzelte alkoholische Hydroxylverbindungen, welche sich, die einen gegen Soda, die anderen bei der Alkylirung mittels Chlorwasserstoff, den Carbonsäuren analog verhalten. Hiernach könnte möglicherweise auch das alkoholische Hydroxyl in der Camphersäure, wenn es nach Friedel's Auffassung zwischen den Gruppen CO und CO_2H stünde, den Charakter des Carboxyls erlangt haben.

Nun enthält aber die Camphersäure nach allem vorher Erwähnten unzweifelhaft keine Ketogruppe und mit Wegfall dieser zu Gunsten der Acidität des alkoholischen Hydroxyls nothwendigen Stütze gewinnen auch die in diesem Abschnitt angeführten Versuche zur Feststellung der Basicität der Camphersäure an Beweiskraft.

Ueberblickt man das gesammte Ergebniss der vorstehenden Versuche, so ergiebt sich, dass für die Auffassung des Hrn. Friedel, die Camphersäure sei eine Oxyketomonocarbonsäure, sich kein einziges überzeugendes Argument anführen lässt. Alles spricht vielmehr gegen die Zulässigkeit einer solchen Annahme und wir betrachten es daher für mehr als wahrscheinlich, dass der berühmte Forscher sich im vorliegenden Falle im Irrthum befindet.

Wir halten vielmehr dafür, dass nach wie vor die allen bis heut bekannten Thatsachen genügende Tetramethylenbicarbonsäureformel als die zur Zeit am besten begründete und wahrscheinlichste zu bezeichnen ist.

Heidelberg, im Mai 1892.

---

265. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[IX. Mittheilung.]

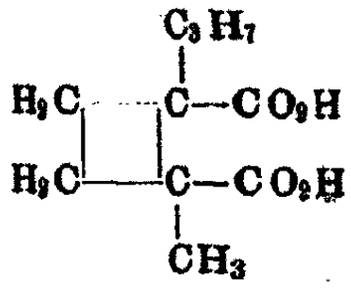
(Eingegangen am 23. Mai.)

Ueber die Ester der Camphersäure;

von Richard Braunschweig.

In der vorhergehenden Mittheilung wurde bereits beiläufig erwähnt, dass die Camphersäure zwei Reihen isomerer Monalkylester zu bilden befähigt ist. Ueber einige Beobachtungen dieser Art hat vor Kurzem auch Hr. Friedel berichtet [1]). Er erwähnte, dass die gewöhnliche Rechtscamphersäure zwei Monäthylester liefert, beide flüssig, aber von einander durch ungleich leichte Verseifbarkeit unterschieden. Aehnliches fand er bei der Isocamphersäure, die einen flüssigen und einen festen Monäthylester bildet. Diese für die Kenntniss der Camphersäure, die im hiesigen Laboratorium schon seit einiger Zeit Gegenstand des Studiums ist, bedeutungsvollen Verhältnisse, luden zu einer näheren Untersuchung ein. Die von Brühl vertretene Tetramethylenformel der Camphersäure,

[1]) C. Friedel, Compt. rend. 113, 14. December 1891.



weist zwei asymmetrische und unter einander verschiedenartige Kohlenstoffatome auf, welche die Existenz von mindestens sechs optisch verschiedenen Modificationen der Camphersäure erwarten lassen[1]). Da die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome mit je einer Carboxylgruppe verbunden sind, so war ebenso sicher vorauszusehen, dass den beiden ungleichartigen Carboxylgruppen abweichende chemische Functionen zukommen, welche in den Salzen und Estern der Camphersäure in Erscheinung treten müssten. Nach Erkenntniss dieser theoretischen Beziehungen wurde denn auch die Untersuchung der Ester, welche einen leichteren Erfolg versprach als die der Salze, sofort in Angriff genommen. Die im Nachstehenden mitgetheilte Untersuchung ist bereits seit Monaten vollkommen abgeschlossen, ihre Veröffentlichung hat sich aber durch eine Erkrankung des einen von uns bis jetzt verzögert.

1. Ortho-Aethyl-Allo-Methyl-Camphersäure-Ester.

Zum leichteren Verständniss des Folgenden sei hier vorausgeschickt, dass wir das in die Camphersäure in erster Phase eingeführte Alkyl als Ortho-Alkyl bezeichnen. Der durch partielle Esterification erhält-

[1]) Mit Sicherheit bekannt sind bisher 5 Modificationen, die gewöhnliche Rechts- und die gewöhnliche Linkssäure, nebst der zugehörigen racemischen, der Paracamphersäure, ferner die Links-Isocamphersäure Friedel's und die racemische Verbindung dieser mit Rechtscamphersäure, das ist die Wreden'sche Mesocamphersäure. Mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist ferner noch die Entdeckung einer Rechts-Isocamphersäure, der Friedel'schen Links-Isocamphersäure entsprechend, dann eine racemische Verbindung dieser mit gewöhnlicher Linkscamphersäure, das Analogon der Wreden'schen Mesocamphersäure und endlich noch eine Vereinigung von Rechts-Iso- mit Links-Isocamphersäure, das Pendant zur Paracamphersäure. Das wären 8 Modificationen, 4 active und 4 racemisch inactive. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch noch eine Anzahl durch innere Compensation inactiv gemachter Camphersäuren existenzfähig ist (Brühl, diese Berichte XXIV, 3413). An der eben citirten Stelle habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Wreden'sche Mesocamphersäure eine solche, durch innere Inversion desactivirte Säure sei. Hr. Friedel war so gefällig mich darauf aufmerksam zu machen, dass dies nicht der Fall, die Wreden'sche Säure vielmehr, was mir damals entgangen war, eine racemische Verbindung der gewöhnlichen Rechtscamphersäure mit der von Friedel (Compt. rend. 108, 13. Mai 1889) entdeckten Links-Isocamphersäure sei.

liche saure Aethylester wäre also der Ortho-Aethylester. Wird in diesen ein zweites Aethyl, oder ein anderes Radical eingeführt, so nennen wir dieses das Allo-Alkyl.

20 g des syrupförmigen, sauren Camphersäure-Ortho-Aethylesters, dessen Darstellung aus Camphersäure, Alkohol und Chlorwasserstoff und dessen Eigenschaften vor Kurzem von Brühl[1]) beschrieben worden sind, wurden mit einer Auflösung von 2 g Natrium in 32 ccm absoluten Methylalkohols und mit 16 g Jodmethyl (berechnet 12.3 g) vermischt und ca. 5 Stunden bei 100° in Bomben eingeschlossen. Das Reactionsproduct wurde hierauf in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel ausgeäthert und der ätherische Auszug mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, bis eine Probe derselben sich auf Zusatz von Säure nicht mehr trübte. Die Menge des durch Soda ausgezogenen sauren Esters erwies sich als sehr gering. Nach dem Ansäuern, Ausäthern und Verdunsten hinterblieben nur Spuren eines Syrups — offenbar unangegriffener Monäthylester. Die mit Soda extrahirte Aetherlösung, welche den Neutralester enthalten musste, wurde von dem Aether befreit, durch Einleiten eines warmen Luftstroms völlig getrocknet und im Vacuum fractionirt.

Der neue Körper, welcher aus den oben angegebenen Gründen Camphersäure-Ortho-Aethyl-Allo-Methyl-Ester genannt werden soll, bildet ein schwach gelblich gefärbtes, nicht sehr liquides Oel, von schwachem, angenehmen Geruch. Er siedet bei 33 mm Druck bei 169.5°, bei 746 mm bei 276.5 bis 277° (F. i. D.). Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung $C_{10}H_{14}(C_2H_5)(CH_3)O_4$.

0.2945 g Substanz lieferten 0.6943 g Kohlensäure und 0.2460 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{22}O_4$
C	64.28	64.46 pCt.
H	9.27	9.09 »

Die Bestimmung der Dichte und der spectrometrischen Constanten, welch letztere mittels des Totalreflectometers festgestellt wurden, ergab Folgendes:

Dichte		Brechungsindices n bei 17.7°.				
d_4^{20}	$d_4^{17.7}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ
1.0548	1.0569	1.45769	1.45809	1.46042	1.46295	1.47063

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2582	0.2594	0.2643	0.0061	62.49	62.76	63.96	1.47
berechnet für $C_{13}H_{22}O{<}_2O''_2$:				62.98	63.57	—	1.49

Der Brechungsindex für die Linie H_α ist aus denjenigen für Li und Na nach Cauchy's Formel abgeleitet, für H_γ ist er mit Hülfe der von

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3409 und 3729 (1891).

Brühl früher publicirten Beobachtungen für neutralen Camphersäureäthylester, nach dem dort angegebenen Verfahren [1]) extrapolirt.

Wie man aus obiger Tabelle ersieht ist in Bezug auf $\mathfrak{M}_\alpha$ die Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der für einen alicyclischen Körper von der Saturationsformel $C_{13}H_{22}O{<_2}O''_2$ berechneten Molecularrefraction eine sehr befriedigende. Auch für Natriumlicht, also in Bezug auf $\mathfrak{M}_{Na}$, überschreitet die Abweichung kaum die zulässigen Versuchsfehler. Die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ ergiebt eine fast absolute Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie.

Die vorliegende Verbindung ist, wie zu erwarten war, optisch activ, und zwar rechtsdrehend. Im 0.992 Decimeter langen Rohr wurde bei einer Temperatur von 22.2° α_D zu + 40.15° beobachtet. Bei derselben Temperatur ist die Dichte $d_4^{22.2} = 1.0528$. Hieraus ergiebt sich

$$[\alpha]_D = + 38.43^0.$$

2. Ortho-Methyl-Allo-Aethyl-Camphersäure-Ester.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Körpers diente der zuerst von Loir [2]) mittelst Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellte, feste Monomethylester der Camphersäure. Weiter unten werden die Eigenschaften und eine vortheilhaftere Darstellung dieses sauren Methylesters beschrieben werden.

20 g dieses Ortho-Methylesters wurden mit einer Auflösung von 2.15 g Natrium in absolutem Aethylalkohol vermischt und da hierbei alles zu einem dicken Brei erstarrte, noch Alkohol bis zur theilweisen Lösung (im Ganzen ca. 60 ccm) und ferner 18 g Bromäthyl hinzugefügt. Nach ungefähr fünfstündigem Erhitzen im Bombenofen auf 100° wurde der Röhreninhalt in der bei No. 1 beschriebenen Weise behandelt.

Die zur Trennung der sauren von den neutralen Estern benutzte Sodalauge enthielt im vorliegenden Falle eine nicht ganz unbeträchtliche Menge gelöster Substanz, welche nach dem Ansäuern und Ausäthern syrupförmig hinterblieb und keine Anstalt zur Krystallisation machte. Da hiernach reiner Orthomethylester, welcher leicht krystallisirt, nicht vorzuliegen schien, sondern vielleicht ein Gemenge dieses und daraus gebildeten Orthoäthyläthers, der flüssig ist, so wurde der Syrup mit einer wässrigen Auflösung von Kalihydrat am Rückflusskühler während 1/4 Stunde gekocht und zum Theil abdestillirt. Im Destillat konnte in der That durch die Jodoformreaction Aethylalkohol nachgewiesen werden, während der Kolbenrückstand nach dem Ansäuern und Ausäthern Camphersäure, die um-

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3721 und 3728 (1891).
[2]) Loir, Ann. Chim. Phys. [3] 38, 483 (1853).

krystallisirt bei 186° schmolz, lieferte. Hiernach wird bei obigem Verfahren thatsächlich ein nicht unmerklicher Theil des sauren Methylesters in sauren Aethylester umgewandelt, während nach No. 1 eine Umsetzung von Aethylester in Methylester unter analogen Umständen nicht oder nur spurweise erfolgt. Die Erklärung ist wohl darin zu finden, dass der saure Methylester weniger beständig ist als der entsprechende Aethylester. Die Umsetzung scheint indessen nicht bis zur Entstehung von Diäthylester fortzuschreiten; eine Beimengung dieses Körpers in dem Orthomethyl-Alloäthylester ist wenigstens, wie aus Nachstehendem ersichtlich, nicht nachweisbar.

Der nach Entfernung der sauren Bestandtheile wie in No. 1 gereinigte Neutralester, bildet ebenfalls ein schwach gelbliches Liquidum von ähnlichem, schwachem und aromatischem Geruche wie der dort beschriebene. Auch der Siedepunkt ist nur wenig verschieden. Der **Camphersäure-Orthomethyl-Alloäthylester** siedet bei 38 mm Druck bei 175°, bei 747 mm bei 278°. Dass die Zusammensetzung dieses Körpers der Formel $C_{10}H_{14}(CH_3)(C_2H_5)O_4$ entspricht, ergiebt sich aus folgendem Analysenresultat:

0.2205 Substanz lieferten 0.5196 Kohlensäure und 0.1843 Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{13}H_{22}O_4$
C	64.22	64.46 pCt.
H	9.29	9.09 »

Die physikalische Untersuchung lieferte folgende Constanten:

Dichte		Brechungsindices n bei 17.1°.				
d_4^{20}	$d_4^{17.1}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ
1.0467	1.0492	1.45616	1.45656	1.45889	1.46140	1.46905

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2594	0.2605	0.2655	0.0061	62.77	63.04	64.24	1.47
berechnet für $C_{13}H_{22}O{<}_2O''_2$:				62.98	63.57		1.49

Im Vorstehenden sind die Brechungsindices für H_α und H_γ in gleicher Weise wie bei No. 1 abgeleitet und auch hier haben bei der Extrapolation die Constanten des neutralen camphersauren Aethyls gedient.

Vergleicht man die vorstehenden Constanten mit den oben angeführten des Orthoäthyl-Allomethyl-Esters, so zeigt sich keine erhebliche Verschiedenheit. Die specifischen Gewichte weichen nur um etwa 8 Einheiten in der dritten Decimale ab, die Brechungsindices sogar nur um 1—2 Einheiten derselben Stelle und die Dispersion ist absolut gleich. In Bezug auf die Werthe $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ der Molecularrefraction ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie hier eine noch etwas vollkommenere als bei der vorigen Substanz.

Würde man sich allein auf die Analyse, auf die Vergleichung der Siedepunkte, der Dichte, der Brechungsindices und des Dispersionsvermögens beschränken, so würde man mit einigem Grunde zu der Vermuthung gelangen können, dass der sogen. Orthoäthyl-Allomethyl- und der Orthomethyl-Alloäthyl-Ester identische Verbindungen seien, dass es demnach keinen Unterschied bilde, in welcher Reihenfolge zwei ungleiche Alkyle in die Camphersäure eingeführt werden. Dass indessen eine solche Schlussfolgerung irrig wäre, und die von der Theorie bestimmt vorausgesehene Verschiedenheit thatsächlich vorhanden ist, zeigte sich sofort, als das optische Rotationsvermögen des letzteren, des Methyl-Aethyl-Esters nämlich, bestimmt wurde.

Es ergab sich im vorliegenden Falle in demselben 0.992 dm-Rohre und bei derselben Temperatur von 22.2° eine Rechtsdrehung α_D von 47.15°. Die Dichte wurde bei dieser Temperatur zu $d^{22.2}_{4} = 1.0448$ gefunden und aus diesen Daten folgt

$$[\alpha]_D = + 45.49°.$$

Für den vorher beschriebenen Aethyl-Methyl-Ester war dagegen

$$[\alpha]_D = + 38.43°$$

gefunden worden, d. h. ein um etwa 15 pCt. niedrigerer Werth und diese Verschiedenheit lässt keinen Zweifel darüber zu, dass hier in der That nicht identische, sondern isomere Körper vorliegen.

Die Rotationsbestimmung kann überdies im vorliegenden Falle auch zur Bestätigung der Reinheit des Untersuchungsobjectes dienen. Zum Nachweis dessen sei hier vorgreifend angeführt, dass der neutrale Diäthylester der Camphersäure, mit welchem, nach der Darstellungsweise des Orthomethyl-Alloäthylesters zu schliessen, der letztere in kleiner Menge verunreinigt angenommen werden könnte, ein viel geringeres Drehungsvermögen besitzt, während der neutrale Dimethylester nur wenig stärker dreht als Orthomethyl-Alloäthylester. Aus der Zusammenstellung der betreffenden Constanten

	$[\alpha]_D$
Dimethylester	+ 48.16°
Orthomethyl-Alloäthylester . . .	+ 45.49°
Orthoäthyl-Allomethylester . . .	+ 38.43°
Diäthylester	+ 36.30°

ergiebt sich mindestens ebenso sicher wie aus der Analyse, dass der hier vorliegende Orthomethyl-Alloäthylester durch Diäthylester nicht merklich verunreinigt sein konnte.

Dass die auf das verschiedene Rotationsvermögen des *o.*-Methyl-*al.*-Aethylesters und des *o.*-Aethyl-*al.*-Methylesters, wie wir diese Verbindungen abkürzend bezeichnen können, gegründete Annahme einer Isomerie thatsächlich besteht, lässt sich auch auf chemischem Wege in eleganter Weise darthun. Diese Verbindungen liefern nämlich bei

vorsichtiger Verseifung nicht identische, auch nicht isomere Producte, sondern Körper verschiedener procentischer Zusammensetzung.

3. Verseifung des *o.*-Methyl-*al.*-Aethylesters der Campher-säure.

5 g des Esters wurden mit der 2 Mol. KOH entsprechenden Menge einer ca. 16 procentigen alkoholischen Kalilösung vermischt. Es findet bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine partielle Verseifung statt, die indessen nach 20 Stunden noch nicht beendet war. Es wurde daher noch 15 Minuten gekocht, nach welcher Behandlung sich das Product in Wasser vollständig löste. Die wässrige Lösung wurde angesäuert und mit Ligroïn ausgeschüttelt. Nach Abdunsten desselben hinterblieb eine bald erstarrende Masse, welche zwischen Papier gut abgepresst und aus flüchtigem Ligroïn umkrystallisirt wurde. Man erhält auf diese Weise prächtige, wasserhelle, rechteckige Tafeln, deren Kantenlänge über 1 cm und deren Dicke mehr als 1 mm erreicht. Die Substanz schmilzt in reinem Zustande scharf bei 57°.

Die Analyse ergab die der Formel $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O_4$ entsprechende Zusammensetzung:

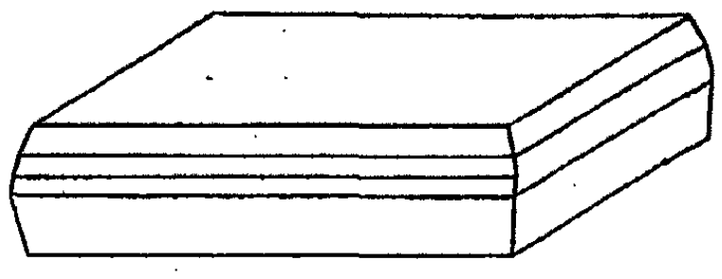
0.2263 Substanz lieferten 0.5237 Kohlensäure und 0.1813 Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$
C	63.09	63.16 pCt.
H	8.90	8.77 »

Es liegt hier also ein Monäthylester der Camphersäure vor. Da derselbe von dem bisher bekannten syrupförmigen, der aus Camphersäure, Aethylakohol und Chlorwasserstoff erhalten wird und den wir Ortho-Aethylester nennen, verschieden ist, so mag er als Allo-Aethylester bezeichnet werden.

Herr Prof. Dr. A. Osann hatte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten, die Güte, die krystallographische Bestimmung des neuen Körpers im hiesigen mineralogischen Institut auszuführen und theilt uns hierüber das Folgende mit:

Alloäthylester der Camphersäure.



Krystallsystem: Rhombisch hemimorph.

$a:b:c = 1.6184:1:3.1877$.

Beobachtete Formen:

$0P\,(001)\;P\breve{\infty}\,(011)\;2P\breve{\infty}\,(021)\;P\bar{\infty}\,(101)\;{}^3/_2P\bar{\infty}\,(302)\;3P\bar{\infty}\,(301)$.

Winkel:

	Gemessen	Berechnet
011 : 001	72° 35′	
101 : 001	63° 5′	
021 : 001	81° 5′	81° 5′
302 : 001	71° 19′	71° 18′
301 : 001	80° 18′	80° 24′

Krystalle wasserhell, stets tafelförmig nach 0 P. Quadratischer Habitus dadurch, dass P $\breve{\infty}$ und $^3/_2$ P $\bar{\infty}$ ebenso wie 2 P $\breve{\infty}$ und 3 P $\bar{\infty}$ nahezu gleiche Neigung zu 0 P zeigen. Hemimorphe Ausbildung: an einem Pol der C-Axe treten alle oben angeführten Formen, an dem anderen nur 3 P $\bar{\infty}$ und 2 P $\breve{\infty}$ auf. Auf 0 P tritt die spitze negative Bisectrix aus. Optische Axenebene ∞P $\breve{\infty}$. Spaltbarkeit nach 0 P sehr vollkommen.

Der vorliegende *al.*-Aethylester wurde, wie beschrieben, aus *o.*-Methylester erhalten, welch letzterer aus Camphersäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff durch partielle Esterification gewonnen und dann durch Natriumäthylalkoholat und Bromäthyl zu *o.*-Methyl-*al.*-Aethylester esterificirt wurde. Durch partielle Verseifung dieses letzteren erhielt man dann den *al.*-Aethylester. Wir sind hier also auf einem neuen Wege, von einem sauren Methylester ausgehend, zu einem sauren Aethylester gelangt. Wir haben, mit anderen Worten, gefunden, dass wenn in die zweibasische Camphersäure zuerst ein Alkyl R (Methyl) und dann ein anderes Alkyl R' (Aethyl) eingeführt und dann das Endproduct partiell verseift wird, dasjenige Alkyl R zuerst austritt, welches zuerst eingeführt worden war; im vorliegenden Falle also das Methyl. Das in zweiter Phase eingeführte Radical R', hier das Aethyl, ist somit das fester gebundene. Wir werden alsbald sehen, dass diese verschiedene »Haftfestigkeit« der Radicale keineswegs von ihrer Natur abhängig ist, sondern thatsächlich von der Reihenfolge ihrer Einführung.

Dies ergiebt sich schon daraus, dass in dem hier beschriebenen *al.*-Aethylester das Aethyl entschieden fester haftet als in dem isomeren *o.*-Aethylester, welcher durch directe partielle Esterificirung von Camphersäure mittels Aethylalkohol und Chlorwasserstoff erhalten wird. Die angestellten Versuche ergaben nämlich das Folgende.

7.5 g direct dargestellten syrupförmigen, sauren *o.*-Aethylesters, wurden mit 15 g wässriger, ca. 16 procentiger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Nach 15 Minuten ist die Verseifung, wie besondere Versuche lehrten, noch nicht beendet, nach 30 Minuten ist sie aber vollständig. Beim Abdestilliren wurde Aethylalkohol durch Aussalzen mit Pottasche in Substanz gewonnen und in der gewöhnlichen Weise charakterisirt. Der Kolbenrückstand lieferte nach dem Ansäuern und Ausäthern Camphersäure.

Alsdann wurde der krystallisirte *al.*-Aethylester unter genau gleichen Bedingungen 30 Minuten mit Kalilauge behandelt. Nach dieser Zeit waren nur Spuren von gebildetem Aethylalkohol nachweisbar. Nach vierstündigem Kochen war jedoch auch hier vollständige Verseifung erfolgt, der Aethylalkohol konnte in Substanz gewonnen und durch Geruch, Geschmack und die Jodoformreaction identificirt und im Rückstande die Camphersäure, mit allen bekannten Merkmalen nachgewiesen werden.

Die beiden Aethylester, Ortho- und Allo-Verbindung, zeigen demnach in allen physikalischen Eigenschaften keine vollkommene Verschiedenheit, auch die Verseifungsgeschwindigkeit ergiebt deutliche Abweichungen, in dem Sinne verschiedener Haftfestigkeit des Aethyls in beiden Isomeren.

Hr. Friedel hat in der vorhin citirten Abhandlung einen Monäthylester der Camphersäure beschrieben, welchen er durch partielle Verseifung des Diäthylesters (aus Camphersaurem Silber und Jodäthyl) gewonnen hat. Dieser Ester soll wie der bisher bekannte, hier *o.*-Aethylester genannte, ebenfalls syrupförmig sein, sich aber von diesem, wie unser oben beschriebener krystallisirter *al.*-Aethylester, gleichfalls durch eine langsamere Verseifbarkeit unterscheiden.

Es schien hiernach zunächst, als wenn nicht nur zwei, sondern drei isomere Monäthylester der gewöhnlichen Rechtscamphersäure existirten. Da indessen eine solche Thatsache mit der hier vertretenen Auffassung von der Structur der Camphersäure unvereinbar wäre, so haben wir zu unserer Belehrung die Friedel'schen Versuche wiederholt.

4. Eigenschaften und Verseifung des Camphersäure-Diäthylesters.

Dieser Ester wurde dargestellt durch Esterificirung der Camphersäure mit Aethylalkohol und Chlorwasserstoff, wobei sich, wie Brühl gezeigt hat[1]), gegen 30 pCt. Neutralester und im übrigen saurer, *o.*-Aethylester, bildet. Aus dem Gemenge beider wird der Neutralester in der bekannten Weise abgeschieden. Den von Brühl beschriebenen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sei noch das neu bestimmte Rotationsvermögen hinzugefügt.

Im 0.992 Decimeter langen Rohr wurde bei der Temperatur von 19°.6 beobachtet $\alpha_D = +37.095$, während das specifische Gewicht bei dieser Temperatur $d_4^{19,6} = 1.0301$ ist. Hieraus ergiebt sich

$$[\alpha]_D = +36°.30.$$

Diese und auch alle früher von Brühl ermittelten physikalischen Daten stimmen so vollkommen mit den Constanten des von Hrn.

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3408 (1891).

Friedel für sein aus Campheraaurem Silber und Jodäthyl gewonnenen Productes, wie es nur für zwei von verschiedenen Experimentatoren dargestellte Präparate erwartet werden kann, so dass an der Identität dieser auf verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen nicht zu zweifeln ist.

Der Diäthylester wurde nun mit alkoholischem Kali unter denselben Bedingungen behandelt, wie dies bei dem *o.*-Methyl-*al.*-Aethylester beschrieben worden ist. Nach dem Ansäuern und Ausziehen des wasserlöslichen Productes mit Ligroïn hinterblieb dann nach Abdunsten des letzteren ein dicker Syrup, wie dies Friedel beschreibt. Während aber das Präparat dieses Forschers, wie er erwähnt, selbst nach drei Jahren keine Neigung zur Krystallisation zeigte, bedurfte das unsrige nur ungefähr eben so vieler Stunden, um zu erstarren. Nach scharfem Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroïn wurden anscheinend dieselben rechteckigen Tafeln erhalten, wie durch partielle Verseifung von *o.*-Methyl-*al.*-Aethylester, welche auch denselben Schmelzpunkt von 57° besassen. Wegen der Abweichung dieser unserer Beobachtungen von denjenigen Friedel's wurde der Versuch noch zweimal wiederholt, doch stets mit dem nämlichen Resultate. Die Krystalle aus allen drei Darstellungen wurden Hrn. Prof. Osann zur krystallographischen Vergleichung mit denjenigen des *al.*-Aethyleters aus *o.*-Methyl *al.*-Aethylester vorgelegt und auch auf diesem Wege ergab sich die vollkommene Identität der Präparate. Zum Ueberfluss wurde eines der aus Diäthylester gewonnenen auch analysirt und hierbei erhalten:

0.2441 g Substanz lieferten 0.5644 g Kohlensäure und 0.1954 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$
C	63.05	63.16 pCt.
H	8.88	8.77 »

Beim Kochen des aus Diäthylester dargestellten *al.*-Aethylesters mit wässriger 16 procentiger Kalilauge erfolgte die vollständige Verseifung zu Aethylalkohol und Campheraäure ebenfalls erst nach Verlauf mehrerer Stunden, genau so wie bei dem aus *o*-Methyl-*al.*-Aethylester gewonnenen Präparate. Die Identität beider ist also über allen Zweifel gestellt und es erübrigt nur der Schluss, dass Hr. Friedel kein reines Präparat in Händen gehabt hat. Welchen Schwierigkeiten dieser erfahrene Forscher bei der Reingewinnung des *al.*-Aethylesters begegnet ist, bleibt uns freilich unbegreiflich, da sich der Körper durch eine ganz besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. [1])

[1]) Wie wir aus einer uns soeben zugehenden Notiz in der »Chemiker-Zeitung« vom 14. Mai ersehen, hat Hr. Friedel nachträglich ebenfalls gefunden, dass der aus Diäthylester erhältliche Monäthylester krystallisirt und den von uns gefundenen Schmelzpunkt besitzt. (Referat über eine mündliche Mittheilung des Hrn. Friedel in der Sitzung der Pariser chem. Gesellsch. v. 8. April a. c.)

Durch das Vorstehende kann als mit Bestimmtheit festgestellt betrachtet werden, dass es nur zwei und nicht drei isomere Monäthylester der Camphersäure giebt, wie es die von uns angenommene Structurformel dieser Säure von vornherein voraussehen liess.

5. Verseifung des *o.*-Aethyl- *al.*-Methylesters der Camphersäure.

Nach den obigen Erfahrungen war a priori zu erwarten, dass der *o.*-Aethyl- *al.*-Methylester bei partieller Verseifung *al.*-Methylester liefern würde, welcher identisch sein müsste mit einem durch theilweise Verseifung aus Dimethylester zu erhaltenden Körper, und dass ferner diese Verbindung verschieden sein würde von dem *o.*-Methylester, der durch halbseitige Esterification von Camphersäure und Methylalkohol mittels Mineralsäuren gewonnen wird. Alle diese drei Postulate haben sich bestätigt gefunden.

5 g o.-Aethyl- *al.*-Methylester, dessen Darstellung in No. 1 beschrieben wurde, bedürfen bis zur halbseitigen Verseifung (bis zur Wasserlöslichkeit) etwa 30 Minuten langen Kochens mit 2 Mol. 16 procentigem alkoholischen Kali. Die Verseifung erfolgt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, verlangt dann aber ungefähr 24 Stunden. Nach dem Ausziehen des angesäuerten Productes mit Ligroïn hinterlässt dieses eine fest werdende Masse, welche sich durch Schütteln mit viel heissem Wasser auflösen und so leicht krystallisiren lässt. Beim Erkalten schiessen vom Boden des Gefässes aus zolllange, farblose Spiesse in die Höhe. Die Substanz schmilzt bei 86—87°, in Ligroïn, Aether, Alkohol etc. ist sie leicht löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{15}(CH_3)O_4$.

0.2144 g Substanz lieferten 0.4825 g Kohlensäure und 0.1659 g Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{11}H_{18}O_4$
C	61.37	61.68 pCt.
H	8.59	8.41 »

Die Ausbildung der Krystalle lässt leider keine vollständige krystallographische Bestimmung zu, doch hat Hr. Prof. Osann das Folgende feststellen können.

Allo-Methylester der Camphersäure.

Theils stenglige, theils tafelförmige Wachsthumsformen bildend. Kleinere isolirte Krystalle sind anscheinend rhombisch mit quadratischem Habitus, sie sind dick tafelförmig nach 0P, seitlicher Querschnitt 8seitig durch 2 Pinakoïde und ein Prisma, das die Kante der Pinakoïde nahezu symmetrisch abstumpft, also Prismenwinkel nahezu 90°. Auf der Basis tritt eine positive Bisectrix anscheinend normal aus.

Zur Verseifung dieses Esters durch Kochen mit 16procentiger Kalilauge (etwa 2 Mol. KOH) bedarf es ungefähr dreier Stunden.

Der Methylalkohol wurde abdestillirt, ausgesalzen und durch den Geruch identificirt, die zurückgebliebene Camphersäure durch Krystallform und Schmelzpunkt.

Der hier geschilderte *al.*-Methylester wurde, was in Erinnerung gebracht werden mag, aus *o.*-Aethylester (durch partielle Esterification der Camphersäure mit Aethylalkohol und Chlorwasserstoff gewonnen), durch Methylirung und darauf folgende halbseitige Verseifung dargestellt. Wir sehen also auch in diesem Falle, dass wenn in die Camphersäure successive zwei verschiedene Alkyle eingeführt werden und dann das eine herausgenommen wird, dasjenige Radical austritt, welches zuerst angelagert wurde. So entsteht also aus *o.*-Aethyl-*al.*-Methylester der *al.*-Methylester, wie aus *o.*-Methyl-*al.*-Aethylester der *al.*-Aethylester gebildet wird. Hierdurch bestätigt sich, dass für die Haftfestigkeit der Radicale in der That nicht ihre Natur, sondern die Reihenfolge ihrer Incorpirung maassgebend ist.

6. Darstellung und Eigenschaften des *o.*-Methylesters der Camphersäure.

Der im Vorstehenden schon mehrfach erwähnte, zu den beschriebenen Synthesen benutzte *o.*-Methylester wurde zuerst von Loir aus Camphersäure, Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure erhalten. Wir zogen es vor, anstatt Schwefelsäure gasförmigen Chlorwasserstoff anzuwenden, da nicht nur der Monomethylester so leichter rein darzustellen ist, sondern gleichzeitig auch der bisher noch unbekannte und zu unseren Zwecken erforderliche Dimethylester gewonnen wird.

Der Verlauf der Reaction ist im Ganzen derselbe wie bei Anwendung von Aethylalkohol. Es bildet sich um so mehr Dimethylester je höher und je länger erhitzt wird. Dieser Ester entsteht immer neben dem sauren, auch ohne äussere Wärmezufuhr. Im letzteren Falle erreicht die Ausbeute an Neutralester ungefähr 17 pCt. der angewandten Camphersäure.

Wenn die Operation des Esterificirens unter den von Brühl [1]) angegebenen Vorsichtsmaassregeln geleitet wird, so erhält man beim Eingiessen in Wasser ein fast ganz ungefärbtes Oel. Aus diesem, einem Gemische des sauren und des Neutralesters, werden die beiden Bestandtheile in üblicher Weise abgeschieden. Zur Extraction des sauren Esters aus der angesäuerten Sodalauge empfiehlt sich die Anwendung von flüchtigem Ligroïn anstatt Aether, da hierdurch etwa noch unangegriffen gebliebene Camphersäure, die in Ligroïn unlöslich ist, getrennt wird.

Nach dem Verdunsten des Ligroïns hinterbleibt ein nahezu farbloser, dicker Syrup, welcher in kurzer Zeit zu einer harten, weissen

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3409 (1891).

Krystallmasse erstarrt. Durch Schütteln mit viel heissem Wasser kann die Substanz in Lösung gebracht werden. Nach dem Erkalten scheiden sich allmählich farblose, rautenförmige, wohl ausgebildete Tafeln aus, von ungefähr 5 mm Kantenlänge und 1 mm Dicke. In Ligroïn ist der Körper viel leichter löslich und man erhält aus diesem Mittel die gleichen Krystallformen, meist jedoch in weniger guter Ausbildung. Auch Aether, Alkohol etc. nehmen die Verbindung leicht auf, sind jedoch zur Krystallisation minder geeignet. Im reinen Zustande schmilzt dieser *o.*-Methylester bei 77 bis 78°. Laar, der ihn offenbar nicht ganz rein in Händen hatte, giebt »ungefähr 68°« an. Unter gewöhnlichem Druck ist die Verbindung nicht ohne Zerlegung destillirbar, im Vacuum ist sie jedoch, ebenso wie der *o.*-Aethylester, nahezu unzersetzt flüchtig. Bei 21 mm Druck wurde der Siedepunkt zu 223° bestimmt. Ob auch die Alloester destillirbar sind bleibt noch festzustellen.

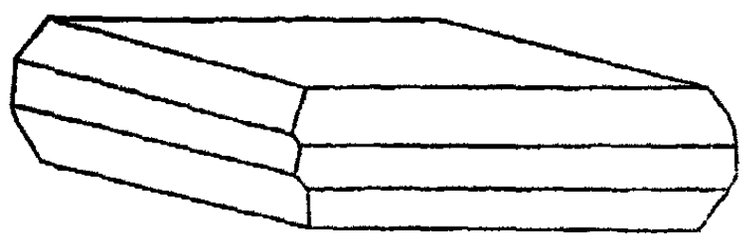
Die Analyse des wie oben angegeben rein dargestellten *o.*-Methylesters führte zu der erwarteten Zusammensetzung $C_{10}H_{15}(CH_3)O_4$.

0.2247 g Substanz lieferten 0.5071 g Kohlensäure und 0.1720 g Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{11}H_{18}O_4$
C	61.55	61.68 pCt.
H	8.50	8.41 »

Hr. Prof Osann hatte die Güte uns über das Resultat der krystallographischen Messungen das Folgende mitzutheilen.

Orthomethylester der Camphersäure.



Krystallsystem: Rhombisch sphenoidisch hemiëdrisch.

$a : b : c = 0.6316 : 1 : 1.2370.$

Beobachtete Formen:

$0P\,(001) \infty P\,(110) + P/_2 x\,(111) - P/_2 x\,(1\bar{1}1).$

Winkel:

	Gemessen	Berechnet
110 : 110	65° 33′	
110 : 111	22° 32′	
111 : $1\bar{1}1$	59° 6′	59° 8′

Krystalle wasserhell, stets tafelförmig nach 0P. $+P/_2$ und $-P/_2$ z. Th. zusammen, z. Th. allein auftretend. Für die Zugehörigkeit der

Krystalle zur sphenoidischen Hemiëdrie spricht die Circularpolarisation, welche die Substanz in Lösung zeigt. 0 P gewöhnlich rauh und nicht zu Messungen geeignet ∞P und die Sphenoide sehr gut spiegelnde Flächen.

Auf 0 P tritt die spitze negative Bisectrix aus.

Optische Axenebene ∞P$\breve{\infty}$, daher

$$c = a;\ b = b;\ a = c.$$

Spaltbarkeit nach 0 P.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass der *o.*-Methylester sich in allen physikalischen Eigenschaften von dem vorher beschriebenen *al.*-Methylester unterscheidet. Auch durch die Verseifungsgeschwindigkeit ist die Isomerie der beiden Körper nachweisbar. Während der *al.*-Methylester zur vollständigen Verseifung in Methylalkohol und Camphersäure durch wässrige Kalilauge ungefähr dreistündigen Kochens bedarf, ist unter gleichen Bedingungen ein 30 Minuten andauerndes Sieden genügend, um den *o.*-Methylester in dieselben Componenten zu spalten.

7. Dimethylester der Camphersäure.

Dieser bisher noch nicht bekannte Körper, dargestellt wie in No. 6 angegeben und von saurem *o.*-Methylester durch Ausschütteln mit Sodalösung befreit, wurde nach dem Trocknen mit erwärmtem Luftstrome durch Fractioniren im Vacuum gereinigt. Er stellt eine fast farblose Flüssigkeit von der Constistenz der englischen Schwefelsäure dar, von schwachem aromatischen, etwas bitterlichen Geruch. Es siedet bei 11 mm Druck bei 149.5°, bei 15 mm bei 155°, bei 738 mm bei 264°.

0.2875 g Substanz lieferten 0.6643 g Kohlensäure und 0.2286 g Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{10}H_{14}(CH_3)_2O_4$
C	63.06	63.16 pCt.
H	8.83	8.77 »

Die Messung der Dichte und der Brechungsindices [1]) ergab:

Dichte		Brechungsindices n bei 16.9°.				
d_4^{20}	$d_4^{16.9}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ
1.0747	1.0774	1.46058	1.46098	1.46334	1.46590	1.47366

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2547	0.2558	0.2607	0.0060	58.07	58.32	59.44	1.37
berechnet für $C_{12}H_{20}O{<}_{2}O''_2$:				58.41	58.97		1.38

[1]) Für H_α und H_γ wurden die Brechungsindices ganz so wie vorher mitgetheilt abgeleitet.

Zwischen den beobachteten und den berechneten Molecularrefractionen findet wie ersichtlich auch hier eine befriedigende Uebereinstimmung statt. In Bezug auf die Moleculardispersion ist die Uebereinstimmung fast vollkommen. Die alicyclische Atomconfiguration in der Camphersäure wird also auf's Neue bestätigt.

Die Messung der optischen Drehung lieferte im 0.992 Decimeterrohr bei 22.0° Temperatur $\alpha_D = +51.26°$. Aus der zugehörigen Dichte $d_4^{22} = 1.0730$ ergiebt sich dann

$$[\alpha]_D = +48.16°.$$

Erwärmt man diesen Dimethylester ungefähr 1/9 Stunde mit 2 Molekülen einer 16 procentigen alkoholischen Lösung von Kalihydrat, so ist das Product wasserlöslich geworden. Nach dem Ansäuern, Ausziehen mit Ligroïn und Verdunsten erhält man eine feste Masse, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt die charakteristischen, langen Spiesse des aus *o.*-Aethyl *al.*-Methylester zuerst dargestellten *al.*-Methylesters lieferte.

0.1843 g Substanz gaben 0.4146 g Kohlensäure und 0.1425 g Wasser.

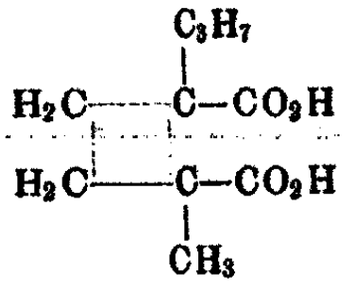
	Beobachtet	Ber. für $C_{10}H_{15}(CH_3)O_4$
C	61.37	61.68 pCt.
H	8.58	8.41 »

Der Schmelzpunkt dieses Körpers, von 86—87°, sowie die von Hrn. Prof. Osann ausgeführte krystallographische Vergleichung, bestätigten die Identität des vorliegengen und des auf dem anderen Wege gewonnenen *al.*-Methylesters. Auch die Verseifung durch Kochen mit wässrigem Kalihydrat erforderte bei beiden Präparaten die gleiche Zeitdauer und lieferte dieselben Producte. Wie nur ein Alloäthylester, so existirt also auch nur ein Allomethylester, neben den entsprechenden Orthoverbindungen.

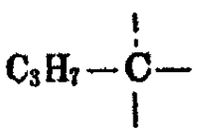
Wenden wir uns nun zur Interpretation der vorstehend geschilderten Erscheinungen, so ist zunächst sofort ersichtlich, dass die beschriebenen Isomerieverhältnisse durch die Friedel'sche Auffassung der Camphersäure als einer einbasischen, zweiatomigen — einer Oxycarbonsäure — bis zu einem gewissen Grade leicht und ungezwungen zu erklären wären. Die hier als Ortho-Verbindungen bezeichneten Ester wären dann die Oxycarbonsäureester, die Allo-Verbindungen dagegen Aethersäuren. Allein gegen diese Betrachtungsweise sprechen gewichtige Gründe. Zunächst die Bildungsweise der Neutralester durch directe Esterification mittels Chlorwasserstoff und Alkohol. Die Verseifbarkeit auch der Allo-Verbindungen durch wässerige, verdünnte (16 pCt.) Kalilauge ist der Auffassung dieser Verbindungen als Aethersäuren noch weniger günstig.

Die auch aus anderen, in der vorhergehenden Mittheilung dargelegten, Gründen höchst unwahrscheinliche Annahme, die Campher-säure sei eine Oxyketomonocarbonsäure, ist aber auch zur Erklärung der beschriebenen Isomerie- und Reactionsverhältnisse keineswegs erforderlich. Die Auffassung der Champhersäure als einer asymmetrischen Bicarbonsäure ist vielmehr nicht nur zum Verständniss aller beobachteten Erscheinungen vollkommen genügend, sondern vermeidet auch alle Schwierigkeiten.

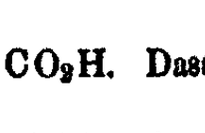
In der den gegenwärtigen Erfahrungen am besten entsprechenden Structurformel



der Camphersäure finden wir, von dem symmetrischen und daher hier nicht in Betracht kommenden Rest H_2C-CH_2 abgesehen, die Gruppen



und



die Stärke der beiden Carboxyle ungleich sein müssen, ist selbstverständlich, da in dieser Hinsicht auch die Valeriansäuren von der Propionsäure verschieden sind.

Die Existenz zweier Reihen von sauren Estern, der oben als Ortho- und als Allo-Verbindungen bezeichneten, ist also ohne weiteres verständlich. Ebenso ist die Entstehung von Isomeren bei successiver Einführung zweier verschiedener Radicale in umgekehrter Reihenfolge unmittelbar zu erklären. Auffallend und Manchem überraschend dürfte es dagegen wohl sein, dass bei der partiellen Verseifung solcher isomeren Ester $Ac<^{R}_{R_1}$ und $Ac<^{R_1}_{R}$ immer dasjenige Radical zuerst austritt, welches zuerst eingeführt wurde und dass, hiermit übereinstimmend, von den isomeren Monalkylestern diejenigen, welche in erster Phase entstehen, also die hier Ortho-Verbindungen genannten, durch partielle Esterification gebildeten, die weniger beständigen sind. Denn nach den altgewohnten, uns noch im Blute steckenden Anschauungen, sollte man gerade das Umgekehrte erwarten: dass nämlich die stärkere Säure den beständigeren Ester liefert und also in der Camphersäure der zuerst in Reaction tretende Säurecomplex, als der stärkere, auch das betreffende Alkyl fester gebunden enthält.

Diese ‚alten Anschauungen' stehen indessen nicht nur in Widerspruch mit gewissen Erfahrungen, im Lichte der jetzigen Dissociationstheorie der Elektrolyte sind ‚sie von Grund aus umzukehren

und die bei den Camphersäureestern aufgefundenen Verhältnisse sind dann aus den neueren theorethischen Grundsätzen a priori ableitbar. Denn hiernach ist die Stärke oder Affinitätsconstante einer Säure um so grösser, je leichter sie sich in ihre Ionen spaltet. Von zwei Säuren wird diejenige die stärkere oder reactionsfähigere sein, welche das schwächer gebundene Wasserstoffion enthält. Diese Säure wird sich nicht nur leichter esterificiren lassen, ihr Ester wird auch leichter verseifbar sein, da er auch das Alkyl minder fest gebunden enthält.

In der That haben die bekannten Arbeiten von Menschutkin[1]) ergeben, dass die Esterificirungsgeschwindigkeit der homologen Säuren mit wachsendem Moleculargewicht derselben abnimmt; die in van 't Hoff's Laboratorium von Reicher[2]) ausgeführten Versuche haben aber gelehrt, dass in gleicher Weise die Verseifungsgeschwindigkeit der entsprechenden Ester mit steigendem Moleculargewicht der Säuren vermindert wird. Nach diesen übereinstimmenden Resultaten ist also die Ameisensäure von allen Fettsäuren die reactionsfähigste oder stärkste.

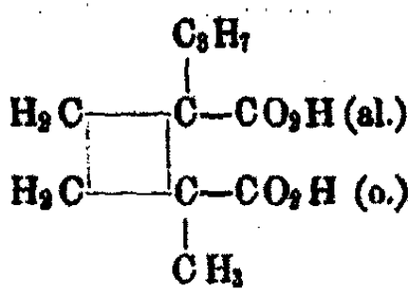
Aus dem Obigen geht also unmittelbar hervor, dass die in erster Phase gebildeten Monalkylester der Camphersäure — die Orthoester — auch die weniger beständigen, leichter verseifbaren sein müssen und dass in den isomeren Bialkylestern $Ac<^{R}_{R_1}$ und $Ac<^{R_1}_{R}$ dasjenige Radical, welches zuerst eintrat auch zuerst abgespalten werden muss.

Durch das Vorstehende werden indessen nicht allein alle bei den Estern der Camphersäure beobachteten Erscheinungen aufgeklärt, wir sind nunmehr auch auf Grund der Ergebnisse Menschutkin's und Reicher's in Stand gesetzt, mit einiger Wahrscheinlichkeit anzugeben, welches Carboxyl der Camphersäure die Ortho- und welches die Allo-Verbindungen liefert. Nach jenen Ergebnissen ist nämlich die in der Camphersäure anzunehmende Gruppe $CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CO_2H$ reactionsfähiger als die complexere $C_3H_7-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CO_2H$, die erstere liefert also die Ortho-, die andere die Allo-Ester. Die im Vorstehenden geschilderten Isomerieerscheinungen und Reactionsverhältnisse der Camphersäureester, finden also ihre constitutive Interpretation in der Formel

---

[1]) N. Menschutkin, Ann. chim. phys. [5] **20**, 289 (1880); **23**, 14 (1881); **30**, 81 (1883).

[2]) L. Th. Reicher, Lieb. Ann. **228**, 257, (1885).



für die Camphersäure.

Die hier beschriebenen Beobachtungen regen nach manchen Richtungen zu neuen Versuchen an. So ist wohl zu erwarten, dass andere asymmetrische Bicarbonsäuren ähnliches Verhalten zeigen werden wie die Camphersäure. Die Hoffnung, analoge Isomerieerscheinungen auch anderweitig aufzufinden, dürfte namentlich in Hinblick auf die interessanten Resultate von Piutti[1]) an den Estern der Asparaginsäure als wohl gerechtfertigt zu bezeichnen sein. Dahin gehende Versuche mit Aepfelsäure und mit Brenzweinsäure haben wir bereits in Angriff genommen.

Heidelberg, im Mai 1892.

Nachschrift.

Nach dem Abschluss der vorliegenden beiden Abhandlungen stiegen uns gewisse Zweifel in Bezug auf die von Hrn. Friedel mitgetheilten Beobachtungen bei der Titration der Camphersäure auf. Wir haben jetzt nachträglich diese Versuche geprüft und dabei gefunden:

1) Bei Anwendung von Lakmus ist der Farbenumschlag nicht ganz scharf, immerhin genügt er zur Feststellung der Thatsache, dass nicht 1 sondern 2 Atome Alkalimetall zum Farbenwechsel erforderlich sind.

2) Phenolphtaleïn ist der beste Indicator zur Titration der Camphersäure; der Farbenwechsel tritt auf's Schärfste ein, und zwar bei dem Verhältniss von 2 Atomen Alkalimetall auf 1 Molekül Camphersäure.

3) Das Methylorange III ist als Indicator für Camphersäure überhaupt nicht anwendbar, da der Farbenumschlag ganz und gar unscharf ist.

4) Corallin (mit Camphersäure gelb, durch Alkalien roth) kann zur Titration benutzt werden und liefert mit Lakmus und Phenolphtaleïn übereinstimmende Resultate.

5) Brenzweinsäure giebt, mit Phenolphtaleïn und mit Methylorange titrirt, dieselben Resultate wie Camphersäure.

Die Camphersäure ist also auch nach den Ergebnissen der Titration durchaus keine einbasische, sondern eine echte zweibasische Säure.

---

[1]) A. Piutti, diese Berichte XXII, Ref. 241, (1889).

266. Rud. Weber und E. Sauer: Ueber die Zusammensetzung des für chemische Geräthe geeigneten Glases.

(Eingegangen am 25. Mai.)

II. Mittheilung.

In der Mittheilung vom 9. Januar [1]) berichteten wir über eine Reihe von Versuchen, welche den Zweck hatten, die Beziehungen zwischen der quantitativen Zusammensetzung der Gläser und dem Grade ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, sowie gegen die bei chemischen Arbeiten gebräuchlichen Säuren und alkalischen Lösungen darzustellen.

Wir bemerkten, dass der Eine von uns[2]) bereits vor einer längeren Reihe von Jahren eine eingehende Untersuchung über diesen Gegenstand publicirt hat, wobei es sich sowohl um Hohl- als auch um Spiegel-, Fenster- und optisches Glas handelte. Eine andere von demselben veröffentlichte Arbeit[3]) hatte speciell das Glas für chemische Apparate im Auge, und es wurden die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Glases einer höchst mangelhaften Kochflasche (die an 800 ccm Wasser bei ruhigem Stehen 0,162 g Substanz abgab), sodann eines besseren und schliesslich eines sehr widerständigen, an der Luft nicht beschlagenden Geräthes dieser Art ziffermässig dargelegt.

Da nun aber das letztere Glas, gegen dessen Widerstandsfähigkeit nichts einzuwenden war, ein Glas, welches sich in Folge eines grösseren Gehaltes an Kalk, eines kleineren an Alkali gegenüber den stärker angreifbaren, weicheren Glasarten charakterisirte, für die Herstellung im Grossen wegen seiner Strengflüssigkeit Uebelstände darbot, und vor allem durch seine grosse Sprödigkeit beim Gebrauche mehrfach beklagte Unzuträglichkeiten herbeiführte: so stellten wir uns die Aufgabe, ein solches Glas herzustellen, welches bei gebotener Widerstandsfähigkeit den praktisch sehr in den Vordergrund tretenden, sonstige Qualität völlig in Schatten stellenden Fehler eines grossen Sprödigkeitsgrades nicht an sich trägt. Es handelte sich also kurz darum, ein Mittelding zwischen den bereits ermittelten, die Zusammensetzung betreffenden Grenzwerthen zu eruiren.

Das ist geschehen, und es hat das auf unseren Anlass in grösserem Maassstabe producirte Glas in einem weiten Debitskreise Anklang gefunden.

---

[1]) Diese Berichte 1892, Seite 70—75.

[2]) Rud. Weber, Poggendorff's Annal. neue Folge, Bd. IV, Seite 431 (1879).

[3]) Sprechsaal 1891, No. 14 vom 2. April.

Als ein wichtiges Moment der Prüfung, Hand in Hand gehend mit dem praktischen Gebrauche, haben wir uns nicht, wie es früher, auch kürzlich geschehen, auf die Bestimmung der Alkaliabgabe beim Eingiessen heissen Wassers (durch Titration ermittelt) beschränkt, sondern haben den Total-Substanzverlust beim Auskochen ermittelt. Dabei haben wir diese Operation über der Flamme, dem Gebrauche entsprechend, vorgenommen; denn es schwebte uns die bekannte Thatsache vor, dass mit der Temperatur rasch die Angreifbarkeit zunimmt, und dass diese Temperatur namhaft höher an den von der Flamme bespülten Glasflächen als im Innern der Geräthe ist, wenn von einem freikochenden Wasserbade die Wärme auf den Inhalt übertragen wird. — So bezifferten sich z. B. die Verluste gleich grosser, innen und aussen heiss gespülter Kolben vom Glase No. 6 unserer Aufstellung beim gleichdauernden Auskochen über der Flamme und im Wasserbade:

100 ccm Kolben erhitzt über freier Flamme verlor 6 Milligr.
» im Wasserbade » 3 »

Bei Gläsern von schlechterer Qualität tritt diese Differenz noch greller hervor. — Dabei bemerken wir auch bezüglich der nachstehenden Beispiele, dass wir die Probekölbchen zuvor mit kochendem Wasser ausgeschwenkt haben, um sowohl den durch die Fabrikation entstandenen, als auch den durch die während längerer- oder kürzerzeitigen Wirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit entstehenden Beschlag zu entfernen, wie er ja erfahrungsgemäss bei allen Glasartikeln, bei Geschirren, Spiegel- und Fenstergläsern theils stärker, bei besseren Qualitäten nur hauchförmig sich bildet und keinen integrirenden Bestandtheil des Glases ausmacht.

Wir behielten uns bei der oben citirten Mittheilung vom 9. Januar vor, weitere Angaben zu machen über das ziffernmässige Ergebniss von damals eingeleiteten Versuchen über das Verhalten von Gläsern, welche man nicht in dem Umfange wie die gewöhnlichen Kalk-Alkaligläser für analytische Arbeiten anzuwenden pflegt, ferner über den Angriff zu berichten, welchen die verschiedenen Gläser durch alkalische Flüssigkeiten bei längere Zeit dauernder Einwirkung in der Kälte erfahren.

Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf ein Grünglas (No. 11), ferner auf ein Glas von der Zusammensetzung der Fenstergläser (No. 12), sowie auf das Material eines durch grosse Strengflüssigkeit ausgezeichneten Verbrennungsrohres (No. 13). Dabei sei bemerkt, dass ein dieser Zusammensetzung entsprechendes Fensterglas, Beispiel No. 31 in dem Aufsatze von Rud. Weber; Pogg. Anal. neue Folge, Band 4, Seite 442 (1879) als ein sehr widerständiges befunden wurde.

Folgendes sind die ziffernmässigen Ergebnisse:

Glassorten:		11	12	13
Einwirkung von: Wasser, 5 Stunden.	Abnahme eines 100 ccm-Kolbens in Milligrammen	$3^1/_2$	1	$^1/_2$
Schwefelsäure, 25 pCt., 3 Stunden.		2	$^1/_2$	$^1/_4$
Salzsäure, 12 pCt., 3 Stunden.		$3^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$
Ammoniak, 10 pCt., 3 Stunden.		6	$3^1/_2$	4
Phosphorsaures Natron, 2 pCt., 3 Stunden.		10	15	5
Kohlensaures Natron, 2 pCt., 3 Stunden.		10	$30^1/_2$	$22^1/_2$

Analysen mittels Flusssäure:

SiO_2	61.78	71.22	79.32
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	6.00	1.50	0.40
CaO	16.05	15.00	6.50
MgO	4.00	—	—
K_2O	—	—	13.28
Na_2O	12.17	12.28	—
	100.00	100.00	100.00

Verhältniss der Atomzahl von Kieselsäure (bei Hinzuzählung von Thonerde und Eisenoxyd), zu Kalk (nebst Magnesia), zu Alkali:

SiO_2 : CaO : $\{K_2O, Na_2O$		
2.8 : 1 : 0.5	4.4 : 1 : 0.74	11.5 : 1 : 1.2

Es werden also diese 3 Glassorten durch die Einwirkung des Wassers und der Säuren nur in geringem Maasse angegriffen, insbesondere das Glas No. 13; das Letztere war in Folge seines Verhältnisses der Mischung von Kalk zu Alkali, bei reichlicher Sättigung der Basen durch Kieselsäure, zu erwarten.

Weniger energisch als auf die 10 Gläser unserer ersten Zusammenstellung[1]) wirkt die kochende Sodalösung auf das Grünglas (No. 11). — Es steht dieses Ergebniss im Einklange mit der Beobachtung, dass die thonreicheren Silicate von dem Gebiete der Keramartikel, insbesondere des Hartporcellans, der Wirkung des Alkalis besser als das gewöhnliche Kalk-Alkaliglas widerstehen:

Unsere Beobachtungen bezüglich der Wirkung der kaustischen Alkalilösungen auf die Gläser der Reihe 1—11 ergaben Folgendes:

a) **Normal-Kalilösung:** Nach 2monatlichem Stehen erfuhren Kolben von 200 ccm Inhalt durch Einwirkung von Normal-Kalilösung folgende Gewichts-Abminderung in Milligrammen:

Glassorten:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	23	19½	16½	10½	8½	8½	8	8	7½	7	6

b) **Barytlösung:** Bei gleichdauernder Wirkung gesättigter Barytlösung auf Kolben von 100 ccm, Abnahme in Milligrammen:

Glassorten:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	14	10½	8½	6	5½	5	5	5	5	4½	4

Die Ergebnisse dieser 2 Versuchsreihen stehen im Einklange mit den unter dem 9. Januar cr. vorgelegten Resultaten. Die Angreifbarkeit der Gläser bei länger dauernder Reaction der kaustischen alkalischen Lösungen hält Schritt mit der kurzzeitigeren Einwirkung der kochenden Flüssigkeiten und ist wiederum um so intensiver, je weiter sich die Glaszusammensetzung, namentlich hinsichtlich des Verhältnisses von Kalk zu Alkali, von dem von uns als angemessen bezeichneten entfernt. Die absoluten Werthe des Angriffes sind erheblich kleiner, als die bei der kochenden, verdünnten Sodalösung beobachteten, was sich mit der bekannten Erfahrung deckt, dass der Wärmegrad die Angreifbarkeit sehr energisch steigert.

---

[1]) Diese Berichte 1892, Seite 70—75.

Mit dem Fenster- und dem Verbrennungsrohrglase haben wir analoge Versuche nicht ausgeführt, da die Sache eine praktische Bedeutung nicht hat; denn aus solchen Gläsern pflegt man Geräthe zur Aufbewahrung alkalischer Lösungen, von Titrirflüssigkeiten nicht herzustellen.

Durch unsere Versuche bestätigt sich auch die vor einer längeren Reihe von Jahren (1879) von dem Einen von uns gemachte Beobachtung, wie schon durch einen verhältnissmässig geringen Zuwachs von Kalk, eine desgl. Abminderung des Alkalis die Widerstandsfähigkeit der Gläser vermehrt wird. Wir weisen auf die Beispiele der älteren Arbeit (Pogg. Ann., neue Folge Bd. 4, S. 431):

	schlechte Gläser		mittlere Gläser		
	No. 15	21	No. 23	26	
SiO_2	70.00	69.38	73.66	74.49	pCt.
CaO	7.47	7.23	8.32	8.86	»
Na_2O, K_2O	19.66	19.70	15.28	15.94	»

Ein analoges Resultat ergab die im Sprechsaal unter dem 2. April vorigen Jahres publicirte Arbeit über Apparatenglas.

Bezüglich des Prüfungsmodus bemerken wir noch Folgendes: Bei der Kleinheit der die Verluste beim Auskochen der Kolben beziffernden Werthe liegt der Gedanke nahe, die Berührungsfläche des Glases durch Pulverisiren zu vermehren. So hat Pelouze [1]) ziffernmässige Versuche angestellt und bei verschieden zusammengesetzten Glasarten eine Abnahme von Pulver von 10—33 pCt. constatirt.

Wir haben derartige Versuche mit von uns studirten Glasarten vorgenommen, von denen gleiche Mengen der Pulver während gleicher Zeit in Platinschalen mit Wasser ausgekocht und das darin Aufgelöste zur Trockne gebracht und gewogen wurde. Dabei bezifferten sich die Verluste bei den nach den vermerkten Atomverhältnissen von $SiO_2 : CaO : \begin{cases} Na_2O \\ K_2O \end{cases}$ zusammengesetzten Gläsern:

11 : 1 : 2.6	9.6 : 1 : 3.2	9.5 : 1 : 2	8.8 : 1 : 1.5
6	2.5	1.1	0.4 pCt.

Der Gehalt an Kieselsäure in diesen gelösten Substanzen ist verschieden, beziffert sich auf:

13 15 28.4 23.3 pCt.,

ist also wesentlich geringer bei den schlechteren als den besseren Glasarten.

Der Verwerthung dieser Reaction zu einem Prüfungsmodus steht der Umstand entgegen, dass auf den Erfolg die Feinheit des Pulvers wesentlich influirt, dass auch die ganze Operation erheblich umständlicher als der beschriebene Kochmodus ist.

---

[1]) Compt. rend. I, 48, 117.

Zu dem Früheren und dem Vorstehenden bemerken wir noch, dass für Herstellung der zum allgemeinen chemischen Gebrauch bestimmten Geräthe ein Glas von der Zusammensetzung, wie es No. 10 unseres Schemas darstellt, nach längerer Erfahrung sich nunmehr als zweckdienlich erwiesen hat. — Sollte indessen für einen ganz speciellen Zweck, so für die Leitung besonders stark das Glas angreifender, wohl auch heisser Dämpfe (z. B. bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl u. s. w.) ein über dieses Maass der Angreifbarkeit hinausgehendes Glas geboten sein, so ist nach Maassgabe obiger Darlegung nur das sogenannte Verbrennungsrohrglas in der von uns bezifferten Zusammensetzung (No. 13 der Zusammenstellung) anzurathen; denn dieses verbindet mit der grossen Strengflüssigkeit, durch seine hohe Silicatisirung wesentlich bedingt, das geringste Maass der Angreifbarkeit durch Wasser und saure Agentien. Die allgemeine Verwendung dieses Glases für chemische Geräthe, insbesondere für vor der Lampe geblasene, ist indessen durch seine schwierige Schmelzbarkeit ausgeschlossen.

Ueber die Ergebnisse eingeleiteter Versuche bezüglich der Einwirkung von Wasser und Agentien auf Gläser bei höheren Temperaturgraden, bei stärkerem Druck hoffen wir in Kürze berichten zu können.

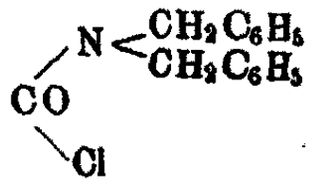
Berlin, im Mai 1892.

---

267. H. Hammerich: Ueber die Carbaminsäurechloride der drei isomeren aromatischen Basen: Dibenzylamin, *p*-Ditolylamin und Benzyl-*p*-tolylamin und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 28. Mai 1892.)

Dibenzylharnstoffchlorid, $C_{15}H_{14}NOCl$.[1])



Zur Darstellung desselben wurden 2 Mol. Dibenzylamin in Benzol gelöst und mit der berechneten Menge (1 Mol.) toluolischer Phosgenlösung versetzt. Das ausgeschiedene salzsaure Salz wurde nach un-

[1]) Nähere Angaben über diese Arbeit s. Hammerich, Inaugural-Dissertation, Basel 1891.

gefähr eintägigem Stehen von dem Flüssigen mittels Absaugens getrennt und das Benzol auf dem Wasserbade verdunstet. Es resultirte ein gelblich gefärbtes Oel, welches durch die Analyse als das gewünschte Harnstoffchlorid erkannt wurde:

0.1971 g Substanz gaben 0.1064 g Chlorsilber, entsprechend 0.0263 g Chlor.

	Gefunden	Berechnet
Cl	13.34	13.70 pCt.

Das Dibenzylharnstoffchlorid bildet ein gelbes ölartiges Liquidum, von aromatischem, stechendem Geruche, welches nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann und bei längerem Stehen an der Luft salzsaures Dibenzylamin ausscheidet.

Phenyldibenzylharnstoff, $C_{21}H_{20}N_2O$,

aus Dibenzylharnstoffchlorid und Anilin in alkoholischer Lösung. Krystallisirt in kleinen seideglänzenden Nadeln, Schmelzpunkt 126 bis 128°. Löslich in heissem Alkohol, in Aether (leicht), Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

	Gefunden	Berechnet
N	9.14	8.8 pCt.

p-Tolyldibenzylharnstoff, $C_{22}H_{22}N_2O$,

aus *p*-Toluidin und Harnstoffchlorid in alkoholischer Lösung, krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, Schmelzpunkt 168—169°. Löslich in heissem Alkohol und Benzol sowie in Eisessig, aus welchem Lösungsmittel er in quadratischen Säulen krystallisirt. Unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

	Gefunden	Berechnet
N	8.3	8.5 pCt.

Tribenzylharnstoff, $C_{22}H_{22}N_2O$,

aus Benzylamin, krystallisirt in schönen, grossen, prismatischen Säulen, Schmelzpunkt 119—120°. Löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Aether.

	Gefunden	Berechnet
N	8.66	8.48 pCt.

Tetrabenzylharnstoff, $C_{29}H_{28}N_2O$,

aus Dibenzylamin, krystallisirt in schönen, hexagonalen Säulen. Schmelzpunkt 85°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig.

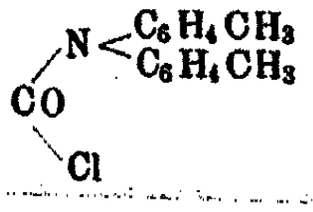
	Gefunden	Berechnet
N	6.7	6.5 pCt.

Isobutyldibenzylharnstoff, $C_{19}H_{24}N_2O$,
durch directe Einwirkung von Isobutylamin auf das Chlorid, krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, Schmelzpunkt 108—109°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und warmem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	10.007	9.46 pCt.

---

p-Ditolylharnstoffchlorid $C_{15}H_{14}NOCl$.



Als beste Darstellungsweise dieses Harnstoffchlorides erwies sich die folgende:

Man versetzt das in Benzol gelöste p-Ditolylamin mit einer entsprechenden Menge concentrirter Natronlauge und fügt eine überschüssige Menge Phosgenlösung hinzu, sodass die durch die Natronlauge aus dem entstehenden salzsauren p-Ditolylamin beim Schütteln freigemachte Base immer genügend Phosgen zur Reaction vorfindet.

Es gelingt so, sämmtliches angewandtes p-Ditolylamin in Harnstoffchlorid umzuwandeln. Man lässt das Ganze unter häufigem Umschütteln einen Tag lang stehen, trennt die beiden Flüssigkeitsschichten, verdunstet das Benzol und reinigt das zurückgebliebene Harnstoffchlorid durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das p-Ditolylharnstoffchlorid krystallisirt in schönen prismatischen Nadeln und besitzt namentlich in frisch bereitetem Zustande, einen aromatischen, stechenden Geruch, Schmelzpunkt 102—103.5°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in Eisessig und Ligroïn, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

	Gefunden		Berechnet
Cl	14.05	C	13.7 pCt.
N	5.7	N	5.4 »

Phenyl-p-Ditolylharnstoff, $C_{21}H_{20}N_2O$,
aus Anilin und Harnstoffchlorid in alkoholischer Lösung durch zweistündiges Erhitzen im Einschlussrohr auf 100°. Krystallisirt in schönen, prismatischen Nadeln. Schmelzpunkt 135—136°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	8.97	8.85 pCt.

Tri-*p*-tolylharnstoff, $C_{22}H_{22}N_2O$,

krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln. Schmelzpunkt 188 bis 189°. Löslich in warmem Benzol, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

	Gefunden	Berechnet
N	8.5	8.5 pCt.

Benzyl-*p*-Ditolylharnstoff, $C_{22}H_{22}N_2O$,

krystallisirt in schönen zugespitzten Säulen. Schmelzpunkt 136 bis 137°. Löslich in Alkohol, Aether (schwer), Benzol und Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	8.79	8.86 pCt.

Tetra-*p*-tolylharnstoff, $C_{29}H_{28}N_2O$,

aus *p*-Ditolylamin und Harnstoffchlorid in alkoholischer Lösung durch 4stündiges Erhitzen im Einschlussrohr auf 100°. Krystallisirt in schönen, prismatischen Nadeln. Schmelzpunkt 78—80.5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

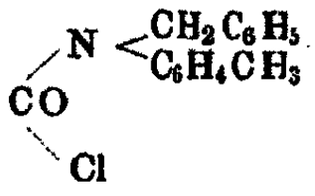
	Gefunden	Berechnet
N	6.8	6.5 pCt.

Isobutyl-*p*-Ditolylharnstoff, $C_{19}H_{24}N_2O$,

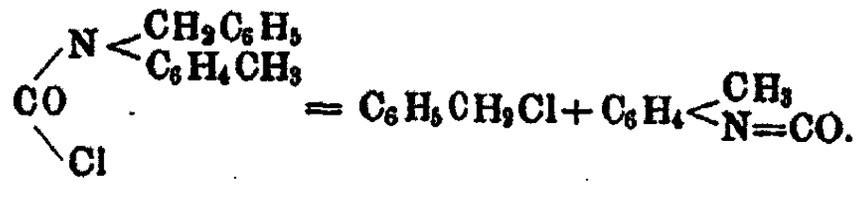
krystallisirt in prismatischen Säulen. Schmelzpunkt 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	9.4	9.46 pCt.

Benzyl-*p*-tolylharnstoffchlorid, $C_{15}H_{14}NOCl$.



Darstellung der des Dibenzylharnstoffchlorides analog. Es bildet ein dunkelbraun gefärbtes Oel von aromatischem, in frisch bereitetem Zustande etwas stechendem Geruche. Bei der Destillation wird es schon unterhalb 100° unter Salzsäureabspaltung zersetzt, indem gleichzeitig Tolylcyanat gebildet wird, nach der Gleichung:



	Gefunden	Berechnet
Cl	13.6	13.7 pCt.
N	5.9	5.4 »

Phenylbenzyl-*p*-tolylharnstoff, $C_{21}H_{20}N_2O$, krystallisirt dimorph, und zwar in prismatischen Säulen und Blättchen. Schmelzpunkt 111—113°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	9.14	8.85 pCt.

***p*-Ditolyl(2, 4)-Benzylharnstoff**, $C_{22}H_{22}N_2O$ [1]), krystallisirt in schönen, glänzenden, prismatischen Nadeln. Schmelzpunkt 115°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Aether und heissem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	8.55	8.5 pCt.

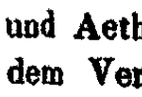
Dibenzyl(1, 4)-*p*-tolylharnstoff, $C_{22}H_{22}N_2O$, krystallisirt in abgestumpften quadratischen Säulen. Schmelzpunkt 83—85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	8.25	8.48 pCt.

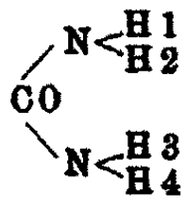
Dibenzyl(1, 3)-Ditolyl(2, 4)harnstoff, $C_{29}H_{28}N_2O$, entstand durch Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Benzyl-*p*-tolylamin und Harnstoffchlorid im Einschlussrohr auf 100°. Das nach Verdunsten des Alkohols resultirende Product wurde mit Wasser und Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine Krystallmasse, aus welcher der Harnstoff nur äusserst schwierig rein, und zwar nur durch Umkrystallisiren aus wenig Ligroïn als ein in kleinen Krystallfragmenten krystallisirender Körper zu erhalten war. Schmelzpunkt 91—93°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether.

	Gefunden	Berechnet
N	7.26	6.5 pCt.

[1]) Ich bezeichne die 4 H-Atome der beiden Amido-Gruppen im Harnstoff



der Reihe nach mit 1, 2, 3, 4:



Isobutylbenzyl-*p*-tolylharnstoff, $C_{19}H_{24}N_2O$,
durch directe Einwirkung von Isobutylamin auf das Chlorid. Der Harnstoff ist äusserst schwierig rein zu erhalten, als einzig brauchbares Krystallisationsmittel erwies sich das Ligroïn. Schmelzpunkt 41°.

	Gefunden	Berechnet
N	9.72	9.46 pCt.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf die drei Harnstoffchloride.

Durch Einwirkung von Alkoholen auf die Harnstoffchloride gelang es Gattermann zuerst substituirte Urethane zu erhalten. Ich wandte statt des reinen Alkohols Natriumalkoholat an und verfuhr folgendermaassen:

a) Dibenzylcarbaminsäureäthylester, $C_{17}H_{19}NO_2$.

1 Mol. Dibenzylharnstoffchlorid wurden in einer überschüssigen Menge Alkohol gelöst und mit 1 Mol. frisch bereiteten Alkoholats versetzt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich quantitativ Kochsalz aus. Nach Entfernung des letzteren wurde das nach Verdunsten des Alkohols zurückgebliebene, auch im Vaccuum nicht erstarrende Oel, im luftverdünnten Raume wiederholt fractionirt und so der gewünschte Körper erhalten. Derselbe stellt ein schwach gelblich gefärbtes, ölartiges Liquidum dar, das ohne Zersetzung destillirt werden kann und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird.

	Gefunden	Berechnet
N	5.8	5.2 pCt.
C	76.07	75.83 »
H	7.42	7.06 »

b) *p*-Ditolylcarbaminsäureäthylester.

Darstellung analog, nur wird das nach der Entfernung des ausgeschiedenen Kochsalzes und Verdunstung des Alkohols resultirende Product nicht fractionirt, sondern direct aus Alkohol umkrystallisirt.

Wunderbar gleichmässig ausgebildete, rhombische Blättchen, welche theilweise die Grösse eines Centimeters hatten. Schmelzpunkt 60—62°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig und siedendem Ligroïn.

	Gefunden	Berechnet
N	5.6	5.2 pCt.
C	76.2	75.8 »
H	7.51	7.06 »

c) Benzyl-*p*-tolyläthylurethan.

Das nach Verjagung des Alkohols und nach der Entfernung des Kochsalzes resultirende Oel, welches im Vacuumexsiccator nicht erstarrte, wurde im luftverdünnten Raume wiederholt fractionirt und eine Zeit lang im Exsiccator getrocknet.

Bräunlich gefärbtes Oel, welches ohne Zersetzung destillirbar ist und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird.

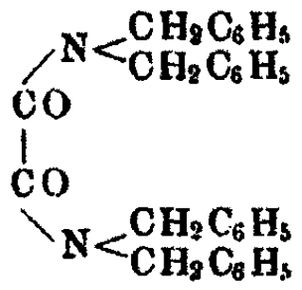
	Gefunden	Berechnet
N	5.8	5.2 pCt.
C	76.61	75.83 »
H	7.66	7.06 »

268. H. Hammerich: Ueber das Tetrabenzyl- und Tetra-*p*-tolyloxamid [1]).

(Eingegangen am 28. Mai.)

Tetrasubstituirte Oxamide sind bis jetzt noch nicht dargestellt, wenigstens habe ich keine Angaben darüber in der Literatur gefunden. Zu ihrer Darstellung wurde folgendermaassen verfahren:

a) Tetrabenzyloxamid, $C_{30}H_{28}N_2O_2$.



5 g (2 Mol.) Dibenzylharnstoffchlorid wurden in einem Kölbchen in wasserfreiem Aether gelöst und 0.46 g (2 Mol.) fein granulirten Natriums hinzugefügt. Der Kolben wurde mit einem sog. »Mohr'schen Ventil« verschlossen und ca. 24 Stunden lang stehen gelassen. Darauf wurde das abgeschiedene Kochsalz abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein gelbes Oel, welches im Vacuumexsiccator zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Aus dieser wurde das gewünschte Oxamid durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol als ein in kleinen

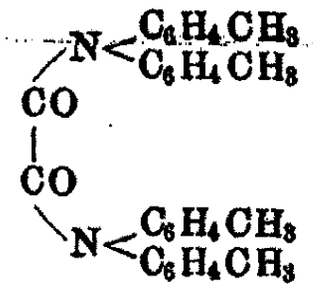
[1]) Nähere Angaben s. Hammerich, Inaugural-Dissertation, Basel 1891.

prismatischen Nadeln krystallisirender Körper erhalten. Schmp. 127 bis 128°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	6.4	6.2 pCt.
C	79.8	80.3 »
H	6.43	6.2 »

Der Körper lieferte nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilauge Oxalsäure, welche durch Calciumchlorid und Essigsäure nachgewiesen wurde.

b) Tetra-*p*-tolyloxamid, $C_{30}H_{28}N_2O_2$.



Darstellung analog, nur dass der Kolbeninhalt ca. 3—4 Tage bei Seite gestellt und sich selbst überlassen wurde.

Das Tetratolyloxamid krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen. Schmp. 100—101.5°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Auch dieses Oxamid lieferte nach dem Verseifen mit Kalilauge Oxalsäure.

Analyse:

0.1145 g Substanz gaben 0.3355 g Kohlensäure und 0.0666 g Wasser = 0.0915 g Kohlenstoff und 0.0075 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	79.9	80.3 pCt.
H	6.5	6.2 »

Das den beiden eben beschriebenen Körpern isomere Oxamid des dem Dibenzyl- und *p*-Ditolylharnstoffchlorid isomeren Benzyl-*p*-tolylharnstoffchlorids konnte nicht im reinen Zustande isolirt werden.

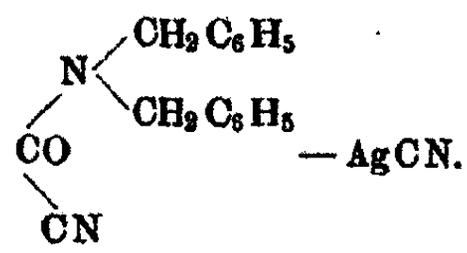
269. H. Hammerich: Ueber die Einwirkung des Silbercyanids auf das Dibenzyl- und *p*-Ditolylharnstoffchlorid [1]).

(Eingegangen am 28. Mai 1892.)

Die grosse Affinität des Silbers zum Chlor machte es wahrscheinlich, dass das Cyansilber mit den Harnstoffchloriden in der Weise reagiren würde, dass unter Bildung von Chlorsilber das Chloratom durch die CN-Gruppe ersetzt würde und substituirte Cyankohlensäureamide, welche bis jetzt noch gänzlich unbekannt sind, entstünden.

Wie die Reaction jedoch in der That verlaufen ist, geht aus dem Folgenden hervor.

a) Dibenzylcyankohlensäureamid-Silbercyanid.



5 g Dibenzylharnstoffchlorid wurden in einem kleinen Kolben in viel Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge (2.6 g = 1 Mol.) Cyansilber versetzt und ca. 4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach dieser Zeit, sowie nach weiterem zweistündigem Erhitzen zeigte sich die alkoholische Lösung noch nicht chlorfrei. Es wurde deswegen noch Cyansilber hinzugefügt und so lange weiter erhitzt, bis kein Chlor mehr durch den Kupferoxydspahn nachgewiesen werden konnte, was nach ca. 8 stündigem Erhitzen erreicht war. Nach Beendigung der Reaction, die unter Blausäureentwicklung vor sich gegangen war, wurde abfiltrirt und das Chlorsilber mit etwas heissem Alkohol ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde ein schön krystallinischer Körper, der durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde, erhalten.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.0923 g Substanz gaben 0.1784 g Kohlensäure und 0.0374 g Wasser, entsprechend 0.0487 g Kohlenstoff und 0.0041 g Wasserstoff, oder in Procenten 52.75 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff.

Das erwartete Harnstoffcyanid, $C_{16}H_{14}N_2O$, verlangte aber Kohlenstoff = 76.8 pCt. und Wasserstoff = 5.6 pCt.

[1]) Nähere Angaben siehe Hammerich, Inaug.-Dissert. Basel 1891.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1218 g Substanz lieferten 11.5 ccm Stickstoff, Barom. 762 mm, Temperatur 17.5°.

Gefunden	Ber. auf das Cyanid
11.004	11.2 pCt.

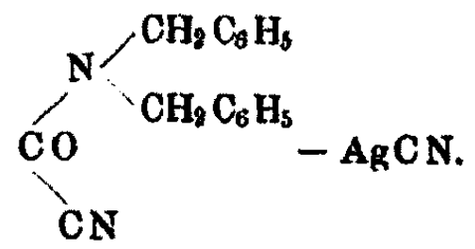
Während also der Stickstoffgehalt auf das erwartete Harnstoffcyanid hindeutete, so ging doch aus den für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Zahlen hervor, dass hier ein anderer Körper entstanden war.

Zur näheren Untersuchung wurde etwas von der Substanz auf dem Platinblech erhitzt. Unter Entwicklung eines intensiven Blausäuregeruches verbrannte der Körper und hinterliess auf dem Platinblech einen schwarzen Rückstand, der leicht als metallisches Silber erkannt werden konnte.

Eine quantitative Silberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1552 g Substanz gaben 0.0458 g Silber oder in Procenten 28.86 pCt.

Es stellt der erhaltene Körper mithin eine Doppelverbindung des erwarteten Harnstoffcyanides mit 1 Molekül Silbercyanid dar:

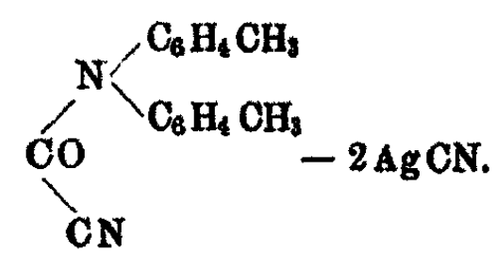


	Gefunden	Berechnet
C	52.75	53.12 pCt.
H	4.5	3.6 »
N	11.004	10.93 »
Ag	28.86	28.13 »

Das Dibenzylcyankohlensäureamid-Silbercyanid krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 165—167° liegt. Es löst sich nur in Alkohol und theilweise in Wasser, ist dagegen unlöslich in Aether, Benzol, Eisessig (fast) und Ligroïn. Längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt, wird es, ähnlich den meisten Silberverbindungen, geschwärzt.

---

b) *p*-Ditolylcyankohlensäureamid — 2 Silbercyanid.



Die Darstellung dieses Körpers geschieht der des vorigen völlig analog. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung von Spuren unangegriffen gebliebenen Harnstoffchlorids mit wenig Aether gewaschen.

Analyse: Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0.1347 g Substanz gaben 0.0399 g Wasser und 0.2078 g Kohlensäure, entsprechend 0.0044 g Wasserstoff und 0.0567 g Kohlenstoff, oder in Procenten Kohlenstoff = 42.09 pCt. und Wasserstoff = 3.28 pCt.

Silberbestimmung.

0.0842 g Substanz gaben 0.0352 g Silber, entsprechend 41.8 pCt.

Das *p*-Ditolylcyankohlensäureamid-2-Silbercyanid krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, die bei 103° zu schmelzen beginnen und sich bei höherem Erhitzen allmählich zersetzen. Am Licht schwärzt sich die Verbindung nach und nach.

	Gefunden	Berechnet
C	42.09	41.7 pCt.
H	3.28	2.7 »
Ag	41.8	41.7 »

Bemerkenswerth erscheint es, dass der Körper nur bedingungsweise zu entstehen scheint; denn trotzdem der Versuch ca. 6 Mal wiederholt worden ist, gelang es doch nicht, die Doppelverbindung zum zweiten Mal zu erhalten.

Die analoge Verbindung des isomeren Benzyl-*p*-tolylharnstoffchlorides konnte nicht erhalten werden.

---

270. Lassar-Cohn: Vorkommen der Myristinsäure in der Rindergalle.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Bei der Darstellung der Cholalsäure nach Mylius[1]) werden fremde Säuren derart entfernt, dass sie, die neben cholalsaurem Baryum in einer 20 pCt. Alkohol enthaltenden Lösung vorhanden sind, mit Baryumchlorid, welches die Cholalsäure nicht beeinflusst, ausgefällt werden.

Die so erhaltene Menge von Baryumsalzen ist nicht bedeutend. Bei der Verarbeitung von 100 Liter Galle war aber doch allmählich

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie 12, 262, und diese Berichte XXV, 803.

eine grössere Menge zusammengekommen. Zur Gewinnung der in ihnen enthaltenen Säuren wurden die Filter, an denen die Salze fest hafteten, mit einer Lösung von Natriumcarbonat — 400 g Carbonat in 6 Liter Wasser — in einem eisernen Gefäss längere Zeit gekocht.

Filtrat und Waschwasser des so erhaltenen Magmas wurden auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt.

In diesen mussten die organisch sauren Natrium-Salze übergehen, während das überschüssig verwendete Natriumcarbonat zurückblieb. Die alkoholische Lösung dieser Salze verwandelte sich beim Erkalten in eine seifenähnliche Masse, die sich nicht aus den Gefässen ausgiessen liess. Zur Verjagung des Alkohols wurde sie auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt.

Eine Gehaltsbestimmung an Trockensubstanz in einem aliquoten Theile des nunmehr alkoholfreien Rückstandes ergab, dass im Ganzen aus den 100 Litern Galle 480 g rohes Natriumsalz erhalten waren.

Zu ihrer Weiterverarbeitung konnte sich nur das Verfahren der fractionirten Fällung eignen, weil dieses allein zur Auffindung aller vorhandenen Säuren führen musste. Zur Ausführung kam es in folgender Art.

Das Rohsalz wurde zu 3 Liter wässriger Flüssigkeit gelöst, und die Lösung sollte nunmehr mit je 20 g Baryumacetat (als 10procentige Lösung) vollständig ausgefällt werden. Die in der Wärme erhaltenen Fällungen wurden an der Pumpe gut abgesogen. Nachdem 3 Fällungen vorgenommen waren, fiel aber auf Zusatz weiterer 20 g Baryumacetat so wenig aus, dass erst nach nochmaliger Zugabe des gleichen Quantums lohnenswerthe Mengen Niederschlag erhalten wurden. Um zu einer fünften Fällung zu kommen, wurden 60 g zugegeben, und um schliesslich alles so Fällbare sicher zu entfernen dann noch 100 g gelöstes Baryumacetat zugefügt, was zu einer geringen sechsten Fraction führte.

Zur Gewinnung der in diesen 6 Niederschlägen enthaltenen Säuren wurden die Baryumsalze in warmem Wasser aufgeschwemmt und darauf Salzsäure hinzugefügt; die hierdurch frei gewordenen Säuren schwammen alsdann ölig auf der Flüssigkeit und erstarrten beim Erkalten dieser zu leicht abhebbaren Kuchen.

Säuren aus Fraction I.

Sie wurden unter Thierkohlezusatz aus 70procentigem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die erste Krystallisation war noch hellbraun, die weiteren rein weiss. Von ihnen wurden die Schmelzpunkte bestimmt zu 55.8 — 56.0 — 56.6° [1])

[1]) siehe Heintz, Poggendorffs Annalen **168**, 589.

Der Mutterlaugenrückstand dieser letzten Krystallisation schmolz bei 52.3°.

Es lag also ein Gemisch von Fettsäuren vor, das durch Umkrystallisiren zu trennen aussichtslos war. Zur Identificirung musste wiederum das fractionirte Fällen dienen. Die zur Verfügung stehende Säuremenge betrug 28 g. Sie wurde in 96procentigem Alkohol gelöst und nach Zugabe von etwas Ammoniak fractionirt mit je 15 ccm einer 10procentigen Lösung von essigsaurem Magnesium gefällt. Die Magnesiumsalze wurden durch wässrige Salzsäure zerlegt und der erhaltene Säurekuchen nach oberflächlichem Trocknen gewogen und aus 70procentigem Alkohol umkrystallisirt.

	Gewicht	Schmelzpunkt nach dem Umkrystallis.	Schmelzpunkt nach Wiederholung d. Umkrystallis.	Schmelzpunkt des Mutterlaugen-rückstandes.
Fraction I.	1.6	61.0	62.0	57.1 [1])
» II.	5.2	61.2	62.0	58.5
» III.	7.4	60.1	60.6	52.0
» IV.	3.8	58.9	59.4	56.3
» V.	10.2	69.2	69.3	68.9

Die abgeschiedene Menge an Magnesiumsalz variirte so sehr in Folge der längeren oder kürzeren Zeit, welche ihm zu seiner Abscheidung gelassen war.

Aus den angegebenen Schmelzpunkten folgt, dass im Baryumsalz I ein Gemenge von palmitinsaurem und stearinsaurem Baryum vorgelegen hat.

Die Mutterlauge der Fraction V liess, nachdem sie etwa auf ein Fünftel eingedampft war, noch etwas Magnesiumsalz fallen. Die aus dieser freigemachte und umkrystallisirte Säure zeigte den ausserordentlich niedrigen Schmelzpunkt 54.0—54.1° und der Mutterlaugenrückstand dieser zweiten Krystallisation schmolz bei 49.3°.

Da ich bei Bestimmung dieser Schmelzpunkte noch nicht an die Gegenwart von Myristinsäure dachte, liess ich sie, so auffallend niedrig sie waren, unbeachtet, und erst, als ich die Resultate der Arbeit zusammenstellte, wurde ich wieder an dieselben erinnert und nahm die weitere Untersuchung der Portion gegen Schluss der Arbeit wieder auf, an welcher Stelle ich weiteres über dieselbe mittheilen werde.

Säuren aus Fraction II.

Das aus der II. Fraction der Baryumsalze gewonnene Säuregemisch zeigte beim wiederholten Umkrystallisiren die Schmelzpunkte 54.2—54.2—54.3°. Der Mutterlaugenrückstand der letzten Krystallisation schmolz bei 53.5°.

[1]) siehe Heintz, Poggendorffs Annalen (1854) 168, 589.

Da die Einheitlichkeit von Fettsäuren, selbst wenn sich der Schmelzpunkt so wenig ändert, nicht erwiesen ist, wurde auch hier zur fractionirten Fällung und Trennung des 16 g wiegenden Säuregemisches mittelst der Magnesiumsalze geschritten.

	Gewicht	Schmelzpunkt nach dem Umkrystallis.	Schmelzpunkt nach Wiederholung d. Umkrystallis.	Schmelzpunkt des Mutterlaugenrückstandes.
Fraction I.	2.2	54 2	56.8	54.0
» II.	5.4	55.1	56.0	55.8
» III.	1.9	55.1	56.3	54.0
» IV.	2.5	55.5	56.1	55.2
» V.	4.1	52.8	53.6	54.0
» VI.	2.3	58.5	60.3	60.0

Die Schmelzpunkte sind also meist sehr viel niedriger, als jene aus Fraction I gewesen waren, ja manche sind niedriger als Gemische von Stearin- und Palmitinsäure überhaupt schmelzen. Die nach dem Umkrystallisiren noch vorhandenen einzelnen Säuremengen waren zur weiteren Fractionirung zu gering. Ein aus Portion V gewonnenes Magnesiumsalz ergab einen Magnesiumgehalt von 5.00 pCt., während myristinsaures Magnesium 5.02 pCt. verlangt. So wahrscheinlich hiernach auch das Vorhandensein der Myristinsäure geworden, so wurde natürlich versucht, sie in sicherer Weise zu identificiren. Der Versuch, sie mittels wässrigen Ammoniaks bei hoher Temperatur direct in ihr Amid [1]) überzuführen, führte nur zum Verlust der Substanz.

Darauf wurden die Portionen I bis V zusammen — die einzelnen waren zu gering dazu — durch in ihre alkoholische Lösung geleitete Salzsäure verestert.

Der Ester der Stearinsäure schmilzt bei 32.9°, der der Palmitinsäure schmilzt bei 24.2°, der der Myristinsäure schmilzt bei 11° und siedet bei 295° unzersetzt. So wurden etwa 5 g Ester erhalten, aus denen schliesslich durch fractionirte Destillation aus dem Metallbade Fractionen vom Siedepunkt 290 bis 300° — 300 bis 315° und 315 bis 350° erhalten wurden. Beim Abkühlen erstarrten alle drei. 1 schmolz alsdann bei 16°, 2 bei 20.3°, 3 bei 20.8°. Also alle drei Portionen schmelzen weit niedriger als Palmitinsäureester, wodurch das Vorhandensein einer niedriger als Palmitinsäure schmelzenden Säure im Ausgangsmaterial sehr wahrscheinlich wird.

Zur gesonderten Weiterverarbeitung war die Menge der einzelnen Destillate zu gering, sie wurden deshalb zusammen verseift und das aus ihnen wiedergewonnene Säuregemenge fractionirt zerlegt. An den auf diesem Wege erhaltenen Säuren wurden folgende Schmelzpunkte beobachtet:

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2016.

	Schmelzpunkt der krystallisirten Säure.	Schmelzpunkt des Mutterlaugen-rückstandes.	Schmelzpunkt nach nochmaliger Krystallisation.
Fraction I.	51.8	49.7	53.4
» II.	53.0	52.4	53.4
» III.	53.4	53.0	53.7
» IV.	59.2	—	—

Die Schmelzpunkte dieser Säureportionen lassen schon keinen Zweifel mehr daran, dass man es mit Myristinsäure (Schmelzpunkt 53.8°) zu thun hat. Es war nur auffallend, dass so ausserordentlich wenig von ihr vorhanden sein sollte.

Da die zur fractionirten Fällung verwendete aus dem Barytsalz II abgeschiedene Säure erst viermal umkrystallisirt war, bevor sie diesem Verfahren unterworfen war, konnte es möglich sein, dass in diesen 4 Mutterlaugen sich vielleicht Myristinsäure angehäuft hatte.

Sie wurden deshalb zusammen zur Trockne gedampft und unter Thierkohlezusatz in 96procentigem Alkohol gelöst. Die erhaltene Lösung von hellgelber Farbe wurde direct nach Zusatz von etwas Ammoniak mit je einem ccm zehnprocentiger Magnesiumacetatlösung fractionirt gefällt.

So konnten 2 Fractionen erhalten werden, während ein drittes Magnesiumsalz erst nach starkem Eindampfen der Mutterlauge vom zweiten ausfiel. Die Schmelzpunktsbestimmungen der aus ihnen wieder regenerirten Säuren ergaben:

Säure I schmolz bei wiederholtem Umkrystallisiren bei 53.7° (Mutterlaugenrückstand bei 49.8°), dann bei 54.0 und bei 54.1°, (Mutterlaugenrückstand bei 53.8°). Dies entspricht also dem Schmelzpunkt der Myristinsäure. Das von ihr nach diesem wiederholten Umkrystallisiren noch Vorhandene wurde in das Bleisalz verwandelt, dessen Metallgehalt analytisch bestimmt wurde.

0.3031 g Substanz lieferten 0.1400 g Bleisulfat entsprechend 0.0956 g Blei.

	Berechnet für myristinsaures Blei $(C_{14}H_{27}O_2)_2Pb$	Gefunden
Pb	31.31	31.54 pCt.

Säure II, deren Menge sehr gering war, zeigte beim Umkrystallisiren die Schmelzpunkte 53.7°—53.8°.

Die aus dem durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen Magnesiumsalz wieder gewonnene Säure zeigte beim Umkrystallisiren die Schmelzpunkte 57.2°—57.8°—61.1°, welche wohl auf 62° gestiegen wären, wenn nicht Substanzmangel ein weiteres Umkrystallisiren gehindert hätte. Es war jedenfalls Palmitinsäure.

Als ich Hrn. Prof. Lossen von der Auffindung der Myristinsäure in der Rindergalle Mittheilung machte, überliess er mir zum Vergleich etwas Myristinsäure, die er einst von Heintz, der sie vor etwa 40 Jahren aus dem Wallrath dargestellt hatte, erhalten hatte. Diese Säure schmolz an dem von mir benutzten Thermometer bei 54.4°, und nach dem Umkrystallisiren aus 70procentigem Alkohol unterschied sie sich in nichts von der aus der Galle erhaltenen. Es sei mir gestattet Hrn. Prof. Lossen für sein freundliches Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen besten Dank zu sagen.

Bisher war es nicht gelungen, die für eine Elementaranalyse genügende Menge an reiner Myristinsäure zusammenzubekommen. Als ich dann die Arbeit für den Druck zusammenstellte, fiel mir, wie schon erwähnt, der sehr niedrige Schmelzpunkt auf, den die aus der Mutterlauge der Magnesiumsalze der I. Fraction der Baryumsalze wieder abgeschiedene Säure gezeigt hatte.

Nochmals umkrystallisirt, zeigte diese Säure den Schmelzpunkt 53.8°, also den von Heintz für ganz reine Myristinsäure angegebenen, und eine mit ihr ausgeführte Elementaranalyse gab folgende Zahlen.

0.1780 g Substanz gaben 0.4802 g Kohlensäure und 0.1985 g Wasser.

	Berechnet für Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$	Gefunden
C	73.69	73.54 pCt.
H	12.28	12.39 »

Damit ist nun das Vorkommen von Myristinsäure in der Rindergalle ganz zweifellos bewiesen.

Die Menge, in der sie in ihr vorkommt, ist ausserordentlich gering. Ich schätze, eher zu hoch als zu niedrig, dass in allen Fractionen etwa 4 g von ihr enthalten gewesen sind. Da die ersten Baryumsalze ohne Rücksicht auf ihr Vorkommen und aus viel zu concentrirter Lösung ausgefällt waren, war sie in ihnen höchst ungünstig vertheilt, was ihre Darstellung noch besonders erschwerte. Im Wiederholungsfalle würde man die Lösung der rohen Natriumsalze — siehe den Anfang der Mittheilung — völlig mit Baryumacetatlösung ausfällen, aus dem so erhaltenen Baryumsalz die Säuren in Freiheit setzen und diese nun aus verdünnter alkoholischer Lösung nach Zusatz von Ammoniak sehr allmählich mit Magnesiumacetat fractionirt fällen. So würde man die Myristinsäure, obgleich sie also nur etwa 0.004 Procent der Galle ausmacht, gleich in ziemlich reinem Zustande als Magnesiumsalz erhalten.

Die Zerlegung des dritten der ursprünglich erhaltenen Baryumsalze mittels Salzsäure führte zu einem Säuregemisch, das beim Umkrystallisiren die Schmelzpunkte 58.3°—58.5°—58.0° zeigte. Die jetzt noch vorhandenen 0.7 g wurden in der bereits beschriebenen Art mit Magnesiumacetatlösung fractionirt gefällt. Die so erhaltene Säure I zeigte beim Umkrystallisiren die Schmelzpunkte 54.0°—54.2°—54.2°, Säure II 58.5°—59.5°—60.2°—60.9°—61.1°. Das Ausgangsmaterial war also ein Gemisch von myristinsaurem und stearinsaurem Baryum gewesen.

Die Zerlegung des vierten Baryumsalzes — in etwas ausführlicherer Form soll über die ganze Arbeit in der Zeitschrift für physiologische Chemie berichtet werden — ergab fast nur Palmitinsäure. Das fünfte Baryumsalz lieferte eine nicht mehr ordentlich zum Krystallisiren zu bringende Säure und wurde deshalb mit dem sechsten zusammen verarbeitet, aus dem eine ölige Säure gewonnen worden war.

Seine Nichtkrystallisirbarkeit, sowie die Löslichkeit des Bleisalzes in Aether, welche Eigenschaft zur Reindarstellung benutzt wurde, lassen keinen Zweifel, dass hier Oelsäure vorlag.

Die Untersuchung der Nebenproducte der Cholalsäure hat also bisher zur Gewinnung von Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, und Oelsäure geführt. Die erstere steht im gleichen Verhältniss zur Palmitinsäure wie diese zur Stearinsäure steht, und vom Wallrath abgesehen war ihr Vorkommen im Thierkörper bisher nicht constatirt.

Diese vier Säuren machen dem Gewicht nach nur einen geringen Theil der neben der Cholalsäure in der mit Alkali gekochten Galle noch vorhandenen Säuren aus. In einer späteren Mittheilung soll Weiteres hierüber berichtet werden.

Königsberg. Pharmakologisches Institut der Universität.

271. Georg Lagal: Ueber Phenetolsulfosäuren.

(Eingeg. am 30. Mai.)

Im Anschluss an die Veröffentlichung über die *m*-Phenetolsulfosäure in dieser Zeitschrift, Jahrgang XXIII, Heft 17, S. 3392, theile ich im Folgenden kurz die Resultate der Untersuchung noch einiger Verbindungen der *m*-Phenetolsulfosäure, sowie der *p*- und *o*-Phenetolsulfosäure mit. In oben erwähnter Abhandlung sind einige Salze, das Chlorid, Amid und Sulfhydrat der *m*-Phenetolsulfosäure beschrieben, neuerdings habe ich noch das Blei- und Anilinsalz, das Anilid und den Aethylester dieser Säure hergestellt.

Das durch Neutralisation der freien Säure mit Bleicarbonat gebildete

m-phenetolsulfosaure Blei,

$$\left(C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\ (1)\\ SO_3\quad (3)\end{cases}\right)_2 = Pb + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O,$$

krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, die an der Luft verwittern, das *m*-phenetolsulfosaure Anilin, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_3H\,.\,NH_2C_6H_5$, entsteht durch Umsetzung des *m*-phenetolsulfosauren Baryums mit schwefelsaurem Anilin. Schwach gelblich gefärbte Nadeln. Das *m*-Phenetolsulfosäureanilid, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5$, durch Erhitzen von Anilin mit dem Chlorid der *m*-Phenetolsulfosäure erhalten, fällt beim Verdünnen des Reactionsgemisches mit Wasser und verdünnter Salzsäure als gelblich gefärbtes Oel, das beim Abkühlen bald erstarrt. Nach dem Auswaschen des Rohproductes mit verdünnter Salzsäure und Wasser, löst sich dasselbe leicht in Alkohol und krystallisirt daraus — je nach Concentration der Lösung — in glänzenden, farblosen Nadeln oder in flachen Platten. Das Anilid löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, kaum in Wasser und schmilzt bei 88° C.

	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5$	Gefunden
S	11.71	11.55 pCt.
N	5.07	5.75 »

Der

m-Phenetolsulfosäureäthylester,

$$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2\,.\,OC_2H_5,$$

aus Natriumalkoholat und *m*-Phenetolsulfosäurechlorid (in ätherischer Lösung) gebildet, bleibt nach Filtration vom Chlornatrium und Verdunsten des Aethers als schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die mit Wasserdampf flüchtig ist und für sich destillirt in merkaptanartig riechende Körper zerfällt.

Para-Phenetolsulfosäure.

Salze der *p*-Phenetolsulfosäure sind von Kekulé [1]) aus *p*-phenolsulfosaurem Kalium, Jodäthyl und Kalihydrat durch Erhitzen auf höhere Temperatur im zugeschmolzenen Rohr, von Oppl und Lippmann [2]) durch directes Sulfuriren des Phenetols hergestellt worden, während über Derivate dieser Säure keine Angaben vorlagen.

Oppl und Lippmann erhielten bei ihren Versuchen ein schwer und ein leicht lösliches Barytsalz und bezeichneten ersteres als *o*, letzteres als *p*-Verbindung. Da es von Interesse war die Richtigkeit dieser Annahme festzustellen, stellte ich die *p*-Phenetolsulfosäure nach beiden Methoden her.

Das nach den Angaben Kekulé's gewonnene *p*-phenolsulfosaure Kalium gab ich in Portionen von 50 g mit der berechneten Menge Aetzkali und Bromäthyl, sowie dem zur Lösung nothwendigen Alkohol in Champagnerflaschen und erhitzte ca. 12 Stunden auf 100—110° C. Die Umsetzung hat sich nach dieser Zeit fast quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3K\end{cases} + KOH + C_2H_5Br = C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\SO_3K\end{cases} + KBr + H_2O$$

vollzogen.

Das Kaliumsalz der *p*-Phenetolsulfosäure erhält man nach dem Abgiessen vom ausgeschiedenen Bromkalium und Umkrystallisiren in glänzenden, farblosen Prismen. Nach der zweiten Methode sulfurirte ich direct Phenetol (aus Natriumalkoholat, Bromäthyl und Phenol durch Erhitzen auf 100° erhalten) mit der zweifachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 100°. Nach dem Verdünnen, Neutralisiren und Eindampfen der Lösung resultirt das Barytsalz in schönen, glänzenden, spitzen Prismen. Man dampft die Mutterlauge wiederholt ein, bis kein Salz mehr krystallisirt. Das *o*-phenetolsulfosaure Baryum scheidet sich erst nach Concentration bis fast zur Trockne in warzenähnlichen Massen ab.

Aus dem erst erhaltenen Kaliumsalz, wie aus dem nach Oppl und Lippmann gewonnenen Baryumsalz (nach Umwandlung durch Kaliumcarbonat ins Kaliumsalz) stellte ich durch Phosphorpentachlorid das *p*-Phenetolsulfosäurechlorid, durch Behandlung desselben mit alkoholischem Ammoniak das Amid her. In ihren Schmelzpunkten, sowie in ihren sonstigen Eigenschaften stimmen die beiden Chloride

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1869, 470.
[2]) Zeitschrift f. Chemie 1867, 200.

sowohl, wie die Amide vollkommen überein. Durch Sulfuriren des Phenetols wird also der Hauptsache nach *p*-Phenetolsulfosäure gebildet.

Paraphenetolsulfosäurechlorid, $C_6H_4<^{O\,C_2H_5\ (1)}_{S\,O_2\,Cl\ (4)}$,

aus trockenem Kaliumsalz und Phosphorpentachlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}O\,C_2H_5\\S\,O_3K\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}O\,C_2H_5\\S\,O_2Cl\end{cases} + PO\,Cl_3 + KCl$$

erhalten, krystallisirt aus Aether in harten farblosen Prismen, bei schnellem Verdunsten des Aethers in dicken Blättchen, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen und bei 36.5° C. schmelzen.

p-Phenetolsulfosäureamid, $C_6H_4<^{O\,C_2H_5}_{S\,O_2\,NH_2}$,

bildet sich aus dem Chlorid durch Uebergiessen mit alkoholischem Ammoniak. Aus Alkohol krystallisirt es in wasserhellen Platten, aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in langen, weissen Nadeln. Schmelzpunkt: 149° C.

p-Phenetolsulfosäureanilid, $C_6H_4<^{O\,C_2H_5}_{S\,O_2\,.\,HN\,.\,C_6H_5}$,

auf dieselbe Weise wie das *m*-Phenetolsulfosäureanilid hergestellt, erhielt ich aus verdünntem Alkohol in schönen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 84° C. schmelzen.

Beim Zusammengiessen molecularer Mengen schwefelsauren Anilins und *p*-phenetolsulfosauren Baryums bildet sich das

p-phenetolsulfosaure Anilin, $C_6H_4<^{O\,C_2H_5}_{S\,O_3\,H\,.\,NH_2\,.\,C_6H_5}$,

aus wässriger Lösung krystallisirt dasselbe in glänzenden, schwach gelb gefärbten Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 224° C. unter Zersetzung.

Gefunden durch Titration: 30.51 pCt., berechnet 30.48 pCt. Anilin.

p-Phenetolsulfosäure, $C_6H_4<^{O\,C_2H_5\ (1)}_{S\,O_3H\,.\ (4)}$,

durch Verseifen des Chlorids mit Wasser erhalten, lässt sich schwer aus concentrirter Wasserlösung in farblosen, federartigen Krystallen erhalten.

p-Phenetolsulfhydrat, $C_6H_4<^{O\,C_2H_5}_{S\,H.}$

Das Chlorid der *p*-Phenetolsulfosäure wird durch Eintragen in ein Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure leicht unter starker Wärmeentwicklung reducirt.

$$C_6H_4\begin{cases}O\,C_2H_5\\S\,O_2Cl\end{cases} + 6\,H = C_6H_4\begin{cases}O\,C_2H_5\\SH\end{cases} + 2\,H_2O + HCl.$$

Nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf zieht man am besten das Sulfhydrat mit Aether aus und verdunstet diesen nach dem Trocknen mit Chlorcalcium.

Das Sulfhydrat ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 232.5° C.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz beim Erwärmen zuerst schmutzig gelb, dann olivengrün und schliesslich dunkelblau.

Mit metallischem Natrium bildet sie eine Natriumverbindung, die aus absolutem Alkohol in massiven, wasserhellen Säulen krystallisirt, sich sofort mit Natriumhydroxyd zersetzt und bei 45° C. schmilzt. Die Quecksilberchloriddoppelverbindung, $C_6H_4<^{O\,C_2H_5}_{S-Hg\,.\,Cl}$, fällt bei Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zum Sulfhydrat als weisser, voluminöser Niederschlag, der in Alkohol schwer löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung in silberglänzenden, dünnen Blättchen, die bei 178° C. schmelzen, ab.

Orthophenetolsulfosäure, $C_6H_4<^{O\,C_2H_5\ (1)}_{S\,O_3H\ \ (2)}$.

Beim Sulfoniren des Phenetols in der Hitze bildet sich hauptsächlich *p*-Phenetolsulfosäure, in geringer Menge die *o*-Säure. Dieselbe wird als sehr leicht lösliches Baryumsalz aus der Mutterlauge des *p*-phenetolsulfosauren Baryums gewonnen. Es gelang mir nicht — weder aus Alkohol- noch Wasserlösung — Krystalle zu erhalten. Die geringe Menge des gebildeten *o*-Salzes ermöglichte es mir nur das Chlorid und Amid der *o*-Phenetolsulfosäure herzustellen.

Ersteres ist eine syrupöse Flüssigkeit, aus der sich keine Krystalle erzielen liessen und aus dem sich unter starker Erwärmung mit alkoholischem Ammoniak das Amid bildet. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in federartigen Nadeln und schmilzt bei 142° C. Es ist leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

Einer, nach dem Abschluss meiner Arbeit, in der Chemiker-Zeitung 1892 No. 42 erschienenen Notiz zu Folge hat G. F. Moody im Gegensatz zu Kekulé, Oppl und Lippmann keine *o*-Phenetolsulfosäure erhalten, während auch meine Arbeit für die Bildung einer solchen beim Sulfuriren des Phenetols spricht.

Durch Nitriren der freien Säuren, wie auch der Kalium- und Baryumsalze wurden Nitrophenetolsulfosäuren erhalten; schlechte Ausbeute und schwierige Isolirung verhinderten bis jetzt eine eingehendere Untersuchung derselben.

Basel, Mai 1892. Chemisches Laboratorium der Universität.

272. Adolf Baeyer: Synthese des Dihydrobenzols.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. Juni.)

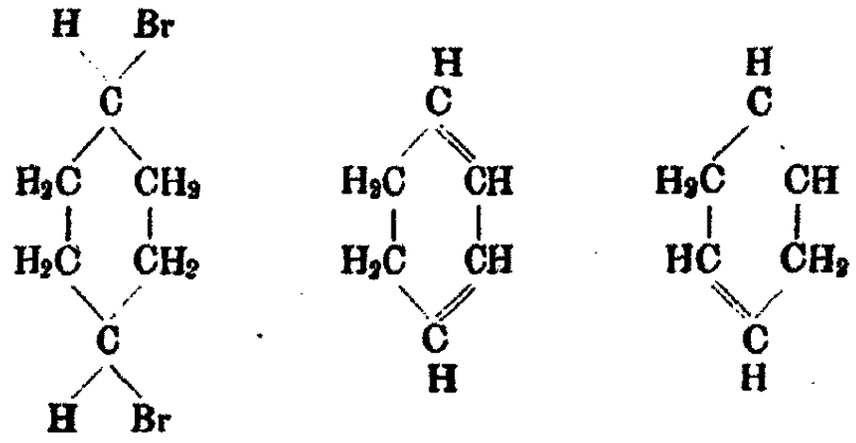
In der vorläufigen Mittheilung über Chinit[1]) habe ich die Erwartung ausgesprochen, dass man von diesem Körper leicht zum Dihydrobenzol gelangen würde. Dies ist nun auch wirklich der Fall.

Bei der Reduction des Para-Diketohexamethylens erhält man den Chinit in der Cis- und in der Trans-Form[2]). Beide Isomeren krystallisiren und geben auch sehr schön krystallisirende Diacetate. Aus jedem der beiden Chinite erhält man mit Bromwasserstoff ein Gemenge von Cis- und Trans-Paradibromhexamethylen, letzteres in schönen Krystallen.

Jedes der beiden Dibromhexamethylene liefert beim Erhitzen mit Chinolin Dihydrobenzol. Andere Mittel zur Abspaltung von Bromwasserstoff, wie alkoholisches Kali, essigsaures Kali und Eisessig, sowie Anilin, erwiesen sich als unbrauchbar.

Dihydrobenzol.

Das Dihydrobenzol ist eine benzolähnliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch. Im feuchten Zustand siedet es bei 81.5°. Ob der Siedepunkt des ganz reinen und trockenen Präparates höher oder niedriger als der bei 80.5° liegende Siedepunkt des Benzols ist, bleibt dahingestellt. Ebenso bleibt dahingestellt, ob das in beschriebener Weise gebildete Dihydrobenzol ein einheitliches Individuum ist, da die Theorie die Möglichkeit der Bildung zweier isomeren Dihydrobenzole aus dem Para-Dibromhexamethylen andeutet.



Die Dämpfe des ausserordentlich flüchtigen Dihydrobenzols bräunen schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort einen mit Permanganat

---

[1]) Diese Berichte XXV, 1037.

[2]) Die höher schmelzenden Isomeren bezeichne ich mit »trans«, ohne beweisen zu können, dass ihnen die entsprechende geometrische Configuration zukommt.

getränkten Papierstreifen. Es verbindet sich unter denselben Bedingungen wie das Dipenten mit Bromwasserstoff zu einem gesättigten Hydrobromid und liefert ebenso mit Brom ein prachtvoll krystallisirendes Tetrabomid, welches durch Eisessig und Zinkstaub unter starker Erwärmung in Dihydrobenzol zurückgeführt wird. Alkoholische Schwefelsäure färbt sich damit unter Bildung eines öligen Condensationsproductes intensiv blau. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe unter Verharzung.

Alle diese Eigenschaften machen es höchst wahrscheinlich, dass das Dihydrobenzol der einfachste Repräsentant derjenigen Gruppe von Terpenen ist, zu welchen das Citronenöl gehört, und es bleibt jetzt zur Synthese dieser Klasse von Terpenen nur noch übrig die Methyl- und die Isopropylgruppe in das Dihydrobenzol einzuführen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Zum Schlusse gebe ich eine Zusammenstellung der Eigenschaften der besprochenen Verbindungen, bemerke aber dabei, dass die Zahlen, namentlich für die schwer zu reinigenden Cis-Verbindungen, nicht als endgiltig festgestellt zu betrachten sind.

	Trans		Cis	
	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.
Chinit	142—144	—	89—90	—
Diacetat des Chinits . . .	105—106	244	31.5	244
Dibromhexamethylen . .	113—114	—	ölig	—

Ferner:

	Schmp.	Sdp.	
Dihydrobenzol	—	81.5	feucht
Tetrabromid desselben . . .	180—182	—	—

Hr. Dr. Rupe hat mich auch bei dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt.

273. J. Altschul: Ueber in Parastellung oxalkylirte Derivate des Phenylhydrazins, Hydracetins und Antipyrins.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Die Mittheilung von F. Stolz in diesem Heft der Berichte über *p*-Phenetylhydrazin und *p*-Aethoxyantipyrin veranlasst mich, in Nachstehendem einige Resultate einer bereits vor längerer Zeit abgeschlossenen Untersuchung auf gleichem Gebiete vorzulegen, für welche mir die Priorität übrigens durch 2 Patentanmeldungen [1]) der Firma J. D. Riedel, Berlin, gesichert ist.

Abgesehen von dieser Prioritätsfrage werde ich aber durch die von F. Stolz ausdrücklich betonte Angabe, dass die Darstellung des *p*-Aethoxyphenylhydrazins ganz analog derjenigen des Phenylhydrazins verläuft, zur Mittheilung meiner Erfahrungen veranlasst. Ich habe nämlich gefunden, dass die *p*-Oxalkylderivate des Phenylhydrazins eine von letzterem ganz abweichende Reactionsfähigkeit besitzen, derart, dass sie in der Mitte zwischen den beständigen, in *o*-Stellung oxalkylirten Phenylhydrazinen (Reissenegger, Ann. Chem. Pharm. 221, 314; Limpach, diese Berichte XXII, 351) und den freien, ihrer Zersetzlichkeit wegen noch nicht erhaltenen Hydrazinphenolen zu stehen scheinen. Bei der Untersuchung dieser Verhältnisse bin ich zu einer neuen Methode zur Zerlegung hydrazinsulfonsaurer Salze gelangt, welche nicht nur eine sehr glatte Darstellung der betreffenden *p*-Oxalkylderivate ermöglichte, sondern auch zur Gewinnung der Salze freier Hydrazinphenole geeignet ist. Die Untersuchung führte ferner zur Auffindung zweier eigenthümlicher Zwischenproducte, welche bei der Zerlegung von *p*-äthoxyphenylhydrazinsulfonsauren Salzen gebildet werden, und von denen das erste höchst wahrscheinlich die freie Hydrazinsulfonsäure, das zweite ein Umwandlungsproduct derselben darstellt. Derartige Derivate sind meines Wissens bisher noch bei keinem Abkömmling des Phenylhydrazins beobachtet worden und rechtfertigt sich daher wohl eine etwas eingehendere Darstellnng.

Bevor ich zu derselben übergehe, möchte ich kurz den Gedankengang darlegen, der mich zu der Untersuchung der *p*-Oxalkylderivate des Phenylhydrazins führte.

Vor einigen Jahren hat Dreschfeld in Manchester die Acetylverbindung des Phenylhydrazins unter dem Namen Pyrodin als Antipyreticum empfohlen, später schloss sich ihm Gutmann, Moabit an, der auf Veranlassung der Firma J. D. Riedel die Versuche mit einem

---

[1]) P.-A. R. 6618 »Darstellung von *p*-Aethoxyphenylhydrazin und *p*-Aethoxyhydracetin« vom 14. Mai 1891, ausgelegt am 29. Mai 1892, sowie eine Patentanmeldung auf Darstellung von *p*-Aethoxyantipyrin vom 22. October 1891 und Zusatzanmeldungen betreffend die Methoxyderivate.

von derselben fabrizirten chemisch reinen Präparate (Hydracetin) wiederholte. Beide kamen jedoch zu dem Resultate, dass das Acetphenylhydrazin derartige giftige Nebenerscheinungen zeige, dass seine Verwendung nur mit äusserster Vorsicht räthlich sei. Da sich nun in verschiedenen Fällen gezeigt hat, dass eine in *p*-Stellung zur charakterisirenden Gruppe befindliche Aethoxylgruppe gewisse giftige Nebenwirkungen der Antipyretica zu mildern im Stande sei, wie z. B. ein Vergleich des Acetanilid (Antifebrin) und *p*-Aethoxyacetanilid (Phenacetin) zeigt[1]), so lag es nahe, auch in das Acetphenylhydrazin eine *p*-Oxäthylgruppe einzuführen. Da ferner auch das Antipyrin nicht frei von Nebenwirkungen wenigstens auf bestimmte Individuen sich erwiesen hat, so wurde das erhaltene *p*-Aethoxyphenylhydrazin zur Synthese eines *p*-Aethoxyantipyrin benutzt, auch wurden ferner die entsprechenden Methoxyverbindungen dargestellt.

Ueber die Ergebnisse der physiologischen Prüfung der erhaltenen Derivate, welche seit einigen Monaten von autoritativer Seite ausgeführt wird, soll, sobald die betreffenden Untersuchungen abgeschlossen sind, a. a. O. berichtet werden.

Darstellung von *p*-Aethoxy- und *p*-Methoxyphenylhydrazin.

Zur Darstellung der neuen Hydrazine benutzte ich zuerst, wie Stolz, die Methode von V. Meyer. Ich erhielt jedoch bei der Einwirkung von salzsaurer Zinnchlorürlösung auf die Lösung der Diazosalze des *p*-Amidophenetols im Gegensatz zu der glatten Reaction bei der Darstellung von Phenylhydrazin so wenig befriedigende Ausbeuten, dass ich vorzog, die Reduction nach der Methode von E. Fischer vorzunehmen. Ich stellte mir daher zuerst dar das

p-äthoxydiazobenzolsulfonsaure Natrium.

Dasselbe entsteht sehr glatt bei der Einwirkung einer alkalisch gehaltenen Lösung von Natriumsulfit auf die Lösung eines Salzes des *p*-Diazophenetols.

100 g *p*-Amidophenetol wurden in 750 g Wasser und 200 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 eingerührt, die Masse unter guter Kühlung mit 54 g Natriumnitrit, gelöst in 400 g Wasser, behandelt und nach beendeter Diazotirung in eine durch 500 g Eis direct gekühlte Lösung von 400 g krystallisirtem Natriumsulfit in 1600 g Wasser und 120 g Natronlauge 40° Bé eingegossen. Hierbei scheidet sich das diazosulfonsaure Salz als schwefelgelber Niederschlag in krystallinischer Form aus. Zur völligen Fällung desselben wurde die Lauge nach dem Filtriren noch mit Kochsalzlösung gefällt. Das erhaltene

[1]) Siehe ferner Schmidt, Pharm.-Ztg. 1891, No. 75.

abgepresste und durch Auswaschen mit Kochsalzlösung und Wasser von der Mutterlauge befreite Salz erwies sich als fast völlig rein. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser erhält man es in prächtigen, gelben Blättchen, bei langsamem Erkalten in dicken, braungelben Prismen.

Eine Natriumbestimmung des bei 75° getrockneten Salzes ergab Folgendes:

0.3050 g gaben 0.0835 g Natriumsulfat entsprechend 8.9 pCt. Natrium, während sich für $C_6H_4(OC_2H_5)N_2SO_3Na$ berechnen 9.1 pCt. Natrium.

Durch Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung geht das Salz glatt über in das

p-äthoxyphenylhydrazinsulfonsaure Natrium.

Es wurden 400 g trockenes Diazosulfosalz in 2000 g Wasser in der Wärme gelöst, heiss filtrirt, dann 200 g Eisessig zugefügt und durch allmählichen Zusatz von etwa 200 g Zinkstaub die Lösung entfärbt.

Aus dem fast farblosen Filtrat krystallisirt bei dieser Concentration schon ein grosser Theil des hydrazinsulfonsauren Salzes als weisse Krystallmasse aus, zur völligen Abscheidung setzt man jedoch noch 2 Liter gesättigte Kochsalzlösung hinzu, wodurch auch ein rascheres Erkalten der Flüssigkeit bewirkt und dadurch die Rückoxydation des Hydrazinsulfosalzes verhindert wird. Das abgepresste, durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreite Salz bildet kleine farblose Prismen, löst sich leicht in warmem Wasser, färbt sich in feuchtem Zustand leicht gelb, hält sich aber getrocknet unbegrenzt. Die wässrige Lösung reducirt bereits in der Kälte und bei grosser Verdünnung Fehling'sche Lösung.

Das aus Wasser umkrystallisirte, bei 100° getrocknete Salz gab beim Einäschern mit Schwefelsäure folgendes Resultat:

0.3060 g gaben 0.0860 g Natriumsulfat entsprechend 9.11 pCt. Natrium, während sich für $C_6H_4(OC_2H_5)N_2H_2SO_3Na$ berechnen 9.06 pCt. Natrium.

In genau entsprechender Weise wie die vorstehenden Salze erhielt ich aus dem *p*-Amidoanisol

1) Das *p*-Methoxydiazobenzolsulfonsaure Natrium. Es bildet dem Aethoxysalz ganz ähnliche gelbe Blättchen. Die Natriumbestimmung gab folgende Zahlen:

0.5760 g bei 70° getrocknetes Salz gaben 0.1685 g Natriumsulfat entsprechend 9,5 pCt. Natrium, während die Formel $C_6H_4(OCH_3)N_2SO_3Na$ 9.67 pCt. Natrium verlangt.

2) Das *p*-Methoxyphenylhydrazinsulfonsaure Natrium bildet weisse Nadeln. Schon das rohe Salz gab bei der Natriumbestimmung annähernd richtige Werthe.

0.4390 g gaben 0.1380 g Natriumsulfat entsprechend 10.18 pCt. Natrium während sich für $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2SO_3Na$ 9.6 pCt. Natrium berechnen.

Einwirkung wäseriger Salzsäure auf die *p*-oxalkylphenylhydrazinsulfonsauren Salze.

Wird *p*-äthoxy- oder *p*-methoxyphenylhydrazinsulfonsaures Natrium mit wässriger starker Salzsäure in der von Fischer angegebenen Weise zur Darstellung salzsaurer Hydrazine erhitzt, so tritt keine glatte Spaltung in Hydrazinsalz und saures schwefelsaures Natrium ein. Es tritt vielmehr intensive Rothfärbung der Lösung ein und es erfolgt unter Bildung eigenthümlich riechender Producte gänzliche Zersetzung, wobei die für die Hydrazingruppe charakteristische reducirende Wirkung verloren geht. Auch beim Uebersättigen mit Alkali und Ausäthern der Lauge kann keine reducirende Substanz mehr isolirt werden. Diese *p*-Oxalkylderivate zeigen also genau das Verhalten der aus den freien Amidophenolen von Reissenegger gewonnenen hydrazinphenolsulfonsauren Salze.

Um dieses eigenthümliche Verhalten zu studiren, habe ich die Einwirkung verdünnter Salzsäure im quantitativen Mengenverhältniss auf die äthoxyphenylhydrazinsulfonsauren Salze untersucht, worüber unten berichtet wird. Die dabei gemachten Erfahrungen führten zur

Umsetzung des äthoxyphenylhydrazinsulfonsauren Natriums mit alkoholischer Salzsäure.

Dieselbe verläuft in ganz anderer Weise als die Einwirkung der wässrigen Säure. Digerirt man das trockne Natriumsalz mit Alkohol und fügt etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge concentrirter Salzsäure hinzu, so tritt rasch Lösung ein und es bleibt fast die quantitative Menge Kochsalz zurück. Aus dem stark abgekühlten Filtrat krystallisirt das reine salzsaure Aethoxyphenylhydrazin in fast farblosen Nadeln aus, jedoch muss zur völligen Abscheidung des Salzes die Lösung nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure versetzt werden. Man verfährt am besten folgendermaassen:

100 g *p*-äthoxyphenylhydrazinsulfonsaures Natrium werden am Rückflusskühler mit 600 g Alkohol von 90 V. pCt. fast zum Sieden des letzteren erhitzt, dann 120 g Salzsäure 1.19 spec. Gew. zugefügt.

Es wird noch kurze Zeit digerirt, dann heiss filtrirt, der Rückstand mit wenig heissem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat auf etwa 10° abgekühlt und mit 350 g Salzsäure 1.19 versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt hierbei zu einem festen Krystallbrei, der durch Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol von der überschüssigen Säure befreit

wird. Man erhält ein gelblichweisses fast reines Salz, dem nur geringe Mengen anorganischer Salze, die in die alkoholische Lösung übergegangen und durch die Salzsäure ausgefällt worden sind, anhaften. Das salzsaure *p*-Aethoxyphenylhydrazin bildet aus Wasser oder salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol und zersetzt sich in feuchtem Zustand leicht zu dunkelgefärbten Massen. In trocknem Zustand ist es beständig. Ammonoxalat fällt aus der wässrigen Lösung das oxalsaure *p*-Aethoxyphenylhydrazin in schönen farblosen flachen Prismen.

p-Aethoxyphenylhydrazin.

Die freie Base wird am besten aus dem salzsauren Salz durch Erwärmen desselben mit concentrirter Natronlauge abgeschieden, in der sie fast ganz unlöslich ist. Man digerirt 3 Theile salzsaures Salz mit 4 Theilen Natronlauge spec. Gew. 1.4 auf dem Wasserbade, bis das Salz völlig zerlegt ist und das freie Hydrazin sich als Oelschicht auf der Flüssigkeit abgeschieden hat.

Nun kühlt man unter Schütteln rasch ab, wodurch das erstarrende Hydrazin in körnigen gelben Krystallen erhalten wird, die über Glaswolle gesammelt, mit Wasser abgespült, dann zerrieben, abgesaugt und schliesslich solange mit Aether gewaschen werden, bis dieser farblos abläuft. So erhält man das Hydrazin als ein nur noch hellgelblich angefärbtes Krystallmehl, welches an der Luft getrocknet den Schmelzpunkt 74° zeigt.

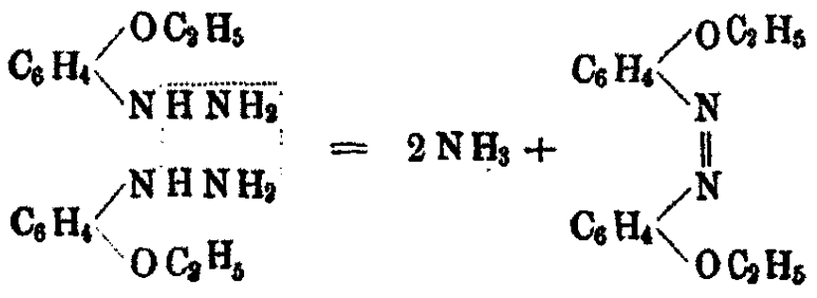
In Wasser ist das *p*-Aethoxyphenylhydrazin selbst in der Kälte nicht unbeträchtlich löslich, leicht löst es sich in Alkohol, dagegen ziemlich schwer in Aether. Die Substanz ist ausserordentlich unbeständig und unterscheidet sich dadurch sowohl vom Phenylhydrazin als auch vom *o*-Methoxyphenylhydrazin. Selbst in reinstem und trocknem Zustand aufbewahrt, zersetzt sie sich in kurzer Zeit, oft in Tagesfrist, in ein braunrothes Harz.

Sie lässt sich übrigens im Vacuum, wenn auch nicht unzersetzt, destilliren. Aus dem fast farblosen Destillat krystallisirt das reine Hydrazin in weissen Krystallen aus, während ein gelbliches Oel zurückbleibt. Die Krystalle zeigten gleichfalls den Schmelzpunkt 74° wie das oben beschriebene Präparat und zersetzten sich auch ebenso rasch.

Beim Erhitzen mit wässrigen Mineralsäuren wird das Hydrazin unter Verlust der reducirenden Wirkung rasch zersetzt. Aber auch organische Säuren können eine ähnliche Zersetzung veranlassen. Während ich z. B. beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Salicylsäure und Phenylhydrazin und Umkrystallisiren der Schmelze aus Benzol glatt das noch nicht dargestellte Phenylhydra-

zinsalicylat vom Schmelzpunkt 125° erhielt, trat beim Zusammenschmelzen von Salicylsäure und *p*-Aethoxyphenylhydrazin auf dem Wasserbad heftige Reaction unter Gasentwicklung ein, es resultirte ein rothes Harz, das beim Waschen mit Aether in denselben überging und statt des erwarteten salicylsauren Hydrazins ein weisses Salz zurückliess, welches leicht als salicylsaures Ammon erkannt wurde. Die Zersetzung war also unter Ammoniakabgabe vor sich gegangen. Auch bei der Einwirkung von Essigsäure tritt bei höherer Temperatur völlige Zersetzung ein und besonders ist dies bei Anwendung von Essigsäureanhydrid der Fall. Auch hier wird Ammoniak abgespalten.

Einen Hinweis auf die anderen Producte der Spaltung des Hydrazins erhielt ich, als ich grössere Mengen salzsaures *p*-Aethoxyphenylhydrazin aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirte. Die Mutterlaugen hatten sich hierbei tiefroth gefärbt und schieden beim Verdünnen einen gelben Niederschlag aus, der von Chloroform aufgenommen wurde und beim Verdunsten als gelbe krystallinische Masse zurückblieb, welche durch ihre Farbenreactionen, Löslichkeit, Sublimirbarkeit, Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten die grösste Uebereinstimmung mit einem mir zufällig zur Verfügung stehenden Präparate des *p*-Azophenetols von Schmitt und Möhlau [1]) zeigte. Hiernach scheint wenigstens unter gewissen Bedingungen ein Zerfall des Hydrazins nach der Gleichung



stattzufinden.

Wegen der oben erwähnten Unbeständigkeit gegen Essigsäure führte die Acetylirung des Hydrazins lange nicht zu einem glatten Resultat; dieselbe gelang erst, nachdem erkannt worden war, dass bei der Reaction Wasserbadtemperatur nicht überschritten werden darf. Es bilden sich zwei Acetylproducte.

Monoacetyl-*p*-Aethoxyphenylhydrazin.
(*p*-Aethoxyhydracetin.)

Dasselbe bildet sich fast ausschliesslich, wenn bei niederer Temperatur und geringem Ueberschuss an Essigsäure gearbeitet wird.

300 g *p*-Aethoxyphenylhydrazin wurden mit 270 g Eisessig 12 Stunden lang bei 100° digerirt. Die flüssige Masse wird dann ausgegossen

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2], **18**, 199. Kinzel, Arch. für Pharm. 229, 345 erhielt dasselbe auch als Oxydationsproduct des *p*-Amidonephetols.

und nach der erfolgten Krystallisation die Mutterlauge abgesaugt und die Krystalle bis zur Entfärbung mit Aether gewaschen. Man erhält sie durch einmaliges Krystallisiren aus Wasser oder Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 141.5°.

Die Stickstoffbestimmung charakterisirt die Substanz als Monacetylproduct.

0.2892 g bei 100° getrocknet, gaben 38 ccm Stickstoff bei 20° und 765 mm Barom., entsprechend 14.79 pCt. Stickstoff während sich für $C_6H_4(OC_2H_5)N_2H_2COCH_3$ berechnen 14.43 pCt. Stickstoff.

Das Acetyl-*p*-Aethoxyphenylhydrazin krystallisirt in farblosen Blättchen (aus Wasser) oder glänzenden Prismen (aus Alkohol). Es löst sich in 20 Theilen kochenden Wassers und in 1 Theil heissem Alkohol auf, in kaltem Wasser ist es schwer löslich. Von dem Hydracetin lässt es sich durch eine sehr charakteristische Farbenreaction leicht unterscheiden. Während ersteres sich in concentrirter Schwefelsäure farblos löst und diese Lösung durch einen Tropfen Salpetersäure dunkelroth gefärbt wird, löst sich das *p*-Aethoxyacetphenylhydrazin in Schwefelsäure mit blutrother Farbe, die bei Zufügung eines Tropfens Salpetersäure in ein schönes Gelbgrün umschlägt.

Die Essigsäure-Mutterlauge der Acetylirung enthält noch ein zweites Acetylproduct, welches man rein gewinnt, wenn man die Flüssigkeit mit 3 Volumen Wasser bis zum Festwerden der erst öligen Fällung schüttelt, die letztere sodann absaugt und mit Aether bis zur völligen Entfärbung wäscht. Man erhält dem Monacetylproduct ganz ähnliche farblose Krystalle, die aber einen weit niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, den ich nicht völlig constant erhalten konnte.

Zwei, viermal aus Wasser und Alkohol umkrystallisirte Präparate zeigten den Schmelzpunkt 112—116° und gaben folgende Werthe bei der Stickstoffbestimmung.

0.22 g gaben bei 25° und 760 mm Barom. 23.8 ccm Stickstoff.
0.285 g gaben bei 25° und 763 mm Barom. 31.75 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)N_2H(COCH_3)_2$
N	11.8	11.8 pCt.
N	12.1	

Es liegt hier also wohl ein Diacetylproduct vor, welches jedoch meist mit Monacetylproduct vermengt erhalten wird und von demselben durch Krystallisation schwer befreit werden kann, wodurch sich das Schwanken der Schmelzpunkte verschiedener Präparate erklären würde.

Die wässrige Lösung beider Acetylproducte reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

In entsprechender Weise wie das *p*-äthoxyphenylhydrazinsulfonsaure Salz lässt sich auch das Methoxyderivat mit alkoholischer Salzsäure glatt umsetzen und zeigen die erhaltenen Präparate sehr grosse Aehnlichkeit mit den oben beschriebenen.

Das

p-Methoxyphenylhydrazin

schmilzt bei 65°, bildet farblose rundliche Krystalle, ist in Wasser schwerer, in Aether etwas leichter löslich als das entsprechende Aethoxyproduct. Von seinen Acetylproducten wurde nur ein einheitliches

Monacetyl-*p*-Methoxyphenylhydrazin
(*p*-Methoxyhydracetin.)

isolirt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 133.5°.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werthe:

0.2875 *g* gaben bei 24° und 772 mm Barom. 40.4 ccm Stickstoff, entsprechend 15.54 pCt. Stickstoff, während sich für $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2COCH_3$ berechnen 15.56 pCt. Stickstoff.

Das *p*-Methoxyhydracetin giebt mit Schwefelsäure und Salpetersäure dieselbe Farbenreaction wie die Aethoxyverbindung.

Die in Vorstehendem beschriebene Methode zur Umsetzung hydrazinsulfonsaurer Salze durch alkoholische Salzsäure wird sich jedenfalls noch in vielen anderen Fällen mit Vortheil verwerthen lassen.

Ich habe z. B. das salzsaure Phenylhydrazin selbst in sehr reiner Form und guter Ausbeute auf diesem Wege erhalten. Das aus demselben abgeschiedene Phenylhydrazin erwies sich völlig anilinfrei und destillirte bei der ersten Rectification im Vacuum bis zum letzten Tropfen innerhalb eines Grades über.

Wird ferner das von Reissenegger dargestellte *p*-oxyphenylhydrazinsulfonsaure Kalium (aus *p*-Amidophenol), welches sich beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure völlig zersetzt, mit Alkohol digerirt und bei mässiger Wärme alkoholische Salzsäure (circa 25 pCt. HCl) zugefügt, so erfolgt unter Abscheidung von Chlorkalium glatte Umsetzung und aus dem erkalteten Filtrat krystallisirt, besonders auf Aetherzusatz, ein farbloses salzsaures Salz aus, welches aschefrei verbrennt, Fehling'sche Lösung reducirt, also zweifellos das salzsaure Salz des bisher nicht für existenzfähig angesehenen *p*-Oxyphenylhydrazins ist. Ueber diesen interessanten Körper denke ich in nächster Zeit eingehend berichten zu können.

Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf *p*-äthoxyphenylhydrazinsulfonsaures Natrium.

Um eine Erklärung für das anormale Verhalten der *p*-oxalkylphenylhydrazinsulfonsauren Salze gegen wässerige Mineralsäuren zu finden, behandelte ich eine Lösung des *p*-äthoxyphenylhydrazinsulfonsauren Natriums mit genau 1 Aequivalent verdünnter Salzsäure. Bisher ist über eine Einwirkung verdünnter Säuren in der Kälte auf die hydrazinsulfonsauren Salze nichts bekannt, insbesondere sind bekanntlich die freien Hydrazinsulfonsäuren aus den Salzen noch nicht abgeschieden worden.

Löst man aber z. B. 50 g äthoxyphenylhydrazinsulfonsaures Natrium in 200 g Wasser durch gelindes Erwärmen auf, filtrirt und versetzt das fast farblose Filtrat, nachdem es auf etwa 40° abgekühlt ist, mit 100 g einer etwa 7 procentigen Salzsäure, (1 Theil concentrirte Säure, 4 Theile Wasser), so färbt sich die Flüssigkeit tiefgelb und nach kurzer Zeit beginnt eine Krystallisation gelber Nädelchen, die durch Zusatz von weiteren 100 g Salzsäure rasch zunimmt, bis beim Erkalten die ganze Masse zur Krystallisation erstarrt. Die gelben Krystalle werden durch Absaugen und Waschen mit Wasser leicht rein gewonnen. Man erhält von ihnen etwa 60 — 65 pCt. des angewendeten Salzes. Ein weiterer Antheil ist in der Mutterlauge gelöst. Versetzt man letztere mit Chlorbaryumlösung, so krystallisirt ein Barytsalz in farblosen Nadeln aus, welches beim Digeriren mit Glaubersalzlösung in ein Natriumsalz übergeführt werden kann, welches reducirende Eigenschaften zeigt, von Kochsalzlösung aus der wässrigen Lösung gefällt wird und sich in nichts von dem äthoxyphenylhydrazinsulfonsaurem Natrium unterscheidet. Die gelbe Substanz zeigt folgende Eigenschaften: Sie ist völlig aschefrei, schwefelhaltig, leicht in Alkohol löslich, auch in kaltem Wasser nicht unerheblich löslich; die gelbgefärbte wässrige (salzsäurefreie) Lösung bläut Congopapier, alkoholische Natronlauge fällt aus der alkoholischen Lösung ein Natriumsalz, beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich die Substanz völlig, ebenso beim Kochen mit Wasser oder wässrigen Säuren, unzersetzt bleibt sie dagegen in alkalischen Lösungen und auch beim Digeriren mit alkoholischer Salzsäure bleibt die reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung erhalten. Nach allen diesen Eigenschaften und der glatten Bildungsweise liegt hier wohl zweifellos die freie

p-Aethoxyphenylhydrazinsulfonsäure,
$C_6H_4(OC_2H_5)N_2H_2SO_3H$

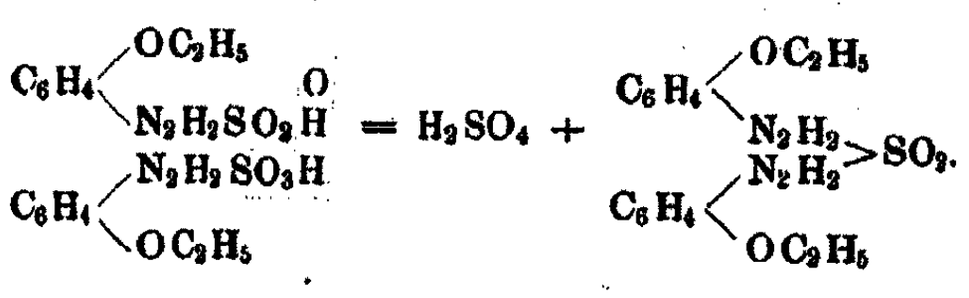
vor. Leider gelang es nicht, geeignetes Material zur Analyse zu gewinnen, obwohl die gelben Krystalle anfänglich jedenfalls chemisch

rein sind. Die Substanz zeigt nämlich nach Kurzem eine ganz eigenthümliche Umwandlung. Schon bei der ersten Gewinnung derselben wurden auf dem gelben abgesaugten Krystallkuchen vereinzelte farblose Krystalle bemerkt, die zuerst für Kochsalz gehalten wurden, beim Waschen mit Wasser aber nicht verschwanden und auch unter dem Mikroskop nicht die charakteristische Würfelform zeigten. Als dann die Substanz einige Zeit aufbewahrt worden war, zeigte sich eines Tages, dass sie die gelbe Farbe verloren und sich in eine hellgraue Masse verwandelt hatte. Bei späteren Darstellungen in denselben und abgeänderten Mengenverhältnissen ist es mir bisher nicht mehr gelungen, die Substanz längere Zeit in der gelben Form zu erhalten; schon beim Auswaschen auf dem Filter verwandelte sie sich in eine fast weisse Substanz, die leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein in seidenglänzenden farblosen Nadeln erhalten werden kann.

Die beschriebene spontane Umsetzung ohne sichtlichen äusseren Anlass, liess mich zuerst an eine Tautomerie der beiden Substanzen denken, die ja bei der Configuration dieser Hydrazinderivate möglich, wenn auch noch nicht beobachtet ist.

Bald aber zeigte eine Prüfung der farblosen Substanz, dass dieselbe gänzlich in ihrem chemischen Verhalten von dem der als Hydrazinsulfonsäure angesprochenen verschieden ist. Ihre Eigenschaften sind folgende: Sie kann bei 100° unzersetzt getrocknet werden, bei höherer Temperatur beginnt sie sich zu bräunen, um sich bei etwa 130—140° unter Aufblähung zu zersetzen. In Wasser ist sie schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die wässrige Lösung reagirt neutral, Natronlauge fällt aus der alkoholischen Lösung kein Natriumsalz aus, ebensowenig erzeugt Chlorbaryum einen barythaltigen Niederschlag. Dagegen wirkt die wässrige Lösung noch stark reducirend, wodurch die unveränderte Hydrazingruppe charakterisirt wird. Um festzustellen, ob sonst in der Constitution eine wesentliche Veränderung stattgefunden, wurde die Substanz mit alkoholischer Salzsäure genau wie oben für das hydrazinsulfonsaure Salz beschrieben, behandelt. Sie ging hierbei leicht in Lösung und beim Erkalten krystallisirte ein salzsaures Salz aus, welches mit Natronlauge zersetzt, das *p*-Aethoxyphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 74° lieferte, das zur Sicherheit noch in die Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 141.5° übergeführt wurde.

Nachdem dadurch erwiesen war, dass eine wesentliche Aenderung im Kern der Substanz nicht stattgefunden und auch in den Waschwässern nach der Umwandlung des gelben in den farblosen Körper reichlich Schwefelsäure constatirt wurde, schien nur folgender Zusammenhang beider Substanzen annehmbar:



In der That hat die Schwefelbestimmung für obige Formel passende Werthe geliefert:

Es gaben 0.3810 g der farblosen Substanz nach Carius im Rohr verbrannt 0.2448 g Baryumsulfat.

Ber. für $[C_6H_4(OC_2H_5)N_2H_2]_2SO_2$	Gefunden
S 21.8	22.05 pCt.

Die Substanz, zu der ein directes Analogon bisher nicht bekannt zu sein scheint, wäre demnach als

p-Diäthoxysulfphenylhydrazid

zu bezeichnen.

Einwirkung von Acetessigester auf *p*-Aethoxy- und *p*-Methoxyphenylhydrazin.

Die Einwirkung von Acetessigester auf *p*-Aethoxyphenylhydrazin verläuft in der von Stolz (s. o.) beschriebenen Weise und stimmen meine Präparate hinsichtlich ihrer Eigenschaften genau mit den seinigen überein. Ich erhielt

p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon

vom Schmelzpunkt 147°

p-Aethoxyphenyldimethylpyrazolon (*p*-Aethoxyantipyrin)

vom Schmelzpunkt 91°.

Das letztere kann man durch langsames Krystallisiren aus Essigäther leicht in centimeterlangen farblosen Prismen erhalten. Ich stellte auch das

p-Aethoxyantipyrinsalicylat (*p*-Aethoxysalipyrin)

dar. Dasselbe wird durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von *p*-Aethoxyantipyrin und Salicylsäure mit wenig Alkohol erhalten und krystallisirt aus Alkohol in prächtigen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 131°. Ich bestimmte den Salicylsäuregehalt nach der von mir für Salipyrin[1]) angegebenen Titrirmethode.

3.70 g erforderten 9.9 ccm Normal-Kalilauge statt der für $C_{11}H_{11}N_2O(OC_2H_5)C_6H_4(OH)COOH$ berechneten 10 ccm.

Bei der Einwirkung von Acetessigester auf Methoxyphenylhydrazin konnte ich das entsprechende Monomethylpyrazolon nicht völlig rein

isoliren, doch erhielt ich durch Methylirung des ungereinigten Zwischenproductes das

p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon (*p*-Methoxyantipyrin) welches dem Aethoxyproduct sehr ähnlich sich verhält und unter vorherigem Erweichen bei 82° schmilzt.

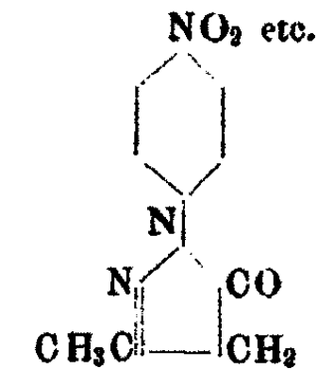
Die in obigem beschriebenen Aethoxy- und Methoxyderivate zeigen einen fast constanten Schmelzpunktsunterschied von 8—9°, der auch bei einigen andern zugehörigen Derivaten zutrifft. Ich gebe hierüber folgende Uebersicht:

	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt	Differenz
p-Nitroanisol	51°	Nitrophenetol	59°	8°
Methacetin (*p*-Methoxyacetanilid)	127°	Phenacetin (*p*-Aethoxyacetanilid)	135.5°	8.5°
p-Methoxyphenylhydrazin	65°	*p*-Aethoxyphenylhydrazin	74°	9°
p-Methoxyacetphenylhydrazin	133.5°	*p*-Aethoxyacetphenylhydrazin	141.5°	8°
p-Methoxyantipyrin	82°	*p*-Aethoxyantipyrin	91°	9°

Im Zusammenhang mit vorstehender Untersuchung interessirte es mich, die Constitution des in dem D. R.-P. 61794 der Firma Meister, Lucius & Brüning, beschriebenen Nitro- und Amidoderivates, sowie des Oxyderivats des Phenylmethylpyrazolons hinsichtlich der Stellung der eingetretenen Gruppen im Benzolkern festzustellen.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir das *p*-Nitrophenylhydrazin aus *p*-Nitroanilin (D. R.-P. 62004) dar und brachte es mit Acetessigester in Reaction. Beim Zusammenrühren trat starke Erwärmung ein. Die Masse wird unter Wasserabscheidung dünnflüssig, erstarrt dann plötzlich, schmilzt aber bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Alkoholabgabe. Nach beendeter Condensation wurde die Masse in Aether gegossen, die gelbe krystallinische Fällung mit Aether gewaschen, in Sodalösung aufgenommen, durch Essigsäure abgeschieden und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. So erhielt ich ein hellgelbbraunes krystallinisches Pulver, welches nun neben dem nach dem oben genannten Patent durch Nitriren von Phenylmethylpyrazolon erhaltenen in gleicher Weise gereinigten Nitrophenylmethylpyrazolon im Röhrchen geschmolzen wurde. Beide schmolzen unter Schwärzung nach vorhergehendem Erweichen bei 218° und verhielten sich auch sonst ganz identisch.

Demnach sind das durch Nitriren aus Phenylmethylpyrazolon gewonnene Nitroproduct, sowie die Derivate desselben gleichfalls para-Substitutionsproducte von der Constitution:



Meinem Collegen, Herrn Dr. Eger, welcher einen Theil vorstehender Untersuchung mit mir gemeinsam ausführte, sage ich hierdurch besten Dank.

Berlin. Laboratorium d. Chem. Fabrik J. D. Riedel.

---

274. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 18. Mai.)

IV. Theil. Alkohol, Rohrzucker, Aether und Harnstoff.

Die vorliegende Mittheilung enthält einen Bericht über Bestimmungen von genau dem gleichen Charakter wie die früher beschriebenen Untersuchungen [1]) mit der einzigen Ausnahme, dass die angewandten gelösten Substanzen Nichtelektrolyte sind.

Aethylalkohol.

Die Stärke des zur Verwendung gelangenden Alkohols wurde durch Bestimmung seiner Dichte und durch Vergleichung derselben mit den von Mendelejeff gegebenen Werthen ermittelt.

Bei der Aufzeichnung nach der procentischen Zusammensetzung, welche die beste in diesem Falle anwendbare Form der Zeichnung

---

[1]) Diese Berichte XXV, 1099, 1314, 1590.

darstellt, bilden die Gefrierpunkte eine Figur, welche in dem grösseren Theil der Versuchsreihe nur wenig von einer geraden Linie abweicht, nämlich innerhalb des Raums von einer Depression von etwa 0.05^0 bis zu einer solchen von 3.6^0. Jenseits des letzteren Punktes finden sich zwei Bestimmungen, welche nicht auf dieser Linie liegen, da die Zahl derselben aber selbstverständlich zu gering ist, um daraus auf die Existenz irgend eines Knickes schliessen zu können, so habe ich es für das Beste gehalten, dieselben in den Zeichnungen, welche ich ausgeführt habe, auszulassen. Wenn man diese Linie rückwärts bis zu schwächeren Lösungen ausdehnt, so zeigt es sich, dass die sieben oder acht dem Nullpunkt zunächst liegenden Punkte alle oberhalb der Linie liegen, indem diese Resultate eine Curve bilden, welche nach unten geneigt ist und welche mithin an dem Punkte, wo sie mit der geraden Linie zusammenstösst, einen Knick bildet (bei 0.04 Molekülen auf 100 H_2O). Irgend ein anderer Knick ausser diesem scheint nicht zu existiren. Einer Zeichnung nach der procentischen Zusammensetzung zufolge findet durch die ganze Figur hin eine schwache Krümmung nach unten statt.

Bei Ausführung einer Zweicurvenzeichnung, welche den Knick bei 0.1 pCt. zeigt, wurde gefunden, dass der Fehler fast genau gleich dem für den Versuchsfehler nach der graphischen Methode erhaltenen Werthe war (siehe Columne VII, Tabelle I), nämlich gleich 0.00068^0 gegen 0.00072^0; wenn man dagegen den Knick nicht einführt und die ganze Figur in einer einzigen Curve zeichnet — wenn man die zweite in Columne VII dargestellte Curve rückwärts bis zum Nullpunkt verlängert, so scheint man die geeignetste Eincurvenfigur zu erhalten — so vergrössert sich der Gesammtfehler der Zeichnung beträchtlich, indem er doppelt so gross wird wie der experimentelle Fehler (Columne VI).

Die Zahlen in Columne VIII illustriren die Wirkung, welche hervorgerufen wird, wenn man einen Knick einführt, wo ein solcher nicht existirt, und die Figur in drei statt in zwei Abtheilungen zeichnet der Erfolg ist derselbe, wie ich ihn stets in ähnlichen Fällen gefunden habe, die Verringerung des Fehlers der Darstellung ist so gering, dass sie die Einführung dieses weiteren Knickes in keiner Weise rechtfertigt; der Fehler vermindert sich nämlich nur von 0.00068^0 auf 0.00067^0, so dass die Eincurvendarstellung von 0.1 bis 3.6 pCt. ebensogut ist wie die Zweicurvenzeichnung dieser selben Strecke mit einem Knick bei 1.6 pCt. Ein solches Resultat steht im stärksten Gegensatz zu demjenigen, welches wir erhalten, wenn wir einen thatsächlich existirenden Knick auszulassen versuchen.

Tabelle I. Depression des Gefrierpunktes

Mittlerer experimenteller Fehler

I.	II.	III.	IV.	V.
$C_2 H_6 O$ pCt. p	Moleküle auf 100 H_2O	Moleküle im Liter	Specifisches Gewicht	Depression
0.0093	0.0036	0.0020	1.0000	0.0040°
0.0185	0.0073	0.0040	1.0000	0.0070
0.0281	0.0110	0.0061	1.0000	0.0101
0.0372	0.0146	0.0081	0.9999	0.0144
0.0565	0.0221	0.0121	0.9999	0.0217
0.0748	0.0293	0.0163	0.9999	0.0292
0.0936	0.0367	0.0204	0.9999	0.0381
0.1402	0.0550	0.0306	0.9998	0.0573
0.1868	0.0732	0.0407	0.9997	0.0761
0.2345	0.0922	0.0511	0.9996	0.0965
0.2807	0.1101	0 0611	0.9996	0.1148
0 3731	0.1465	0.0812	0.9994	0.1527
0.4690	0.1844	0.1021	0.9993	0.1935
0.5624	0.2213	0.1224	0.9991	0.2293
0.7905	0.3118	0.1720	0.9988	0.3239
0.9879	0.3904	0.2149	0.9985	0.4048
1.1845	0.4690	0.2576	0.9982	0.4841
1.3873	0.5505	0.3016	0.9979	0.5658
1.5882	0.6315	0.3452	0.9976	0.6526
1.7798	0.7090	0.3867	0.9973	0.7295
1.9807	0.7907	0.4302	0.9970	0.8159
2.1772	0.8709	0.4728	0.9967	0.8968
2.3150	0.9273	0.5026	0.9965	0.9535
2.5691	1.031	0.5576	0.9962	1.0607
2.7784	1.118	0.6028	0.9959	1.1464
2.9760	1.200	0.6455	0.9956	1.2319
3.1765	1.287	0.6900	0.9953	1.3168
3.3813	1.369	0.7330	0.9950	1.4066
3.5711	1.449	0.7739	0.9948	1.4857
3.7727	1.534	0.8174	0.9945	1.5647
3.9709	1.618	0.8601	0.9942	1.6521

Summe

e_1 =

e_3 =

E =

Relativer Fehler =

des Wassers durch Aethylalkohol.
= 0.00072°. C_2H_6O = 45.9.

VI.	VII.	VIII.	IX.
Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch:			Depression
Eine Curve	Zwei Curven	Drei Curven	— 0.41 p
+ 0.0003°	+ 0.0005°	+ 0.0005°	+ 0.0002°
— 0.0004	+ 0.0003	+ 0.0003	— 0.0006
— 0.0012	— 0.0001	— 0.0001	— 0.0014
— 0.0008	+ 0.0003	+ 0.0003	— 0.0009
— 0.0011	— 0.0001	— 0.0001	— 0.0015
— 0.0015	— 0.0006	— 0.0006	— 0.0015
— 0.0002	0	0	— 0.0003
0	0	0	— 0.0002
— 0.0003	— 0.0003	— 0.0002	— 0.0004
+ 0.0006	+ 0.0006	+ 0.0006	+ 0.0004
— 0.0002	— 0.0002	— 0.0002	— 0.0003
+ 0.0002	— 0.0002	— 0.0002	— 0.0003
+ 0.0012	+ 0.0012	+ 0.0012	+ 0.0012
— 0.0012	+ 0.0012	— 0.0013	— 0.0013
0	0	0	— 0.0002
— 0.0002	— 0.0002	— 0.0001	— 0.0002
— 0.0017	— 0.0017	— 0.0015	— 0.0015
— 0.0038	— 0.0038	— 0.0031	— 0.0030
+ 0.0002	+ 0.0002	+ 0.0014 / + 0.0010	+ 0.0014
— 0.0018	— 0.0018	— 0.0012	— 0.0002
+ 0.0013	+ 0.0013	+ 0.0014	+ 0.0038
+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0004	+ 0.0041
— 0.0002	— 0.0002	— 0.0001	+ 0.0043
+ 0.0004	+ 0.0004	+ 0.0003	+ 0.0074
— 0.0020	— 0.0020	— 0.0017	+ 0.0073
— 0.0002	— 0.0002	— 0.0001	+ 0.0117
0	0	0	+ 0.0144
+ 0.0022	+ 0.0022	+ 0.0021	+ 0.0203
0	0	0	+ 0.0215
— 0.0080			+ 0.0179
— 0.0064			+ 0.0240
— 0.0158 / + 0.0077	— 0.0114 / + 0.0085	— 0.0105 / + 0.0095	
0.00081	0.00068	0.00067	
1.9	1	1	
0.00154	0.00068	0.00067	
2.14	0.94	0.93	

Rohrzucker.

Die Resultate, welche ich bei dieser Substanz erhalten habe, sind schon veröffentlicht worden [1]), aber die Prüfung, welche ich an den Bestimmungen mit sehr schwachen Lösungen ausgeführt habe, war nicht sehr vollständig, und die Uebereinstimmung des Fehlers der Zeichnung mit dem experimentellen Fehler war keine so gute wie in den vor Kurzem untersuchten Fällen. Es war interessant festzustellen, ob diese Uebereinstimmung eine bessere werden würde, wenn man die jetzt von mir angenommene genauere Methode der Aufzeichnung anwandte und die Schätzung des experimentellen Fehlers, wie sie durch die graphische Methode gegeben ist, ausführte, anstatt, wie es ursprünglich geschah, die weniger zuverlässige Methode der Vergleichung doppelter Versuche zu benutzen. Der Schluss, zu welchem ich früher betreffs dieser Resultate gelangte, war der, dass sie einen Knick bei einer Depression von etwa 0.65° oder 10 pCt. zeigten und dass eine weitere Unregelmässigkeit bei schwachen Lösungen vorhanden sei, obgleich ich den Punkt, an welchem diese letztere sich findet, nicht feststellen konnte. Wenn man die Zeichnung auf der offeneren Skala, welche ich jetzt anzuwenden im Stande bin, ausführt, so scheint dieser vorausgesetzte Knick bei etwa 0.11° oder 1.8 pCt. aufzutreten, während der andere Knick ebenso wie vorher bei 10 pCt. liegt.

Bei dieser Substanz bilden die Resultate eine Figur, welche in ihrer ganzen Länge eine markirte Krümmung nach unten aufweist, und zwar ist dieselbe so stark, dass man bei der Berechnung der Differenzen zwischen der Depression und einer geraden Linie Zahlen erhält, welche für eine bequeme Zeichnung zu gross sind; ich habe daher zum Zweck der Aufzeichnung die Differenzen zwischen der Depression und einer parabolischen Curve genommen (Columne VII, Tabelle II).

Der nach der graphischen Methode bestimmte experimentelle Fehler wurde zu 0.00050° gefunden, ein Werth, welcher etwas geringer ist, als der, welcher bei der Vergleichung doppelter Bestimmungen erhalten worden war (0.00066°), und der Gesammtfehler einer Zeichnung, welche die beiden oben erwähnten Knicke aufweist, wurde gleich 0.00051° gefunden, er stimmte also vollkommen mit dem Versuchsfehler überein (Columne III). Bei Ausführung einer wellenförmigen Zeichnung, welche den ersten dieser Knicke auslöschte, wurde ein viel grösserer Fehler erhalten, nämlich das Vierfache des experimentellen Fehlers (Columne IV), und bei der Ausführung einer solchen, welche den zweiten Knick auslöschte, wurde ein noch grösserer Fehler und zwar von der 4.8fachen Grösse des Versuchsfehlers

[1]) Diese Berichte XXIV, 3328.

hervorgerufen (Columne V). In einer Zeichnung endlich, welche beide Knicke auslöschte (Columne VI), erhöhte sich der relative Fehler auf 5.9.

Die scheinbaren Fehler der hier beschriebenen Zeichnungen sind bedeutend geringer als die in meiner früheren Mittheilung erwähnten, aber es zeigt sich, dass die Verringerung derselben nach der jetzigen Schätzung bei allen Zeichnungen genau die gleiche ist. Wenn man meine jetzigen Resultate mit den früheren von einer Depression von 0.07^0 abwärts vergleicht — es ist dies der Punkt, an welchem meine früheren Zeichnungen begannen — so ist das Verhältniss der Fehler e_1 [1]) dieser beiden Zeichnungen, welche ich als richtige Darstellungen betrachte, gleich 0.66 : 1, während die Fehler der Eincurvenzeichnung in derselben Region sich wie 0.67 : 1 verhalten. Die früheren Schätzungen stehen also vollständig im Einklang mit den jetzigen was den relativen Werth der verschiedenen Zeichnungen betrifft, und die bedeutendere Grösse der früheren Fehler rührt ohne Zweifel von der damals angewandten Methode der Zeichnung her, welche es sehr erschwert, die Fehler der individuellen Punkte abzuschätzen, und der Einführung von Fehlern, welche eine Folge der Unregelmässigkeiten des verwendeten liniirten Papiers sind, sehr förderlich ist.

Die Werthe, welche die Differenzen zwischen der beobachteten Depression und der Parabel ausdrücken, bilden in praxi eine gerade und horizontale Linie bis zu einer Depression von 0.11^0, wie aus den Zahlen in Columne VII zu ersehen ist, so dass die Depressionen selbst bis zu diesem Punkte auch eine Parabel bilden müssen, welche sehr nahe mit der hier angewandten Gleichung übereinstimmt. Es ist mithin wichtig zu erwähnen, dass bei dieser Substanz, welche als ein typisches Beispiel zu Gunsten der physikalischen Natur der Lösungen angenommen worden ist, die Depression des Gefrierpunktes und mithin auch der osmotische Druck selbst bis zu den allerschwächsten Lösungen herab nicht eine geradlinige Function der Concentration ist.

(Tabelle II siehe Seite 1860.)

Aethyläther.

Die Bestimmungen mit dieser Substanz sind in Folge der Flüchtigkeit derselben grösseren Versuchsfehlern unterworfen als es bei den anderen untersuchten Körpern der Fall war; denn wenn man Thermometer mit grossen doppelten Kugeln anwendet, welche nicht durch

[1]) Dieses ist der einzige Fehler, von dem ich eine numerische Schätzung in meiner früheren Mittheilung gegeben habe.

Tabelle II. Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch Rohrzucker.

Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00050°.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Zucker pCt. p	Depression	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch				Depression $-(0.0577p+0.0009p^2)$
		drei Curven	zwei Curven	zwei Curven	eine Curve	
0.0529	0.0036°	+ 0.0005°	+ 0.0005°	+ 0.0005°	+ 0.0005°	+ 0.0005°
0.1064	0.0059	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0003
0.1494	0.0082	— 0.0004	— 0.0005	— 0.0004	— 0.0006	— 0.0004
0.1969	0.0107	— 0.0008	— 0.0008	— 0.0008	— 0.0009	— 0.0007
0.2459	0.0134	+ 0.0008	+ 0.0008	+ 0.0008	+ 0.0009	+ 0.0008
0.2921	0.0172	+ 0.0003	+ 0.0005	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003
0.3380	0.0199	+ 0.0003	+ 0.0004	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003
0.3940	0.0225	— 0.0003	— 0.0002	— 0.0003	— 0.0002	— 0.0003
0.4843	0.0288	+ 0.0006	+ 0.0010	+ 0.0006	+ 0.0008	+ 0.0006
0.5838	0.0389	0	+ 0.0002	0	— 0.0001	— 0.0001
0.6803	0.0397	0	+ 0.0003	0	0	0
0.7744	0.0445	— 0.0007	— 0.0002	— 0.0007	— 0.0005	— 0.0007
0.8704	0.0510	+ 0.0002	+ 0.0009	+ 0.0002	— 0.0006	+ 0.0001
0.9705	0.0571	+ 0.0003	+ 0.0010	+ 0.0003	+ 0.0009	+ 0.0003
1.1499	0.0669	— 0.0003	+ 0.0002	— 0.0003	— 0.0002	— 0.0006
1.3857	0.0808	— 0.0007	+ 0.0002	— 0.0007	— 0.0002	— 0.0009
1.5464	0.0908	— 0.0002	+ 0.0008	— 0.0002	— 0.0003	— 0.0006
1.7473	0.1033	+ 0.0001	+ 0.0014	+ 0.0001	+ 0.0009	— 0.0003
1.9355	0.1156	+ 0.0012	+ 0.0022	+ 0.0013	+ 0.0017	+ 0.0006
2.4159	0.1432	+ 0.0001	+ 0.0008	— 0.0002	+ 0.0003	— 0.0014
2.9060	0.1723	— 0.0007	— 0.0006	— 0.0013	— 0.0009	— 0.0030
3.4737	0.2079	0	0	— 0.0004	0	— 0.0034
3.8724	0.2328	0	— 0.0002	— 0.0004	— 0.0001	— 0.0041
4.3542	0.2645	+ 0.0010	+ 0.0007	+ 0.0006	+ 0.0009	— 0.0038
4.8578	0.2956	— 0.0002	— 0.0008	— 0.0007	— 0.0008	— 0.0059
5.3350	0.3255	— 0.0033	— 0.0033	— 0.0030	— 0.0030	— 0.0090
5.8171	0.3588	— 0.0001	— 0.0011	— 0.0002	— 0.0006	— 0.0078
6.405	0.3997	+ 0.0012	+ 0.0005	+ 0.0012	+ 0.0010	— 0.0068
6.902	0.4326	0	— 0.0007	+ 0.0003	+ 0.0001	— 0.0085
7.384	0.4669	+ 0.0009	+ 0.0003	+ 0.0013	+ 0.0010	— 0.0082
7.807	0.4956	0	— 0.0003	+ 0.0007	+ 0.0001	— 0.0097
8.328	0.5322	— 0.0002	— 0.0004	+ 0.0007	+ 0.0001	— 0.0104
8.803	0.5679	+ 0.0008	+ 0.0009	+ 0.0020	+ 0.0012	— 0.0098
9.7765	0.6384	— 0.0001	+ 0.0003	+ 0.0013	+ 0.0003	— 0.0119
10.831	0.7181	+ 0.0006	+ 0.0006	+ 0.0014	+ 0.0003	— 0.0125
11.790	0.7913	0	0	0	— 0.0010	— 0.0141
12.669	0.8611	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0009	— 0.0014	— 0.0144
13.673	0.9446	+ 0.0012	+ 0.0012	+ 0.0003	— 0.0001	— 0.0126
14.652	1.0261	0	0	— 0.0012	— 0.0013	— 0.0125
15.715	1.1183	— 0.0012	— 0.0012	— 0.0022	— 0.0019	— 0.0107
16.527	1.1931	0	0	— 0.0011	— 0.0002	— 0.0063
17.539	1.2895	+ 0.0019	+ 0.0019	+ 0.0010	+ 0.0027	+ 0.0006
18.424	1.3724	0	0	— 0.0015	+ 0.0013	+ 0.0036
	Summe	— 0.0098	— 0.0109	— 0.0168	— 0.0146	
		+ 0.0120	+ 0.0176	+ 0.0152	+ 0.0160	
	e_1 =	0.00051	0.00066	0.00074	0.00071	
	e_3 =	1	3.05	3.22	4.12	
	E =	0.00051	0.00201	0.00238	0.00293	
	Relativer Fehler =	1.02	4.02	4.76	5.86	

einen durchbohrten Kork geführt werden können, und wenn es nothwendig ist, die Flüssigkeit durch Einführung von etwas Eis »anzustossen«, sobald dieselbe bis auf eine gewisse bestimmte Temperatur abgekühlt worden ist, ist es schwierig, das Gefäss, in welchem die Bestimmungen ausgeführt werden, vollständig zu schliessen. Ferner bietet es Schwierigkeiten, Lösungen von Aether mit grösser Genauigkeit herzustellen, ausser wenn sie sehr schwach sind, denn der Aetherdampf verdrängt die Luft aus dem Gefäss, in welchem die Mischung hergestellt wird, wodurch man falsche Wägungsresultate erhält. Wählt man die Röhre, durch welche der Rührer hindurchgeht, und diejenige, durch welche der Reif zum »Anstossen« der Flüssigkeit eingeführt wird, so lang, dass sie unter die Oberfläche der Flüssigkeit reichen, und führt man die Bestimmung mit jeder Lösung unmittelbar nach deren Herstellung aus, so werden die Fehlerquellen so weit als möglich verringert; aber trotzdem fand ich, dass jede folgende Beobachtung mit derselben Lösung eine etwas höhere Temperatur für den Gefrierpunkt ergab als die vorhergehende, eine Folge des Verlustes an Aether. Durch Ausführung mehrerer aufeinanderfolgender Beobachtungen wurde die Wirkung dieses Verlustes zwischen je zwei Beobachtungen bestimmt, und ich nahm an, dass der wahre Gefrierpunkt um diese Grösse niedriger liege als der bei der ersten Bestimmung erhaltene Werth. Die Grösse dieser Correction überstieg niemals 0.005° und war bei Anwendung schwächerer Lösungen unmerklich.

Die Bestimmungen werden in vier oder fünf verschiedenen Reihen bei verschiedenen Gelegenheiten mit drei verschiedenen Proben vollständig getrockneten Aethers, dessen Siedepunkt constant bei 34.53°, Barometerstand 759 mm lag, ausgeführt.

Die zum Zweck der Aufzeichnung benutzten Werthe wurden erhalten durch Subtraction der Zahlen, welche die moleculare Zusammensetzung der Lösungen darstellen, von der beobachteten Depression (Columne IV, Tabelle III), und der mittlere Versuchsfehler wurde, nach der graphischen Methode bestimmt, zu 0.00256° gefunden, ein Werth, welcher drei oder vier Mal so gross ist als der, welcher bei den meisten anderen Substanzen erhalten wurde.

Die Zahl der experimentellen Punkte, welche Fehler von aussergewöhnlicher Grösse zeigen, ist beträchtlich, und jede Feststellung betreffs der genauen Natur der Figur, welche die Resultate darstellt, sowie in Betreff der Existenz irgend welcher Knicke in derselben muss mit grosser Vorsicht gemacht werden; nichtsdestoweniger scheint es, dass die allgemeine Richtung der Resultate ein Anwachsen der Depression mit wachsender Geschwindigkeit bis etwa 0.36° zeigt, darauf wächst dieselbe mit entschieden abnehmender Geschwindigkeit,

so dass also wahrscheinlich an diesem Punkte ein Knick liegt. Eine Zweicurvenzeichnung, welche einen solchen Knick aufweist, zeigt einen Fehler, welcher sehr nahe mit dem Versuchsfehler übereinstimmt (Columne V), nämlich 0.00293° gegen 0.00256°, während eine Zeichnung, welche keinen Knick zeigt, einen Fehler enthält, welcher 3.33 mal so gross ist als der experimentelle Fehler (Columne VI).

(Tabelle III siehe Seite 1863.)

Harnstoff.

Die beim Harnstoff erhaltenen Resultate sind in Tabelle IV wiedergegeben. Es zeigte sich, dass der Versuchsfehler in diesem Falle eine beträchtliche Grösse besass, nämlich 0.00209°, also fast so viel, als der beim Aether gefundene. Ich vermag nicht zu sagen, woher das rührt, obgleich es sich theilweise durch den verschiedenen Grad der Reinheit der beiden Proben von Substanz erklärt, mit denen die verschiedenen Bestimmungen ausgeführt wurden.

Die Prüfung der Resultate liess keine Anzeichen dafür erkennen, dass sich an irgend einer Stelle ein Knick befände, und eine Eincurvenzeichnung stellte den Gesammtfehler der Punkte zu 0.00205° dar, ein Werth, welcher praktisch mit dem mittleren Versuchsfehler übereinstimmt (Columne V). Die Wirkung der Einführung eines Knickes bei 0.9 pCt., wo die Einführung eines solchen, wenn sie überhaupt eine Veränderung hervorruft, die grösste Wirkung haben müsste, ist in Columne VI illustrirt, und man sieht, dass der Erfolg genau derselbe ist, wie der, welcher durch Einführung eines fingirten Knickes bei den mit dem Alkohol erhaltenen Resultaten erzielt wird, eine geringe, aber ganz unwesentliche Verringerung des scheinbaren Fehlers der Punkte.

(Tabelle IV siehe Seite 1964.)

Tabelle V enthält die Depression und die Moleculardepression (d/m), welche durch verschiedene Molecularverhältnisse der vier Substanzen, welche den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden, hervorgerufen werden. Die Moleculardepressionen für die schwächsten Lösungen zeigen ein Schwanken um etwa 5 pCt., von 1.00—1.05°; bei den stärksten hier angewandten Lösungen steigt diese Schwankung auf 17 oder 18 pCt., nämlich von 0.99° auf fast 1.16°.

Beim Alkohol und Aether wächst die Moleculardepression mit der Stärke der Lösung, um darauf wieder abzunehmen, so dass der Punkt der höchsten Moleculardepression im ersteren Falle bei etwa 0.2 Molekülen auf 100 Wasser, im letzteren bei 0.3 Molekülen liegt.

Tabelle III. Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch Aethyläther.

Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00256°. $C_4H_{10}O$ =

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Aether pCt.	Mol. Aether auf 100 H_2O	Depression	Depression — Molekäle	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch zwei Curven	eine Curve
0.0958	0.0233	0.0231°	— 0.0002°	— 0.0001°	— 0.0015°
0.1202	0.0279	0.0228	— 0.0031	— 0.0031	— 0.0045
0.1291	0.0314	0.0301	— 0.0013	— 0.0031	— 0.0025
0.2124	0.0518	0.0532	+ 0.0014	+ 0.0013	— 0.0015
0.3149	0.0768	0.0819	+ 0.0051	+ 0.0046	+ 0.0015
0.3417	0.0834	0.0804	— 0.0030	— 0.0034	— 0.0065
0.3591	0.0876	0.0855	— 0.0021	— 0.0024	— 0.0050
0.4521	0.1105	0.1148	+ 0.0043	+ 0.0023	+ 0.0005
0.5945	0.1455	0.1546	+ 0.0091	+ 0.0074	+ 0.0060
0.6064	0.1484	0.1571	+ 0.0087	+ 0.0072	+ 0.0050
0.6729	0.1648	0.1664	+ 0.0016	— 0.0007	— 0.0050
0.7832	0.1920	0.1954	+ 0.0034	+ 0.0002	— 0.0040
0.9917	0.2436	0.2494	+ 0.0058	+ 0.0003	— 0.0010
1.1517	0.2834	0.2898	+ 0.0064	— 0.0019	— 0.0015
1.3013	0.3207	0.3322	+ 0.0115	+ 0.0002	+ 0.0040
1.3767	0.3395	0.3555	+ 0.0160	+ 0.0024	+ 0.0090
1.4057	0.3468	0.3605	+ 0.0137	0	+ 0.0055
1.5838	0.3914	0.4009	+ 0.0095	— 0.0040	+ 0.0010
1.8043	0.4469	0.3574	+ 0.0105	— 0.0021	+ 0.0015
2.1032	0.5226	0.5307	+ 0.0081	— 0.0031	— 0.0020
2.4243	0.6043	0.6168	+ 0.0125	+ 0.0032	+ 0 0035
2.7775	0.6949	0.6967	+ 0.0018	— 0.0054	— 0.0070
2.8320	0.7089	0.7198	+ 0.0109	+ 0.0038	+ 0.0025
3.3176	0.8346	0.8374	+ 0.0028	+ 0.0004	— 0.0025
3.8461	0.9729	0.9750	+ 0.0021	+ 0.0055	+ 0.0015
4.5406	0.1569	1.1394	— 0.0175	— 0.0052	— 0.0100
5.1503	1.3208	1.3055	— 0.0153	+ 0.0068	+ 0.0020
			Summe	— 0.0327	— 0.0545
				+ 0.0456	+ 0.0435
			e_1 =	0.00293	0.0040
			e_2 =	1	2.13
			E =	0.00293	0.00852
			Relativer Fehler =	1.14	3.33

Tabelle IV. Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch Harnstoff.

Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00209°.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Harnstoff pCt.	Moleküle Harnstoff auf 100 H_2O	Depression	Depression — Moleküle	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch eine Curve	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch zwei Curven
0.0657	0.0197	0.0208°	0.0011°	— 0.0002°	+ 0.0003°
0.0925	0.0277	0.0279	0.0002	— 0.0018	— 0.0020
0.1285	0.0386	0.0423	0.0037	+ 0.0011	+ 0.0008
0.1530	0.0459	0.0483	0.0024	— 0.0006	— 0.0009
0.2222	0.0667	0.0703	0.0036	— 0.0008	— 0.0001
0.2605	0.0782	0.0833	0.0051	0	0
0.2857	0.0858	0.0920	0.0062	+ 0.0004	+ 0.0003
0.3522	0.1059	0.1152	0.0093	+ 0.0023	+ 0.0022
0.4485	0.1350	0.1378	0.0028	— 0.0059	— 0.0058
0.4966	0.1495	0.1595	0.0100	+ 0.0007	+ 0.0008
0.6045	0.1822	0.1944	0.0122	+ 0.0011	+ 0.0013
0.7876	0.2378	0.2503	0.0125	— 0.0014	— 0.0006
0.8164	0.2466	0.2583	0.0117	— 0.0024	— 0.0016
0.9861	0.2943	0.3143	0.0200	+ 0.0039	+ 0.0045
1.1458	0.3473	0.3643	0.0170	— 0.0011	— 0.0008
1.1691	0.3544	0.3796	0.0252	+ 0.0068	+ 0.0072
1.4363	0.4366	0.4569	0.0203	— 0.0050	— 0.0008
1.4408	0.4380	0.4619	0.0239	+ 0.0031	+ 0.0027
1.8365	0.5605	0.5841	0.0236	+ 0.0003	— 0.0008
2.2946	0.7035	0.7334	0.0299	+ 0.0053	+ 0.0037
2.8931	0.8926	0.9167	0.0241	+ 0.0005	— 0.0012
3.5400	1.0995	1.1155	0.0160	— 0.0027	— 0.0040
4.2185	1.3194	1.3335	0.0141	+ 0.0043	+ 0.0036
			Summe	— 0.0174	— 0.0184
				+ 0.0298	+ 0.0274
			e_1 =	0.00205	0.00200
			e_3 =	1	1
			E =	0.00205	0.00200
			Relativer Fehler =	0.98	0.96

Beim Rohrzucker erhalten wir durchweg ein stetiges Anwachsen und beim Harnstoff eine beständige Abnahme, doch ist diese Abnahme zu gering, um unterhalb 0.1 oder 0.2 Molekülen auf 100 H_2O bemerkbar zu sein. Diese vier Substanzen zeigen mithin drei gänzlich verschiedene Charaktere in der Veränderung ihrer Depressionen.

Tabelle V. Depressionen bei verschiedener Concentration.

Moleküle auf 100 H_2O	Alkohol		Zucker		Aether		Harnstoff	
	d	d/m	d	d/m	d	d/m	d	d/m
0.01	0.0101°	1.01°	0.0104°	1.04°	—	—	—	—
0.02	0.0203	1.02	0.0210	1.05	0.0200°	1.00°	0.0210°	1.05°
0.03	0.0309	1.03	0.0320	1.07	—	—	—	—
0.05	0.0522	1.04	0.0550	1.10	0.0500	1.00	0.0525	1.05
0.1	0.1043	1.043	0.1105	1.105	0.1000	1.00	0.1050	1.05
0.2	0.2096	1.048	0.2205	1.103	0.2042	1.02	—	—
0.3	0.3130	1.043	0.3307	1.102	0.3090	1.03	—	—
0.5	0.5198	1.040	0.5575	1.115	0.5115	1.025	0.5225	1.045
1.0	1.0298	1.030	1.1428	1.143	1.0010	1.001	1.0255	1.026
1.2	—	—	1.3872	1.156	—	—	—	—
1.3	—	—	—	—	1.2835	0.987	1.3145	1.011
1.5	1.5398	1.027	—	—	—	—	—	—

Ich will noch erwähnen, dass die jetzigen Werthe für den Harnstoff genauer sind als die, welche ich früher gegeben habe[1]), da sie aus einer grösseren Anzahl von Beobachtungen abgeleitet sind. Doch verlangen von meinen früheren Werthen nur diejenigen, welche sich auf Lösungen von einer Stärke von 0.02 und 0.32 Molekülen beziehen, eine beträchtlichere Berichtigung, und diese Berichtigung hat die Wirkung, dass der allgemeine Charakter der Resultate, welchen meine frühere Arbeit illustrirte, etwas markirter wird. Die beim Alkohol und beim Aether erhaltenen Werthe sind nicht ganz identisch mit denen, welche ich früher veröffentlicht habe, aber die Differenzen sind von einer so geringen Grösse, dass man sie vernachlässigen kann; dieselben rühren von der Ablesung der Werthe her, welche in den beiden verschiedenen Fällen auf verschiedenen Diagrammen aufgezeichnet waren.

[1]) Diese Berichte XXIV, 1471.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 5, S. 940, Z. 8 v. u. lies: »von ihnen auf die Oxyanthrachinone ausgedehnt und dann von v. Kostanecki für die Orthoverbindungen« statt »und von ihnen dann«.

» » » 8, » 1478, Z. 22 v. o. lies: »$\left\{001\right\}$« statt »$\left\{101\right\}$«.

» » » 8, » 1482, » 14 v. u. lies: »asymmetrischem« statt »symmetrischem«.

» » » 9, » 1628, » 10 v. o. lies: »schmelzen bei 89—90°« statt »180—190°«.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Juni 1892, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 13. Juni 1892.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder Hrn. Dr. Max Koppe aus Höchst a/M. und Hrn. Prof. Nicholson aus Lincoln.

Der Schriftführer verliest das nachstehende Beileidsschreiben der Chemical Society in London und den unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung von 25. Mai 1892.

Chemical Society, Burlington House, London. W.

May 21st 1892.

To Prof. Dr. A. Pinner,
Secretary of the German Chemical Society.

Dear Sir,

I am instructed by the Chemical Society of London to transmit to you for communication to your Society the following resolution passed at the meeting held on Thursday, May 19th:—

"The President and Council of the Chemical Society, at their first meeting since the death of their illustrious colleague, August Wilhelm von Hofmann, desire to record their sense of his eminence and of the great scientific work he achieved both in England and in Germany.

"Invited to London in 1845 to organise and superintend the Royal College of Chemistry, he spent nearly twenty years in this country and during that time made many brilliant discoveries and trained a body of investigators who have followed his example in extending the bounds of the science and in applying chemical principles to the industrial arts. Many of the Fellows of the Chemical Society were introduced by him to the Science and look back with gratitude to his inspiring teaching.

"Hofmann's influence on Science in this country still remains, though the country of his birth has, since 1865, received the immediate benefit of his personal labours as an investigator, teacher, and organiser.

"The President and Council of the Chemical Society of London desire to express to their colleagues of the German Chemical Society their profound sorrow at the death of the great Chemist so closely connected with both Societies and their sympathy with their sister Society in the loss of their distinguished President."

I am, dear Sir,

yours obediently,

Raphael Meldola,
Foreign Secretary.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Bromberg, Otto, Steglitzerstrasse 23, Berlin W. (durch F. Foerster und F. Mylius);

Engels, Dr. Paul, Friedländerweg 14, Göttingen,
Jenkins, W. H., Untere Maschstrasse 23, Göttingen,
(durch O. Wallach und Fr. Heusler;

Löb, Walther, Mauerstr. 80, Berlin (durch G. Pulvermacher und E. Rosenthal;

Wechsler, Max, Maria-Theresienstr. 3, Wien IX (durch A. Lieber und H. Jahn);

Jassoy, Dr. A., Löwenapotheke, Frankfurt a/M. (durch E. Schmidt und H. Meyer);

Sudborough, J., Univers.-Laboratorium Heidelberg (durch L. Gattermann und P. Jacobson);

Rivier, Henry, Chem. Laboratorium Neuchâtel (durch A. Hantsch und O. Billeter);

Mault, Karl,
Benack, Julius,
Bötzelen, Ernst,
Jäglé, Georg, Türkenstr. 90, I
Arcisstr. 1
München (durch W. Königs und E. Buchner);

Lebbin, Georg, Waldenserstr. 21, I, Berlin NW. (durch F. Tiemann und G. Lemmme)

Levi, Dr. Louis E., 66/72 West Genesee Street, Buffalo N.-Y. (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Kaufmann, Victor, Gaisburgstrasse 10, Stuttgart (durch S. Graebe und A. Philips).

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 25. Mai 1892.

Anwesend die Herren: H. Landolt, S. Gabriel, C. Glaser, H. Jahn, E. Jacobsen, A. Kossel, G. Krämer, A. Laubenheimer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

Der Vorstand setzt die Berathung über die Maassnahmen zum Erlass eines Aufrufs zur Errichtung des Hofmann-Denkmals fort.

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 49. Lfrg. (Säuren, mehrbasische — Salicylsäure.) Breslau 1892.
688. Beauvisage, Georges. Les matières grasses. Paris 1891.
689. Goldberg, Alwin. Die künstlichen und natürlichen Mineralwasser. Weimar 1892.
690. Ferreira da Silva, A. J. Contribuições para hygiene da cidade do Porto. Porto 1889.
691. —. Tratado de chimica elementar. I. Chimica mineral. II. Chimica organica. Porto.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

275. J. W. Brühl: Ueber die Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Antipyrin.

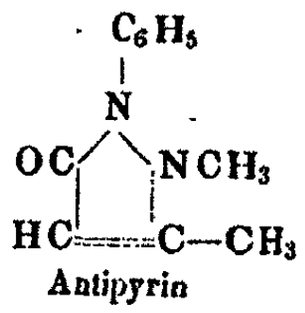
(Eingegangen am 3. Juni.)

Am 30. Januar l. J. schrieb mir Hr. L. Knorr, dass er durch einen meiner früheren Prakticanten, Hrn. Taufkirch, welcher gegenwärtig im Jenenser Laboratorium arbeite, davon unterrichtet worden sei, dass ich aus dem Antipyrin mittelst Natrium und Kohlensäure ein Reductionsproduct des Antipyrins, $C_{11}H_{14}N_2O$, vom Schmelzpunkt 145°, dargestellt habe. Die Herren hatten, ohne mich hiervon

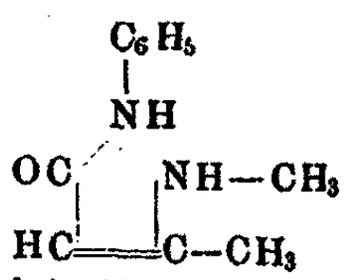
vorher in Kenntniss zu setzen, die Sache gemeinschaftlich weiter verfolgt. Hr. Knorr verständigte mich gleichzeitig, dass eine Publication von seiner Seite über den Gegenstand bevorstehe und ich wurde dadurch, um nicht jeden Anrechts an der von mir begonnenen, aber noch keineswegs abgeschlossenen Arbeit verlustig zu gehen, zu einer vorläufigen Mittheilung meiner Resultate gezwungen, welche denn auch am 2. Februar der Redaction dieser Berichte eingesandt wurde[1]). Ich sprach darin die Hoffnung aus, über Bildung und Eigenschaften des von mir aufgefundenen Bihydroproducts des Antipyrins in Bälde Näheres berichten zu können. Es sind mir nun die Herren Knorr und Taufkirch zuvorgekommen, indem sie in einer am 29. Februar bei der Redaction eingegangenen Mittheilung[2]) über die Constitution des genannten Bihydroproductes Aufklärung brachten.

In der erwähnten Abhandlung haben die Herren Knorr und Taufkirch meine thatsächlichen Angaben über das Reductionsproduct des Antipyrins in allem Wesentlichen bestätigt, meine vorläufige Interpretation der Natur dieses Körpers dagegen als irrig nachgewiesen und richtig gestellt. Ich glaube mich deshalb nicht, wie Hr. Knorr zu erwarten scheint, besonders bedrückt fühlen zu sollen, ist doch seiner Zeit auch das Antipyrin selbst incognito und unter einer irrigen Constitutionsflagge in die Welt gesegelt.

Das Bihydroproduct, $C_{11}H_{14}N_2O$ wird, wie ich gezeigt hatte, durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine siedende Toluollösung von Antipyrin und darauf folgende Behandlung mit Wasser erhalten. Hierbei entsteht aber nicht, wie ich nach der Analogie, entsprechend der Reaction bei den Camphern, angenommen habe, ein Alkohol des Antipyrins (dem Alkohol des Camphers — Borneol — entsprechend) sondern merkwürdigerweise erleidet der Pyrazolkern eine Aufspaltung zwischen den Stickstoffatomen und es entsteht durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome β-Methylamidocrotonsäureanilid:



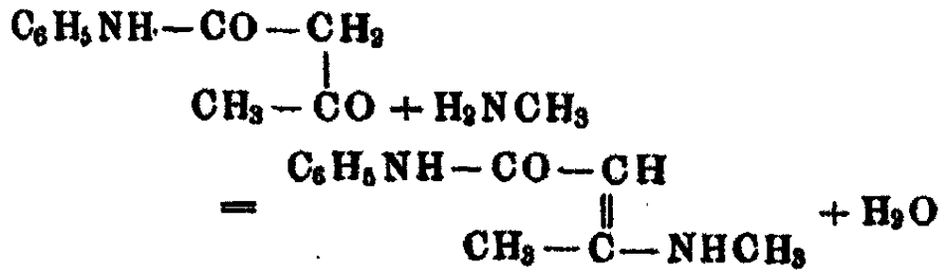
Antipyrin



β-Methylamidocrotonsäureanilid.

[1]) Diese Berichte XXV, 395.
[2]) Loc. cit. 768.

Durch die Synthese des letzteren Körpers aus Acetessigsäureanilid und Methylamin:



haben Knorr und Taufkirch die Identität desselben mit meinem Reductionsproduct und damit auch die Constitution des letzteren nachgewiesen.

Auf welche Weise aber bei der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure und successiver Behandlung mit Wasser der Pyrazolring gesprengt und hydrirt wird, darüber haben die genannten Chemiker keine Versuche angestellt und nur Vermuthungen ausgesprochen. Ich hatte die Sache inzwischen näher untersucht und quantitativ festgestellt. Die Mittheilung dieser und einiger anderen noch unpublicirten Beobachtungen, welche leider ohne mein Verschulden sich bis jetzt verzögert hat, soll den Gegenstand der folgenden Zeilen bilden.

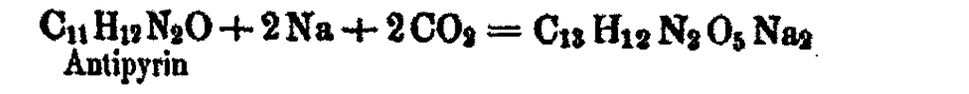
Es wurde zunächst ermittelt, welches Verhältniss von Natrium zu Antipyrin das richtige sei und die beste Ausbeute liefere.

18.8 g Antipyrin ($^1/_{10}$ Mol.), 2.3 g Natrium ($^1/_{10}$ At.) und 150 ccm Toluol wurden im lebhaften Kohlensäurestrome bis zum Verschwinden des Metalls (2 Stunden) zum Sieden erhitzt. Das schwach gelbliche, pulverförmige Product wurde abgesaugt, mit Toluol, alsdann mit Ligroïn ausgewaschen und im Vacuumexsiccator bis zum constanten Gewicht stehen lassen. Es wurden erhalten 15.8 g, während sich unter der Annahme einer Anlagerung von 2 CO_2Na an 1 Mol. Antipyrin auf die angewandten 2.3 g Metall 16.1 g berechnet. Aus dem zur Hälfte eingedampften Toluol wurden mit Ligroïn 8 g unangegriffenes Antipyrin (ber. 9.4 g) ausgefällt.

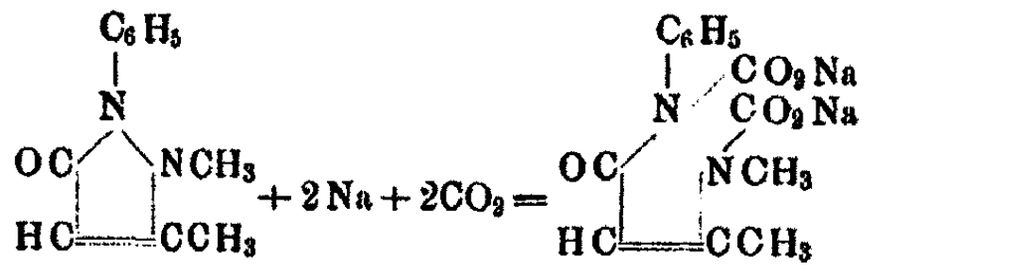
Bei einer anderen Darstellung wurde auf die unveränderte Menge (18.8 g) Antipyrin die doppelte Quantität Natrium (4.6 g) angewandt, entsprechend 1 Mol.: 2 At. Das Metall war nach 3 Stunden verschwunden, die trockene Natriumverbindung wog 30.8 g, während sich unter obiger Voraussetzung 32.2 g berechnet. Das Toluolfiltrat enthielt fast kein Antipyrin mehr.

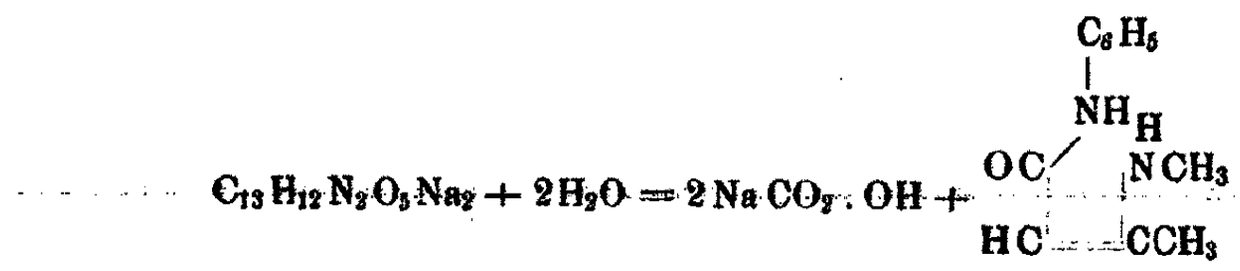
Bei Anwendung von mehr als 2 At. Natrium auf 1 Mol. Antipyrin bleibt der Ueberschuss des Metalls unangegriffen.

Es geht also in der That die Reaction vor sich nach der Gleichung:



Sehr wahrscheinlich erfolgt also schon bei dieser Reaction die Ringsprengung, und durch Behandlung des Productes mit Wasser wird einfach $2CO_2Na$ durch $2H$ ersetzt:





In der That waren im ersteren Falle, aus 15.8 g der Natriumverbindung 9 g des Bihydroproductes erhalten worden (berechnet 9.3 g), während im zweiten Falle aus 30.8 g erhalten wurden 17 g anstatt 18.2 g.

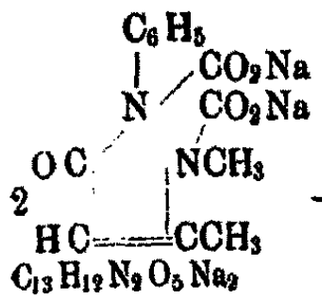
Die Natriumverbindung ist sehr hygroskopisch. Die Zerlegung durch Wasser erfolgt ziemlich langsam und ohne bemerkbare Wärmetönung. Die Analyse des Bihydroproductes ergab:

0.4157 g Substanz lieferten 1.0562 g Kohlensäure und 0.2656 g Wasser.

0.2239 g Substanz gaben 29.5 ccm feuchten Stickstoff bei 753 mm Barom. und 21° Temp.

	Gefunden (Cantzler)	Gefunden (Köbner)	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$
C	69.31	—	69.47 pCt.
H	7.10	—	7.37 »
N	—	14.84	14.74 »

Durch längeres Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol, rascher durch Erwärmen mit Säuren, spaltet sich, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung angab, das Reductionsproduct $C_{11}H_{14}N_2O$ in Methylamin und einen in farblosen Blättern vom F. P. 86° krystallisirenden Körper, welchen Knorr und Taufkirch als Acetessigsäureanilid identificirten. Sehr viel lebhafter erfolgt diese Zerlegung, wenn das ursprüngliche Reactionsproduct $C_{13}H_{12}N_2O_5Na_2$ mit Säuren zusammengebracht wird. Lässt man in die erkaltete, mit dem Toluol überschichtete Reactionsmasse verdünnte Eisschwefelsäure einfliessen, so entweicht massenhaft Kohlensäure und in dem Product ist nicht die geringste Spur von der Bihydroverbindung $C_{11}H_{14}N_2O$ vorhanden. Es erfolgt vielmehr ein momentaner und quantitativer Zerfall nach der Gleichung:

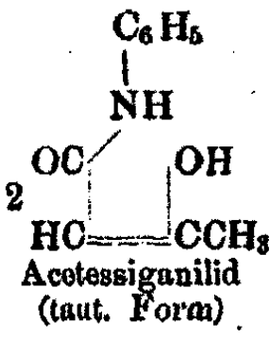


$C_{13}H_{12}N_2O_5Na_2$

$$+ 3H_2SO_4 + 2H_2O = 2Na_2SO_4 + 4CO_2$$

$$+ (NH_2CH_3)_2H_2SO_4 + 2$$

Methylaminsulfat



Acetessiganilid (taut. Form)

Diese ganz ausserordentlich leicht erfolgende Absprengung des Restes NCH_3 vom Kohlenstoff schon bei 0° erscheint fast nicht minder merkwürdig, als die Spaltung des Pyrazolringes zwischen den beiden Stickstoffatomen durch Natrium und Kohlensäure.

Analyse des Acetessiganilids:

0.1403 g Substanz lieferten 0.3470 g Kohlensäure und 0.0844 g Wasser. 0.1626 g Substanz gaben bei 21° Temp. und 743 mm Druck 11.5 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden (Köbner)		Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67.42	—	67.79 pCt.
H	6.62	—	6.21 »
N	—	7.87	7.91 »

Das Reductionsproduct $C_{11}H_{14}N_2O$ liefert, wie ich in der vorläufigen Mittheilung ebenfalls bereits erwähnt habe, mit 1 Mol. Phenylisocyanat eine in farblosen, bei 173° schmelzenden Nadeln (krystallisirende) Verbindung. Es ist dies also ein Phenylharnstoff des β-Methylamidocrotonsäureanilids, wahrscheinlich von der Constitution

$$CH_3-N(-CH_3)-CO-NHC_5H_5$$
$$CH_3-C=CH-CO-NHC_6H_5$$

0.3810 g Substanz gaben 46.4 ccm feuchten Stickstoff bei 749 mm Druck und 21° Temp.

	Gefunden (Cantzler)	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3O_2$
N	13.66	13.59 pCt.

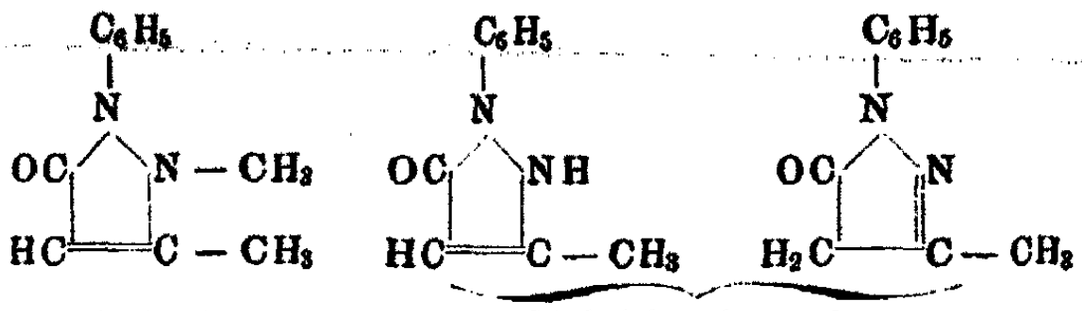
Mit Benzoylchlorid und 10procentiger Natronlauge geschüttelt, liefert das β-Methylamidocrotonsäureanilid (in Essigäther oder Benzoëäther gelöst) eine Benzoylverbindung, die aus absolutem Alkohol oder

aus Aceton in weissen Nädelchen, bei 175° unter Zersetzung schmelzend, krystallisirt. Das Analysenresultat entspricht der Zusammensetzung

$$CH_3-C=CH-CO-NHC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

sprechendes, diäthylirtes Spaltungsproduct des Antipyrins scheint sich also nicht zu bilden, und nur eine Zerstörung des Antipyrins, wie beim Erhitzen mit Natrium allein, zu erfolgen.

Schliesslich wurde noch der wichtige Versuch gemacht, ob sich wie das Antipyrin auch dessen Muttersubstanz, das Methylphenylpyrazolon, gegen Natrium und Kohlensäure verhält. Dies ist nun keineswegs der Fall. Es konnte weder eine Verbindung mit 2 CO_2Na noch mit 2 H und keine Spaltung des Pyrazolons herbeigeführt werden. Der Pyrazolring im Methylphenylpyrazolon verhält sich also gegenüber Natrium und Kohlensäure ganz anders als derjenige im Antipyrin. Es spricht dies nicht gerade zu Gunsten der Auffassung Nef's[1]), dass in beiden Körpern der gleichconstituirte Ring vorhanden sei:



Die Formeln Knorr's veranschaulichen dagegen das verschiedenartige Verhalten beider Körper in befriedigender Weise.

Heidelberg, im Juni 1892.

---

276. C. Schall und J. Uhl: Reactionen des Additionsproductes aus Schwefeldioxyd und Phenolnatrium (Natriumsulfonsäurephenylester = $NaSO_2 . OC_6H_5$) und dessen Einwirkung auf Jodoform. Entstehung von Rubbadin.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Gleiche Moleküle Schwefeldioxyd und Phenolnatrium vereinigen sich zu einem Product, für das die Formel eines Natriumsulfonsäurephenylesters = $NaSO_2 . OC_6H_5$ anzunehmen ist.

Denn mit Alkyljodiden erhält man daraus die Phenylester der bekannten Alkylsulfonsäuren.:

$$NaSO_2 . OC_6H_5 + RJ = RSO_2 . OC_6H_5 + NaJ. \qquad (I)$$

---

[1]) J. U. Nef, Ann. Chem. Pharm. **266**, 124 (1891).

Die über diesen Gegenstand, in einer vorläufigen Notiz (diese Berichte XXV, 1490) bereits angezeigte Publication ist durch Erkrankung des Herrn stud. Kopp verzögert worden.

Herr Uhl hat inzwischen eine Fortsetzung der angefangenen Arbeit beendigt und zunächst Benzylchlorid und Phosgen auf den Natriumsulfonsäurephenylester einwirken lassen, um zu sehen ob auch Chloride, ähnlich den Jodiden, sich mit dem erwähnten Sulfonsäureesterderivat umsetzen würden.

Allein dasselbe reagirt auf obige Chloride in der Hauptsache nur als Phenolnatrium, indem Schwefeldioxyd entweicht.

So ergab die Wechselwirkung gleicher Moleküle Estersalz und Benzylchlorid stets Benzylphenyläther[1]), der Gleichung entsprechend:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaSO_2 . OC_6H_5 = NaCl + SO_2 + C_6H_5CH_2 . OC_6H_5 \quad (IIa)$$

ob man nun halbstündig im offenen Kolben und Anilinbade, oder bei 180° im zugeschmolzenen Rohr erhitzte. Ausbeute 16 pCt. der von der Formel verlangten.

Aehnlich wie Benzylchlorid verhielt sich Phosgen:

$$COCl_2 + 2\,NaSO_2 . OC_5H_5 = 2\,NaCl + 2\,SO_2 + CO(OC_6H_5)_2 \quad (IIb)$$

d. h. es entstand Kohlensäurephenylester[2]) neben Kochsalz und Schwefeldioxyd bei zweistündigem Erhitzen auf 180° im Rohr. Ausbeute gering = 8 pCt. der zu erwartenden Menge.

Aehnlich wie die Versuche mit Chloriden verliefen die mit Bromiden.

Wir kehrten demnach zu den Jodiden zurück und wählten zunächst Jodoform, in der Hoffnung, dass eine der drei möglichen Gleichungen:

$$CHJ_3 + NaSO_2OC_6H_5 = NaJ + CHJ_2 . SO_2 . OC_6H_5 \quad (III)$$
$$CHJ_3 + 2\,NaSO_2OC_6H_5 = 2\,NaJ + CHJ(SO_2 . OC_6H_5)_2 \quad (IV)$$
$$CHJ_3 + 3\,NaSO_2 . OC_6H_5 = 3\,NaJ + CH(SO_2 . OC_6H_5)_3 \quad (V)$$

sich verwirklichen lasse. Der thatsächlich stattfindende Reactionsverlauf ist indessen ein ganz anderer. Man erhält statt esterartiger Körper einen schwefelhaltigen, gut krystallisirenden Farbstoff in ganz befriedigender Ausbeute. Das in verschiedener Beziehung interessante Verhalten desselben, welches auf eine eigenthümliche Constitution schliessen lässt, sowie den Mechanismus seiner Bildung haben wir genauer untersucht.

---

[1]) Der Benzylphenyläther schmolz bei 38°, kochte bei 286° uncorr. und zerlegte sich mit Salzsäure in Benzylchlorid und Phenol. Eine Analyse ergab 84.6 pCt. Kohlenstoff und 6.54 pCt. Wasserstoff statt 84.78 pCt. Kohlenstoff und 6.53 pCt. Wasserstoff.

[2]) Schmolz bei 78° und lieferte in der Natronschmelze Salicylsäure.

Jodoform und Natriumsulfonsäurephenylester liessen wir, gemäss Gleichung V, im Verhältniss von drei auf eine Molekel, zwei Stunden, innig gemischt, bei 180° auf einander einwirken, nachdem wir gefunden, dass wenn mehr als 1 Molekül Jodoform auf 3 Moleküle Ester verwendet wurde, oder wir höher als 200° erhitzten, ein jodhaltiger, dunkler, amorpher, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper entstand.

Bei Oeffnung des Einschlussrohres entweicht unter mässigem Druck befindliches Schwefeldioxyd und es bleibt eine cantharidinglänzende Masse von butterartiger Beschaffenheit. Durch Verreiben derselben mit Natriumbisulfitlösung entfernt man freies Jod, giesst letztere ab und behandelt das Zurückbleibende, von unverändertem Aussehen, ohne Weiteres mit Wasserdampf. Zunächst gehen Oeltröpfchen in geringer Menge über, die sich durch Geruch, Jodgehalt und Siedepunkt als Methyljodid erwiesen, später wird das in der Vorlage sich Aufsammelnde allmählich fest und es gelingt durch Umkrystallisation aus warmem Ligroïn den Schmelzpunkt desselben auf 62° bleibend zu bringen. Der Vergleich mit einem von Herrn Kopp dargestelltem Präparat lehrte, dass hier Methylsulfonsäurephenylester vorlag, der in der bereits angekündigten Abhandlung eingehend beschrieben werden soll.

Bei fortgesetztem Uebertreiben mit Wasserdampf destillirt schliesslich nur noch reines Wasser und es hinterblieb im Kolben eine dunkelgefärbte, zähflüssige Masse, die bei dem Erkalten fest und sehr spröde wird. Man pulverisirt nach Entfernung des adhärirenden Wassers und Trocknen bei 100° und zieht mit viel kochendem Benzol längere Zeit unter Rückflusskühlung aus. Der allergrösste Theil der gepulverten Substanz löst sich nicht, in das Benzol geht, in geringer Menge, eine braun gefärbte, zähflüssige Schmiere, welche nach Abdestillation des Kohlenwasserstoffs zurückbleibt und an Ligroïn noch etwas Methylsulfonsäurephenylester abgiebt.

Die ausgezogene, gepulverte Substanz wird, nach Auswaschen mit wenig kaltem Benzol in gerade zureichender Menge kochenden Alkohols gelöst und soviel Wasser zugesetzt, dass in der Siedewärme noch eben eine leichte Trübung entsteht. Bei langsamer Abkühlung und nachfolgendem Stehenlassen in einer Kältemischung scheiden sich reichlich kleine, unter dem Mikroskop als Blättchen erscheinende Krystalle ab, welche geruchlos, von roth bis schwarzbrauner Färbung, letztere bei dem Zerreiben in Rothbraun umändern.

Dieses Grundes wegen und da die Constitution des Körpers, soweit sie in dieser Abhandlung aufgeklärt wird, zu schleppenden Benennungen führt, haben wir es vorgezogen, die neue Verbindung kurzweg als Rubbadin (von ruber roth und badius kastanienbraun) von nun an zu bezeichnen.

Rubbadin ist schwefelhaltig, sintert bei etwa 145° C. und beginnt bei 160° sich aufzublähen und anscheinend zu zersetzen. Nach verschiedenen Umkrystallisationen aus Alkohol, bei denen das Ausfallende gleiche äussere Beschaffenheit beibehielt[1]), trockneten wir bei 110° bis zu bleibendem Gewicht und analysirten. — Verbrennung und Schwefelbestimmung sub I entstammen dem Material einer, sub II erneuter Darstellung. Es führen I und II mit Hülfe sofort zu erwähnender Moleculargewichtsbestimmung eindeutig zur Formel $C_{44}H_{32}S_4O_8$.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{44}H_{32}S_4O_8$
C	65.38	65.01	64.70 pCt.
H	4.16	4.11	3.92 »
S	15.94	16.13	15.69 »
O	—	—	15.59 »
			100.00 pCt.

Das Moleculargewicht wurde nach E. Raoult mit dem von ihm angegebenen Apparat zur Ermittlung der Siedepunktserhöhung bestimmt. Als Lösungsmittel diente reiner Alkohol dessen Constante = 11.5.

Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Ber. für $C_{44}H_{32}S_4O_8$
0.5	0.07	821	
1.93	0.027	822	816
2.51	0.034	849	

Rubbadin löst sich schon in der Kälte reichlich in Alkohol, Essigäther und Phenol, weniger in heissem Eisessig und siedendem Nitrobenzol. Wasser, Aether, Ligroïn, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol nehmen es nicht auf. Durch Schütteln bis nichts mehr gelöst (I), und vermittelst Abkühlung einer warmgesättigten Lösung (II) fanden wir:

I. 100 ccm absoluter Alkohol lösen bei 20° 34.275 g = 42.84 pCt. reinstes Rubbadin.

II. 100 ccm absoluter Alkohol lösen bei 20° 34.218 g = 42.77 pCt. reinstes Rubbadin.

Letzteres zeigt ferner die Eigenschaft sich leicht in verdünnter Natronlauge und Ammoniak, schwerer in den concentrirteren Reagentien mit intensiv bordeauxrother Farbe aufzulösen. Aus solchen Solutionen wird es durch Säurezusatz, aus ammoniakalischer Verbindung schon durch Hinzufügen von Wasser unverändert wieder ab-

[1]) Nebst dem angegebenen Sinterungspunkt und Zersetzungstemperatur. (Stets in genau gleichen Capillaren gemessen.)

geschieden. Für das Vermögen des Rubbadins, sich salzartig mit Alkalien zu vereinigen, sprechen Fällungen, welche entstehen, wenn der neue Körper in eben zureichender Alkalimenge aufgenommen (eventuell nach genügender Abstumpfung durch Salpetersäure) und alsdann Bleiacetat, Silbernitrat oder Kupfersulfat in Solution zugefügt wird. Bleisalz liefert einen violet gefärbten, fein krystallinischen, Silbersalz einen ähnlichen, rothbraunen Niederschlag. Ersetzt man Silber durch Kupfer, so wird die Farbe des Präcipitats dunkler. Die genannten Ausscheidungen liessen sich nicht umkrystallisiren.

Rubbadin besitzt im geringen Grade die Eigenschaften eines Farbstoffs. In alkoholischer und verdünnt ammoniakalischer Lösung geht es direct auf Wolle, Seide und Baumwolle, bezw. der zwei ersteren mit schwach bordeauxrother, der letzteren mit eigenthümlich gelblich-hellviolettem Ton. Will man mit Rubbadin in fix alkalischem Bade auffärben, so muss man geheizte Stoffe verwenden, da nur das Rubbadin selbst und seine durch das Wasser zerlegbaren Salze die Faser tingiren.

Alkoholische 0.1 pCt. Rubbadinlösung liefert in 1 cm dicker Schicht ein einseitiges Absorptionsspectrum, in welchem Blau und ein Theil des Grünen vollständig fehlt. Bei stärkerer Concentration verschwindet auch das Gelb und es bleibt nur noch Roth und etwas Grün übrig.

Um eine gute Ausbeute an Rubbadin zu erhalten, muss man die Einschlussröhren bis zu $^2/_3$ ihres Inhalts anfüllen. Da bei bestimmter bleibender Temperatur der Druck des durch Dissociation abgespaltenen, gasförmigen Bestandtheils der sich wieder zu vereinigen vermag, constant und unabhängig von der zersetzten Menge[1]) so folgt, dass, bei Anwendung grösserer Gewichte des sich spaltenden Natriumsulfonsäurephenylesters, wenn nur der Wärmegrad der Dissociation unverändert, doch nicht mehr zersetzt wird, d. h. eine grössere Ausbeute die Folge sein muss. Aus 27 g Jodoform und 36 g des Natriumsalzes erhält man ca. 18 g Rubbadin.

Behufs eingehender Untersuchung der bei Bildung des letzteren entstehenden Nebenproducte wurde der Röhreninhalt, wie nachstehend angegeben, behandelt. Bei Anwendung von 9 g des Natriumsalzes und 6.5 g Jodoform gefunden:

ca. 300 ccm = 0.66 g Schwefeldioxyd (u. Zimmer-Temp. u. Dr.). Durch Auffangen über Quecksilber und Absorption mittels Alkali. Enthält vielleicht etwas Kohlendioxyd.

ca. 70 ccm = 0.067 g. Kohlenoxyd. Nach Wegnahme des schwefligsauren Gases, mit Palladiumchlorür festgestellt, in salzsaurer Kupferchlorürlösung aufgenommen.

[1]) Ostwald, Lehrbuch II (1887) 670—683.

Sehr geringe Mengen Wasser: In Tröpfchen an der Spitze des Einflussrohrs, stark sauer reagirend.

ca. 2.5 g freies Jod: Durch Ausziehen des Rohrinhalts mit Aether und Verdunsten. (Enthielt geringe Mengen Methylsulfonsäurephenylester.)

ca. 1.4 g Natriumsulfat (Na_2SO_4)
ca. 4 g Jodnatrium } Die von Jod befreite Masse mit kleinen Mengen heissen Wassers nachfolgend ausgekocht. Die ersten Theile des Auszugs beim Ansäuern und Kochen keine merklichen Mengen Schwefeldioxyd mehr gebend. Hierauf der ganze Extract zur Trockne gebracht, schwach geglüht, filtrirt und die beiden überwiegenden Hauptbestandtheile Jodnatrium und Natriumsulfat in üblicher Weise genähert bestimmt.

ca. 4 g Rubbadin: Durch Umkrystallisation des Ausgekochten aus Alkohol, wie beschrieben.

0.3 g Kohle oder überwiegend kohlehaltige Substanz als Rückstand bei der Umkrystallisation des Rubbadins.

Sehr geringe Mengen Methylsulfonsäurephenylester und Methyljodid, in besonderer Darstellung (dieselben Gewichte an Ausgangsmaterial wie angegeben) nach geschildertem Verfahren. Aus diesen Ergebnissen lässt sich nun folgende Gesammtumsetzungsgleichung construiren

$$6\,CHJ_3 + 18\,NaSO_2 . OC_6H_5 = 2\,C_{41}H_{32}S_4O_8 + 2\,CH_3 . SO_2 . OC_6H_5 + 4\,SO_2 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,NaHSO_4 + 12\,NaJ + J_6 + 7\,H_2O + CO + 11\,C \quad (VI)$$

Dieselbe erfordert bei Anwendung von 9 g Estersalz und 6.5 g Jodoform: 0.7 g Schwefeldioxyd, 0.08 g Kohlenoxyd, 0.35 g Wasser, 2.1 g freies Jod, 1.4 g neutrales und saures Natriumsulfat, 5.1 g Jodnatrium, 4.5 g Rubbadin, 0.36 g Kohle, 0.39 g Methylsulfonsäurephenylester. — Diese Zahlen stimmen genügend mit den gegebenen Versuchsdaten überein. Man findet weniger Methylsulfonsäurephenylester als sich aus VI berechnet. Offenbar zerlegt sich der einmal gebildete Ester, bei Gegenwart von Jod, sehr langsam unter Bildung von Methyljodid und benzollöslicher Schmiere wie sie bei Rubbadindarstellung auftritt. Dieses Jodid verdankt einer secundären Reaction seinen Ursprung.

Der Methylsulfonsäurephenylester selbst entsteht jedenfalls nach Gleichung I, S. 1875. Das hierzu nothwendige Methyljodid muss offenbar durch Reduction des Jodoforms mittels Jodwasserstoff beschafft worden sein. Wie entsteht letzterer? Nach vorläufigen Versuchen wirkt freies Jod auf trocknes, in wasserfreiem Schwefel-

kohlenstoff suspendirtes Natrium des Sulfonsäureesters unter Zerlegung desselben und Entstehung von Jodphenol ein.

1. $Na.SO_2.OC_6H_5 + 2J = NaJ = SO_2 + C_6H_4J.OH.$

Das freie Jod aber kann man sich in folgender Weise aus Jodoform und Natriumsulfonsäureester entstanden denken:

2. $2\,CHJ_3 + NaSO_2.OC_6H_5$
$= J_2CH.C_6H_4O.CHJ_2 + NaJ + HJ + SO_2$

3. $J_2CH.C_6H_4O.CHJ_2 = CH{-}C_6H_4O + 2\,J_2$
$\quad\quad\quad

setzt. Abkühlung und Einstellen in eine Kältemischung. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens resultirt ein graugelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, welches sich bei 130° im Kohlendioxydstrom (um bei schwefelhaltigen Körpern leicht eintretende Oxydationen zu vermeiden) unzersetzt trocknen liess. Die unter (I) folgende Verbrennung und Schwefelbestimmung ist von gleichem Material, letztere (II) von erneut dargestelltem.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{44}H_{30}S_4O_6(C_2H_3O)_2$
C	63.81	—	64.00 pCt.
H	3.98	—	4.00 »
S	14.17	13.92	14.22 »
O	—	—	17.78 »
			100.00 pCt.

Eine Bestimmung der Acetylgruppen, durch Verseifung und Uebertreiben der gebildeten Essigsäure mit Wasserdampf ergab:

	Gefunden	Berechnet für die Diacetylverbindung
Essigsäure	12.90	13.33 pCt.

Diacetylrubbadin sintert bei 155° C und zersetzt sich bei höherem Erhitzen ohne zu schmelzen. In Chloroform leicht schon in der Kälte, erst in der Wärme aber in Aceton (reichlich), Eisessig (ziemlich) löslich. Von Essigäther, Alkohol, Benzol und Toluol, auch wenn kochend, nur sehr schwer, von Schwefelkohlenstoff, Aether, Ligroïn auch dann nicht aufgenommen.

Spaltung des diacetylirten Rubbadins.

Dieselbe erfolgt durch längeres Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler. Ein Theil der Diacetylverbindung löst sich im Sprit, während der andere Theil als braunrothes Pulver zurückbleibt, welches erneute Weingeistmengen nicht mehr aufnehmen. Die in den Alkohol übergegangene, daraus durch Wasser mit blassrother Farbe (ähnl. dem *p*-Phenylendiamin) fällbare, sowie die in Sprit unlösliche Substanz lassen sich beide aus Chloroform unter Zusatz von Ligroïn (wie bei dem Diacetylrubbadin beschr.) umkrystallisiren. Aussehen unverändert. Wir betrachten die Spaltung des Diacetylrubbadins vorläufig als im Sinne folgender Gleichung vor sich gehend:

$$C_{44}H_{30}S_4O_6(C_2H_3O)_2 + 2\,C_2H_5OH = C_{24}H_{16}S_2O_6\,(C_2H_3O)_2 + C_{20}H_{16}O_2S_2(C_2H_3O)_2.$$

Damit stimmen die gefundenen Analysenzahlen nicht sonderlich. Da aber die Spaltungsproducte keinen Schmelzpunkt zeigen und die Darstellung grösserer Mengen mühsam, so war die Anzahl der Um-

krystallisationen zur Erzielung völliger Reinigung sowohl schwer festzustellen, als auch beschränkt. Verbrennung und Schwefelbestimmung beider Körper ist mit Material verschiedener Darstellung wiederholt und stimmen die Zahlen untereinander gut überein.

	Gefunden I.	II.	Ber. auf $C_{28}H_{28}S_2O_8$ (in Alkohol lösl., bei 110° sinternd, über 200° sich zersetzend, in schw. erwärmter Natronlauge löslich.
C	59.78	59.78	60.65 pCt.
H	4.03	4.05	4.69 »
S	10.81	11.26	11.55 »
O	—	—	23.11 »
			100.00 pCt.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{24}H_{22}S_2O_4$ (in Alkohol unlösl., über 200° sich allmählich zersetzend) erst beim Kochen in Natronlauge löslich
C	65.79	65.64	65.73	65.74 pCt.
H	4.04	4.09	4.08	5.02 »
S	14.29	—	—	14.62 »
O	—	—	—	14.62 »
				100.00 pCt.

Hexabromderivat des diacetylirten Rubbadins,

$C_{44}H_{24}Br_6S_4O_8(C_2H_3O)_2 = 1374.$

Ein Gramm Diacetylrubbadin wird in Chloroform gelöst und unter beständiger Eiswasserkühlung Brom (6 Moleküle auf 1 Mol. des Farbstoffs) langsam zufliessen gelassen. Nach Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung hat sich das neue Bromderivat als rothbraune Masse abgeschieden. Aus Essigäther unter Zusatz von Ligroïn (in beschr. Art) als fein krystallinisches, rothbraunes Pulver erhaltbar. Schmilzt nicht, zersetzt sich aber über 300°. Analysen sub I, II, III mit Material dreier verschiedener Darstellungen dreimal umkrystallisirt und bei 130° im Kohlendioxydstrom getrocknet.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{48}H_{30}Br_6S_4O_{10}$
C	42.45	—	—	41.92 pCt.
H	2.29	—	—	2.18 »
Br	34.94	34.87	35.36	34.94 »
S	9.18	9.23	8.77	9.32 »
O	—	—	—	11.64 »
				100.00 pCt.

In Aether, Chloroform, Ligroïn, Benzol und Toluol unlöslich, ebenso in Alkohol und Eisessig in der Kälte, in der Wärme aber äusserst wenig. Nur Essigäther nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich auf.

In die verdünnte Natronlauge geht der gebromte Körper bei Erwärmung sehr leicht mit rothvioletter, desgleichen in schwache Sodalösung mit ähnlicher Farbe, nur spurweise aber in concentrirtes Ammoniak.

Engl. Schwefelsäure wirkt verkohlend, concentrirte Salzsäure selbst beim Kochen nicht ein.

Bei versuchter Bromirung des Diacetylrubbadins unter beschriebenen Vorsichtsmaassregeln mit mehr als 6 Molekülen Brom auf 1 Molekül trat Verschmierung ein.

Dimethylrubbadin, $C_{44}H_{30}S_4O_8(CH_3)_2 = 844$.

In wenig überschüssiger, alkoholischer Kalilauge gelöster Farbstoff wurde, mit etwas mehr als der nach obiger Formel zu berechnenden Menge Methyljodid, zwei Stunden am Rückflusskühler auf Wasserbadwärme erhitzt. Die Anfangs bordeauxrothe Lösungsfarbe geht dabei in Hochroth über und scheidet sich nach dem Erkalten die Methylverbindung als dunkelrothbraunes Pulver aus. Dies ändert sich nicht nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Chloroform unter Ligroïnzusatz, wie beschrieben. Der so erhaltene Körper sintert bei 147° und zersetzt sich über 210° allmählich. Trocknung bei 130° wie bisher.

	Gefunden	Ber. für $C_{44}H_{30}S_4O_8(CH_3)_2$
C	65.70	65.40 pCt.
H	4.52	4.28 »
S	15.15	15.16 »
O	—	15.16 »
		100.00.

In Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff unlöslich. Nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme, wenn auch sehr schwer aufnehmbar, in Alkohol, Amylalkohol-Eisessig. Geht dagegen schon bei Zimmertemperatur, leicht in Chloroform, weniger gut in Essigäther und noch weniger in Aceton. Verdünnte und concentrirte Natronlauge wirken selbst beim Kochen nicht darauf ein. Concentrirte Schwefelsäure löst schon in der Kälte, durch Verdünnen mit Wasser fällt aber die Substanz unverändert wieder aus.

Reductionsverbindung des Rubbadins, $C_{44}H_{34}S_3O_8 = 786$.

Schüttelt man in concentrirter Natronlauge gelöstes Rubbadin mit Zinkstaub, so schlägt alsbald die rothe Lösungsfarbe in Gelbbraun

um, worauf man mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und mit Salzsäure aus dem Filtrat die neue Substanz in blassrothen Flocken fällt. Mit Wasser gewaschen und exsiccatortrocken werden sie aus Essigäther mit gerade nothwendigem Ligroïnzusatz und starker Abkühlung bei der Abscheidung (sonst wie beschrieben), umkrystallisirt. So gereinigt fängt der Körper an bei 101—103° sich aufzublähen und bei weiterem Erhitzen zu zersetzen.

In verdünnter und concentrirter Natronlauge leicht mit brauner Farbe löslich, etwas schwerer in concentrirtem Ammoniak, nur spurweise in verdünntem. Ferner schon in der Kälte leicht von Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aceton aufgenommen, schwerer von Amylalkohol. In diesen geht die Substanz leicht in der Wärme, schwer dagegen in Aether unter gleichen Umständen, und gar nicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Toluol. Concentrirte Schwefelsäure löst langsam unter Schwefeldioxydentwicklung beim Erwärmen.

Eine Verbindung von all den eben beschriebenen Eigenschaften, nur bei 108—110° sich aufblähend, erhält man durch Reduction von Rubbadin mit Zinkstaub in Eisessiglösung. Nachdem die rothbraune Lösungsfarbe in Gelbbraun umgeschlagen, wird filtrirt und im Filtrat mit Wasser ausgefällt. Das Ausgeschiedene, wie vorhin beschrieben, aus Essigäther unter Ligroïnzusatz umkrystallisirt.

Die folgenden Analysen sub (I) und (II) sind mit Präparaten aus alkalischer Lösung, die letzte Analyse sub (III) mit einem solchen, das aus essigsaurer Solution hergestellt wurde, ausgeführt. Vorher Trocknung im Vacuumexsiccator bei gelinder Wärme.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	Ber. für $C_{14}H_{34}S_3O_6$
C	67.34	67.14	67.51	66.17 pCt.
H	4.66	5.19	4.36	4.33 »
S	12.01	12.16	11.93	12.21 »
O	—	—	—	16.29 »
				100.00.

Aus den Analysenzahlen ergiebt sich, dass alle drei verwandten Präparate dieselbe Zusammensetzung besitzen, gleichgültig ob Rubbadin in Natronlauge oder Eisessig bei der Reduction gelöst war. Nur ist aus der Farbstoffmolekel bei der Hydrirung ein Atom Schwefel herausgenommen, welches daher wohl nicht so fest wie die drei andern im Atomgerüst sitzt. Für jenes Schwefelatom werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen. Eine Spaltung der Molekel findet bei der Reduction nicht statt, da eine specielle Bestimmung durch Siedepunktserhöhung das Moleculargewicht, wie in der Ueber-

schrift dieses Abschnitts angegeben, finden liess. Als Lösungsmittel diente absoluter Alkohol.

		Gefunden	Ber. für $C_{44}H_{34}S_3O_8$
1.28	0.019	775	
1.67	0.024	800	786
2.53	0.037	786	

Hexanitroderivat des Rubbadins,

$C_{44}H_{26}(NO_2)_6S_3O_8 = 1054.$

Durch Eintragen von Harnstoff vollständig von Stickoxyden befreite, concentrirte Salpetersäure ist vorsichtig in kleinen Portionen zu mit Eis gekühlter, sehr verdünnter Rubbadineisessiglösung zu geben. Bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaassregeln wird die Reaction leicht so heftig, dass unter massenhafter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs das reagirende Gemisch aus dem Gefäss herausspritzt.

Aus der klaren, hochroth gefärbten Lösung fällt Eiswasser den Nitrokörper in rothen Flocken. Dieselben sind auszuwaschen mit Wasser, bei 100° zu trocknen und aus Essigäther, unter Ligroïnzusatz, umzukrystallisiren. Analyse sub (II) mit Material erneuter Darstellung. Vorher Erhitzung auf 130° im Kohlendioxydstrom.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{44}H_{26}S_3N_6O_{20}$
C	50.16	—	50.09 pCt.
H	2.90	—	2.47 »
S	8.37	8.61	9.11 »
N	—	8.13	7.97 »
O	—	—	30.36 »
			100.00.

Die gefundenen Zahlen ergeben den Austritt eines Schwefelatoms aus dem Atomcomplex des Rubbadins bei der Nitrirung (dasselbe Resultat wie bei der Reduction des Farbstoffs mit nasc. Wasserstoff). Der ausgetretene Schwefel konnte im Filtrat des Nitrokörpers doch wohl nur als Schwefelsäure vorhanden sein. Eine quantitative Bestimmung derselben (bei Nitrirung von 5 g Farbstoff, nach vollständiger Ausfällung und Auswaschung) im Filtrat ergab auf 100 Th. Rubbadin angewandt, 3.93 pCt. Schwefel als Schwefelsäure. Berechnet 3.92 pCt. Schwefel, wenn ein Molekül Rubbadin 1 Atom Schwefel abgiebt.

Das Hexanitroderivat stellt ein lebhaft rothes, fein krystallinisches Pulver dar. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Ligroïn, Benzol, Toluol unlöslich. Von Eisessig und Alkohol in der Wärme

mässig, in der Kälte schwer aufgenommen, leicht von Essigäther und Aceton bei Zimmertemperatur. Schmilzt nicht, fängt bei 203° an sich zu zersetzen. In verdünnte und concentrirte Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung leicht mit gelb-rother Farbe gehend. Genau neutralisirte Lösungen des Nitrokörpers in verdünnter Natronlauge geben mit Silber, Kupfer und Bleisalzen rothe, schmutzigbraune und rothgelbe, amorphe, nicht umkrystallisirbare Niederschläge.

Das Hexanitroderivat färbt in Essigäther oder Ammoniak aufgenommen Seide und Wolle gelb, auch Baumwolle. In concentrirter Schwefelsäure leicht löslich, durch Wasser wieder ausfällbar.

Tetranitro-diamidoderivat des Rubbadins,

$$C_{44}H_{28}(NO_2)_4(NH_2)_2S_2O_8 = 964.$$

Die Reduction der vorstehend beschriebenen Nitroverbindung haben wir nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Jedesmal entstand ein, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Phenol, unlöslicher schwarzer Körper.

1. Reduction der verdünnten alkoholischen (96 pCt.) Lösung des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure. Dunkelfärbung und Ausfallen des Amidokörpers. Letzteres geschieht ganz gleich bei der 2. Behandlung des Nitroderivats in verdünnter Eisessiglösung mit Zink. Nur theilweise Abscheidung der amidirten Substanz findet 3. bei zweistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Solution des Nitrokörpers und 4. bei Behandlung des letzteren in Weingeist mit 3 pCt. Natriumamalgam [1]) statt. Hier wie in 5. der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge (S. 1884) muss die dunkle Lösung mit Essigsäure angesäuert werden behufs Ausfällung der Amidoverbindung.

Die Nitroamidoverbindung, nach irgend einer der Angaben erhalten, ist in Phenol zu lösen und nach Aetherzusatz der allmählichen Auskrystallisation zu überlassen. Bei Verwendung eines reinen Nitrokörpers erhält man alsdann ein schwarzes, glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch erscheint, unterhalb 290° nicht schmilzt, bei höherem Erhitzen sich zersetzt. Langsam von verdünnter, rascher von concentrirter Natronlauge wie Ammoniaklösung mit schwarzer Farbe aufgenommen. Weder verdünnte Salz- und Schwefelsäure, noch selbst concentrirte Salzsäure lösen, selbst beim Kochen. Salze damit nicht erhältlich. Der Körper geht in kalte concentrirte Schwefelsäure mit schmutzigbrauner Farbe und fällt auf Wasserzusatz unverändert wieder aus.

Alle diese Eigenschaften deuten auf eine Nitroamidoverbindung, was auch die folgenden Analysen bestätigen. Diejenige sub (I) mit

[1]) Nach Entfernung des zuerst sich Niederschlagenden gewinnt man auf Wasserzusatz hin den Rest.

Präparat aus Zinn und Salzsäure, die sub (II) mit solchem aus Eisessig und Zinkstaub. Trocknung bei 130° wie bisher:

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{44}H_{32}S_2N_6O_{16}$
C	55.08	—	54.77 pCt.
H	4.26	—	3.32 »
S	—	6.19	6.64 »
N	—	9.15	8.72 »
O	—	—	26.55 »
			100.00.

Die gefundenen Zahlen lassen erkennen, dass eine Nitroamidoverbindung thatsächlich vorliegt, welche neben vier Nitrogruppen, zwei Amidogruppen und wiederum ein Schwefelatom weniger als das Hexanitroderivat, zwei weniger als Rubbadin enthält. Dafür sind 2 Wasserstoff-Atome eingetreten (ob vier lässt sich nicht entscheiden.)

Diacetyl-tetranitro-diamidoderivat des Rubbadins,

$C_{44}H_{26}(C_2H_3O)_2(NO_2)_4(NH_2)_2S_2O_8 = 1048.$

Der Nitroamidokörper wird mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei er sich allmählich löst. Durch starken Wasserzusatz und weiteres Erwärmen fällt alsdann die Acetylverbindung als dunkles Pulver aus. Aus Eisessig umkrystallisirt und bei 130° im Kohlendioxydstrom getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{48}H_{36}S_2N_6O_{18}$
C	55.19	54.96 pCt.
H	3.38	3.44 »
S	—	6.10 »
N	—	8.02 »
O	—	27.48 »
		100.00.

Eine directe Bestimmung der Acetylgruppen ergab:

	Gefunden	Ber. für die Diacetylverbdg.
Essigsäure	11.12	11.45 pCt.

Schwarzbraunes, bei starker Vergrösserung krystallinisch erscheinendes Pulver, welches über 245° sich zu zersetzen beginnt. Unlöslich in Aethyl-, Amylalkohol, Aether, Ligroïn, Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Von siedendem Essigäther sehr schwer, ebenso von kaltem Eisessig, reichlich von kochendem aufgenommen. In concentrirte Schwefelsäure unverändert bei Zimmertemperatur gehend, in kalte, starke

Natronlauge leicht, etwas schwerer in verdünnte. Der Nachweis von Essigsäure in der entstandenen Lösung deutet auf die Abspaltung von Acetylgruppen bei Berührung mit Alkalien.

Verhalten des Rubbadins.

1. Gegen concentrirte Schwefelsäure in der Kälte. 2. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. 3. Gegen verdünnte Salpetersäure bei 200°. 4. Bei der Destillation mit Zinkstaub.

Bei Einwirkung der genannten Agentien treten glatte Umsetzungen oder Spaltungen des Farbstoffs nicht ein. Deshalb nur kurze Mittheilung des Beobachteten.

1. *Bringt man* Rubbadin zu concentrirter, kalter Schwefelsäure, so wird ein Theil des Farbstoffs unter Schwefeldioxydentwicklung zerstört. Fällt man das Unveränderte durch Wasserzusatz und neutralisirt das Filtrat mit kohlensaurem Baryum, so erhält man neben Sulfat ein zur Untersuchung wenig einladendes, schmieriges, zerfliessliches Baryumsalz.

2. Verdünnte Salpetersäure bei 200° im Einschlussrohr auf Rubbadin wirkend, zerstört dasselbe unter Bildung von Pikrinsäure und reichlicher Mengen Schwefelsäure. Weiteres nicht isolirbar.

3. Bei Zimmertemperatur greift Kaliumpermanganat, einer alkalischen Rubbadinlösung zugesetzt, den Farbstoff, selbst bei mehrtägigem Luftdurchleiten kaum an. Erst bei dem Kochen tritt Entfärbung ein, wobei der grösste Theil des Rubbadins in wasserlösliche Verbindungen überzugehen scheint. Nur ein kleiner Theil scheidet sich mit dem Mangandioxyd ab und bleibt nach Behandlung mit Bisulfit zurück, ein ebenso kleiner fällt beim Ansäuern des Filtrats vom Mangandioxyd.

4. Destillirt man den Farbstoff, mit Zinkstaub gemischt aus einem Fractionskölbchen, so gehen, unter fortwährendem Steigen des Thermometers gelbgefärbte, aus unreinem Phenol bestehende Oeltröpfchen über.

Spaltung des Rubbadins durch concentrirte Jodwasserstoffsäure.

Erhitzt man Rubbadin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor zwei Stunden im Rohr auf 180°, so entweicht bei Oeffnung heftig Schwefelwasserstoff und man hat eine gelbgefärbte Flüssigkeit. Nach Abfiltration vom Phosphor und auf Wasserzusatz entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der bei 100° zu einer blasseroth gefärbten spröden Masse sintert. Nur in Alkalien löslich. Mehrmals darin aufgenommen und wieder ausgefällt, ergab die qualitative Prüfung Gehalt an Phosphor und Schwefel. Von einer Analyse wurde, der Nichtumkrystallisirbarkeit halber, ab-

gesehen. Der sehr hoch schmelzende Körper ist wahrscheinlich der Phosphorig- oder Phosphorsäureester eines complicirt zusammengesetzten Oxymercaptans.

Spaltung des Rubbadins durch verdünnte Salzsäure bei 200°.

Bildung des Körpers $C_{32}H_{20}S_2O_8 = 596$ unter glatter Abtrennung von 2 Mol. Phenol und 2 Mol. Schwefelwasserstoff.

Rubbadin 4.5 g und 20 ccm verdünnte Salzsäure erhitzten wir 3 Stunden im Rohr auf 200°. Bei Oeffnung geringer Druck und Schwefelwasserstoffentweichung. Inhalt gelbliche Flüssigkeit mit festem, cantharidenglänzenden Körper. Nach Abfiltration von letzterem und gutem Auswaschen mit Wasser, konnte im Filtrat fast 1 g Phenol durch Bromwasser gefällt werden. Durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol am Rückflusskühler löst sich die feste Substanz bis auf einen geringen Rest, worauf sie nach Abscheidung vermittelst Wasserzusatz noch dreimal aus reinem Weingeist umzukrystallisiren ist. Trocknung bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{42}H_{20}S_2O_8$
C	64.51	64.82	64.43 pCt.
H	4.07	4.12	3.36 »
S	10.74	—	10.73 »
O	—	—	21.48 »
			100.00 pCt.

Analysen sub (I) und (II) von verschiedenem Material.

Moleculargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung in alkoholischer Lösung ergab:

		Moleculargewicht	
Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{20}S_2O_8$
1.55	0.030	594	596
2.67	0.049	627	

Rothbraunes, krystallinisches Pulver, unter 300° nicht schmelzend, höher erhitzt, sich dunkel färbend unter Zersetzung. Wenn ganz rein in der Kälte reichlich in Alkohol, Essigäther und Aceton, sehr schwer in heissem Eisessig und Aether, nicht in kaltem Eisessig und überhaupt nicht löslich in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol. In kalte, verdünnte, wie concentrirte Natronlauge geht die Substanz leicht mit dunkelrother Farbe, wenig in kochende Sodalösung, fast gar nicht in Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löst unverändert bei Zimmertemperatur (Wiederabscheidung auf Wasserzusatz).

Gemäss der im Rohr gefundenen Menge abgespaltenen Phenols, der Verbrennungsresultate und auf Grund des Auftretens von Schwefelwasserstoff ist die Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Rubbadin in der Hauptsache durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_{44}H_{38}S_4O_6 + 2\,H_2O = 2\,H_2S + 2\,C_6H_5OH + C_{32}H_{20}S_2O_8 \quad \text{(VII)}$$

Dieselbe verlangt auf 4.5 g angewendeten Farbstoff die Abscheidung von 1.04 g Phenol. Oben wurde ca. 1 g gefunden.

Dimethylirtes Derivat des Salzsäurespaltungsproductes vom Rubbadin.

$C_{32}H_{18}S_2O_8 . (CH_3)_3 = 624.$

Etwa 1 g des Salzsäurespaltungsproductes in 30 ccm 10procentiger alkoholischer Kalilauge gelöst, mit einem mässigen Ueberschuss von Methyljodid über die berechnete Menge versetzt (wie sie die Ueberschriftsformel verlangt) zwei Stunden rückfliessend auf 100° erhitzt. Abscheidung der Methylverbindung in kleinen, rothbraunen, glänzenden Blättchen an der Kolbenwandung. Abzufiltriren und zweimal aus Chloroform unter Ligroïnzusatz umzukrystallisiren. Trocknung bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{24}S_2O_8$
C	65.07	65.38 pCt.
H	4.41	3.85 »
S	10.36	10.26 »
O	—	20.51 »
		100.00 pCt.

Blassrothes, krystallinisches Pulver, bei 200° sinternd, bei höherer Erhitzung sich zersetzend. In der Kälte reichlich löslich in Chloroform, Essigäther, Benzol, wenig in Aceton, spurweise in Toluol. Nur sehr wenig von Toluol, Eisessig und Amylalkohol in der Hitze aufgenommen, gar nicht von Natronlauge, Alkohol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Die Substanz geht in concentrirte Schwefelsäure bei Erwärmung und fällt auf Wasserzusatz unverändert wieder aus.

Diacetylirtes Derivat des Salzsäurespaltungsproductes vom Rubbadin

$C_{32}H_{18}S_2O_8(C_2H_3O)_2 = 680.$

Salzsäurespaltungsproduct mit nur wenig mehr als der der Ueberschriftsformel entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid versetzt und bis zur Lösung auf dem Wasserbad erhitzt. Ausfallen der Acetylverbindung auf Wasserzusatz und weiteres Erwärmen. Dieselbe wurde nach Abfiltrirung, Trocknen und zweimaliger Umkrystallisation

aus Chloroform als gelbbraunes, krystallinisches Pulver erhalten, welches bei 198° unter Dunkelfärbung zu sintern beginnt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Trocknung bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_{38}H_{24}S_2O_{10}$ [1]
C	63.68	63.53 pCt.
H	3.81	3.53 »
S	9.63	9.41 »
O	—	23.53 »
		100.00 pCt.

Unlöslich in Alkohol, Amylalkohol, Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff. In der Wärme sehr wenig von Aceton, Eisessig, Essigäther, Benzol, Toluol, reichlich dagegen von Chloroform aufgenommen. Verseifung der Acetylverbindung tritt durch kurzes Aufkochen mit concentrirter Natronlauge oder längeres bei verdünnter ein. In concentrirte Schwefelsäure geht die Substanz schon bei Zimmertemperatur, fällt aber auf Wasserzusatz nicht wieder aus

Tetrabrom-diacetylderivat des Salzsäurespaltungsproducts,

$C_{32}H_{14}Br_4S_2O_8(C_2H_3O)_2 = 996.$

Nach der, für die Spaltung des Rubbadins durch Salzsäure angegebenen Formel (VII) [S. 1891] treten dabei 2 Mol. Phenol aus und auf Grund der dargelegten Existenzfähigkeit eines Hexabromrubbadins (S. 1883) war es möglich, dass noch vier Bromatome nach der Losreissung zweier Benzolkerne in das Salzsäurespaltungsproduct eintreten konnten, da im Rubbadin selbst mindestens 6 Phenolreste anzunehmen, wie später noch genauer erörtert werden soll.

Wir versetzten die Chloroformlösung der Diacetylverbindung mit der berechneten Menge (4 Mol. Brom auf 1 Mol. Substanz) Brom unter Umschütteln. Nach einigen Tagen war die Bromwasserstoffentwicklung beendet. Die entstandene Bromverbindung fiel auf Zusatz von wenig Ligroïn und durch starke Abkühlung als blassrothes, krystallinisches Pulver aus. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Chloroform und Trocknen bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{20}Br_4S_2O_{10}$
C	—	43.37 pCt.
H	—	2.01 »
Br	31.76	32.13 »
S	6.39	6.42 »
O	—	16.07 »
		100.00 pCt.

[1] Ein Monacetyl würde 63.95 pCt. C, ein Triacetyl 63.15 pCt. C fordern.

Die neue Substanz zersetzt sich über 200° unter Aufblähen, ist so gut wie unlöslich in Aether, Ligroïn, Eisessig, Aethyl- und Amylalkohol, sehr schwer in der Wärme durch Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff aufnehmbar. Der Körper geht leicht in Natronlauge mit schön violetrother Farbe und schon in der Kälte reichlich in Chloroform, Essigäther und Aceton. Die Einführung von mehr als vier Bromatomen in die Molekel des diacetylirten Salzsäurespaltungsproductes gelang nicht.

Spaltung des Rubbadins durch schmelzendes Aetznatron
Bildung von Dioxydiphenylsulfoxyd = $C_{12}H_{10}SO_3$ = 234,

$$O = S{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH.\end{matrix}$$

Löst man Rubbadin in concentrirter, chemisch reiner Natronlauge und erhitzt, über freier Flamme, mässig im Silbertiegel, so tritt nach Wasserverdampfung und nach dem Zäh- und Dickflüssigwerden der Schmelze ein Umschlag derselben von roth in schmutzig gelbbraun ein. Die Reaction ist beendet, sobald, unter ständigem Umrühren, der Farbenwechsel in der ganzen Masse vor sich gegangen. Dabei sind die Tiegelwände allmählich mit einem dichten Schwefelsilberüberzug bedeckt worden (Schwefelaustritt aus der Substanz). Nach Aufnehmen der Schmelze in Wasser und Ansäuern [1]) erhält man entweder Abscheidung brauner Flocken, oder dunkler pechartiger Massen.

Zur Phenolentfernung kocht man diese längere Zeit mit Wasser aus, löst nach Abfiltration das Unaufgenommene in Aether und schüttelt diesen mit Bicarbonatlösung, welche sich dunkel färbt. Man trennt letztere vom Aether, säuert sie an und destillirt mit Wasserdämpfen. Es geht Salicylsäure in sehr mässigen Mengen über. Zuweilen erhielten wir ein constant bei 134° erweichendes, also den Schmelzpunkt der Brenzschleimsäure zeigendes Product, welches aber immer noch Violetfärbung mit Eisenchlorid gab.

Die vom Bicarbonat getrennte, ätherische Lösung giebt nach Verdunstung des Aethers ein bald erstarrendes, gelbbraunes, zähes Oel, leicht in Alkohol und Eisessig löslich. Auf Zusatz von wenig Wasser zur Solution in letzterem und starker Abkühlung fällt ein sandiges, graugelbes Pulver aus. Wiederholt in gleicher Art umkrystallisirt schmilzt es schliesslich bleibend bei 95.5° C. [2]) [nach dem Trocknen im Vacuum-Exsiccator]. Analysen sub I, II, III mit Material verschiedener Darstellung ausgeführt.

---

[1]) Lebhafte Kohlendioxydentwicklung.

[2]) Bei dem Schmelzen tritt Dunkelfärbung ein, dasselbe lässt sich trotzdem gut beobachten.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{12}H_{10}SO_3$
C	61.39	61.62	—	61.54 pCt.
H	4.66	4.42	—	4.27 »
S	14.04	14.10	14.10	13.67 »
O	—	—	—	20.52 »
				100.00 pCt.

Eine Molecular-Gewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in alkoholischer Lösung ergab:

Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Moleculargewicht Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}SO_3$
0.75 pCt.	0.035	246	234
1.72 »	0.090	220	

So gut wie unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, von heissem Chloroform nur schwer, leicht schon von kaltem Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aceton, Amylalkohol und Natronlauge aufgenommen, von letzterer mit braungelber Farbe. Ausbeute an reiner Substanz 40—45 pCt. des angewandten Gewichts an Rubbadin. Darauf fussend, dürfte wohl nachfolgende Umsetzungsgleichung die Spaltung des Farbstoffs durch schmelzendes Natron am besten ausdrücken:

$$C_{44}H_{30}S_4O_8Na_2 + 9NaOH = 2C_{12}H_8Na_2SO_3 + 2C_6H_4(ONa)(COONa) + C_6H_5ONa + 2NaHS + 4H_2O \qquad \text{(VIII)}$$

Demnach sollte sich eine erheblichere Menge Salicylsäure bilden als thatsächlich gefunden. Bei der hohen Tiegeltemperatur, kann aber ein Theil der entstehenden Säure in Kohlendioxyd und Phenol zerfallen sein. Darauf deutet die bereits erwähnte, reichliche Kohlendioxydentwicklung bei Ansäuerung der Schmelze. Dieselbe lieferte, wie berichtet, Phenol in zu erwartender Menge (nach VIII) und das entstandene Natriumsulfhydrat wird seinen Schwefel sofort an das Silber der Tiegelwandung abgegeben oder sich mit überschüssigem Natron umgesetzt haben.

Wir haben zunächst Derivate der bei 95.5° schmelzenden Substanz dargestellt und darauf dieselbe in ihrer Constitution als ein Dioxydiphenylsulfoxyd festzustellen gesucht. Daher die folgenden Ueberschriften.

Diacetyldioxydiphenylsulfoxyd.

$$C_{12}H_8SO_3(C_2H_3O)_2 = 318$$

$$O = S{<}\begin{matrix}C_6H_4O.COCH_3\\C_6H_4O.COCH_3.\end{matrix}$$

Dioxydiphenylsulfoxyd wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad bis zur Lösung erhitzt. Auf Wasserzusatz und vollständiges Erkaltenlassen hin fällt

das Acetylproduct aus und zeigt nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen im Vacuumexsiccator den Schmelzpunkt 108 bis 109°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig (event. unter Zufügung von Wasser) steigt die Erweichungstemperatur bleibend auf 110.5°. Exsiccatortrocken ergab sich:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}SO_5$
C	60.50	60.38 pCt.
H	4.44	4.40 »
S	—	10.06 »
O	—	25.16 »
		100.00 pCt.

Eine Bestimmung der Acetylgruppen ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8SO_3(C_2H_3O)_2$
Essigsäure	36.73	37.73 pCt.

Monacetylverbindung = 21.47 pCt. berechnet. Eine Molecular-Gewichtsbestimmung in Eisessiglösung durch Siedepunkterhöhung ergab (Constante = 25.3):

Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Mol.-Gewicht Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}SO_5$
0.69	0.05	349	318
1.72	0.16	272	

Krystallinisches Pulver von graugelber Farbe. Schon in der Kälte reichlich in Chloroform, Essigäther, Toluol, Benzol, erst in der Wärme, aber dann ziemlich leicht in Eisessig, Aethyl- und Amylalkohol, schwerer in Aether und überhaupt nicht in Schwefelkohlenstoff löslich. Die Substanz wird durch längeres Erhitzen mit verdünnter, kurzes Aufkochen mit concentrirter Natronlauge verseift.

Condensation des Dioxydiphenylsulfoxyd mit verdünnter Salzsäure bei 200°.

Polymeres Dioxydiphenylsulfoxyd = $(C_{12}H_{10}SO_3)_2$.

Dioxydiphenylsulfoxyd im Rohr mit verdünnter Salzsäure 2 Stunden auf 200° erhitzt. Bei der Oeffnung kein Druck, Inhalt bestehend aus einem dunkelbraunen, goldglänzenden Körper und darüber befindlicher, schwach gelb gefärbter Salzsäure. Abgiessen derselben, Pulverisiren der beim Erkalten allmählich spröde werdenden Substanz, zweimalige Umkrystallisation aus heissem Alkohol und Trocknen bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{10}SO_3)_x$
C	62.01	61.54 pC.
H	4.38	4.27 »
S	13.86	13.67 »
O	—	20.52 »
		100.00 pCt.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf Dioxydiphenylsulfoxyd, da aber das Verhalten der neuen Verbindung von dem des letzteren abweicht, und auf eine Polymerisation oder Condensation schliessen liess, so wurde eine Mol.-Gewichtsbestimmung vermittelst Siedepunktserhöhung in alkoholischer Lösung ausgeführt.

Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Mol.-Gewicht Gefunden	Mol.-Gewicht Ber. für $(C_{12}H_{10}SO_3)_2$
0.55	0.014	452	468
1.24	0.032	446	

Es haben sich demnach 2 Mol. Dioxydiphenylsulfoxyd vereinigt.

Pulver, aus rothbraunen, mikroskopischen Kryställchen bestehend, welche bei 188° an den Rändern zu schmelzen beginnen. Die vollständige Verflüssigung ist wegen der dunklen Farbe schwer zu beobachten. Versuche mit (für diesen Fall) bekannten Methoden misslangen. Unlöslich in Benzol, Toluol, Aether, Ligroïn, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mässig von heissem Eisessig, reichlich beim Erwärmen von Essigäther, Aethyl-Amylalkohol und Phenol aufgenommen. In Natronlauge, concentrirtes Ammoniak und Sodalösung leicht mit violetrother Farbe gehend.

Färbt in alkoholischer Lösung Wolle und Seide direct schwach bordeauxroth, jedoch mit einem mehr violetten Ton als Rubbadin, ähnlich gebeizte Wolle.

Ermittelung des durch Natronschmelze erhaltenen Rubbadin-Spaltungsproducts als Dioxydiphenylsulfoxyd.

Colby und Longhlin (diese Berichte XX, 195) geben an, dass Diphenylsulfoxyd durch Schmelzen mit Natrium in Diphenylsulfid übergehe. Ist dies richtig, so stand zu hoffen, dass analog Dioxydiphenylsulfoxyd in Dioxydiphenylsulfid, einen schon von Fr. Krafft (diese Berichte VII, 1165) dargestellten Körper übergehe, vielleicht nach der Gleichung

$$O = S{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_5OH\end{matrix} + Na_2 = Na_2O + S{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH.\end{matrix} \qquad (IX).$$

Schmilzt man nun Dioxydiphenylsulfoxyd im Röhrchen achtsam mit Natrium über freier Flamme, so entwickelt sich deutlich Geruch nach Geranien. Durch Ansäuern der vorsichtig in Wasser gelösten Schmelze erhält man einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der aus wenig heissem Eisessig, event. unter Wasserzusatz, umkrystallisirt werden kann. Es resultirt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, anfangs bei 138, schliesslich bei 140° sich constant verflüssigend.

Diese Substanz sollte nun, wenn Gleichung (IX) sich thatsächlich vollzogen hatte, identisch sein mit dem von Krafft durch Diazotirung

von Thioanilin bereiteten Dioxydiphenylsulfid. Jene Diazotirung führten wir nach der so bequemen Methode von Knövenagel (diese Berichte XXIII, 2995) mit Amylnitrit und dem salpetersauren Salz aus und wandelten dann in bekannter Weise die Diazoverbindung[1]) in das Dioxydiphenylsulfid um. Wir erhielten ein blassgelbes, sandiges Pulver (die Abscheidung glänzender Blättchen nach Krafft gelang nicht), das aus Eisessig umkrystallisirt, schliesslich bleibend bei 143° schmolz und unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erschien.[2])

Mit Ausnahme der Differenz im Schmelzpunkt, die auch von hartnäckig anhaftender Verunreinigung herrühren konnte, war das Verhalten des aus der Natriumschmelze wie aus der Diazotirung resultirenden Dioxydiphenylsulfids genau das gleiche.

Um aber klar zu sehen, haben wir das Krafft'sche Dioxydiphenylsulfid durch Oxydation in unser Dioxydiphenylsulfoxyd überzuführen gesucht. Dies gelang, aber erst nach Acetylirung des Krafft'schen Körpers, Lösen desselben in Eisessig und Zusatz des berechneten Gewichts Kaliumpermanganat. Es resultirte eine ganz blassgelbe Substanz, deren Menge bequem nur zu zweimaliger Umkrystallisation aus Eisessig hinreichte, worauf der Schmelzpunkt zu 108.5° bestimmt wurde. Der so erhaltene Körper musste nun das von uns (pag. 21) beschriebene Diacetyldioxydiphenylsulfoxyd vorstellen, dessen Verflüssigungstemperatur ebenfalls zunächst bei 108—109° lag und erst bei wiederholtem Umkrystallisiren, ebenfalls aus Eisessig, auf 110.5° stieg. Da ferner das Verhalten der beiden fraglichen Verbindungen, soweit wir es untersuchen konnten, das gleiche, so halten wir es für bewiesen, dass unser vermittelst Natronschmelze erhaltenes Spaltungsproduct des Rubbadins, die Constitution eines Dioxydiphenylsulfoxyds besitzt.

Zusammenstellung der Resultate.

Einwirkung von Benzylchlorid auf phenolschwefligsaures Natron, besser Natriumsulfonsäurephenylester, giebt Benzylphenyläther;

$$Na.SO_2.OC_6H_5 + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_5O.CH_2.C_6H_5 + NaCl + SO_2.$$

Phosgen giebt desgleichen Kohlensäurephenylester,

$$2(Na.SO_2.OC_6H_5) + COCl_2 = 2NaCl + 2SO_2 + CO(OC_6H_5)_2.$$

Jodoform und Natriumsulfonsäurephenylester zusammen auf 180° erhitzt, liefern einen als Rubbadin bezeichneten Körper $= C_{44}H_{32}S_4O_8$.

---

[1]) Schöne gelbe Nadeln, mit Aether zu waschen.

[2]) G. Tassinari (Atti d. R. Acc. d. Linc. Rndct. 1886, II, p. 639—643) oder diese Berichte XX, Ref. 210, will aus Phenol und Chlorschwefel ebenfalls ein bei 150° schmelzendes Dioxydiphenylsulfid und zwar in weissen Krystallblättchen erhalten haben.

Rothbraunes, krystallinisches Pulver, ohne Schmelzpunkt, sich leicht in Alkohol, Essigäther, Phenol lösend. Besitzt Farbstoffcharakter. Complicirte Entstehungsgleichung. In Natronlauge löslich. Von Derivaten des Rubbadins wurden dargestellt (sämmtlich ohne Schmelzpunkt):

Diacetylirtes Rubbadin, $C_{44}H_{30}S_4O_8(C_2H_3O)_2$. Mit Essigsäureanhydrid. Gelbbraunes Pulver in Chloroform und heissem Aceton leicht löslich. Lässt sich verseifen und spaltet sich durch längeres Kochen mit Alkohol in einen spritlöslichen Körper und einen durch Weingeist nicht aufnehmbaren.

Diacetylhexabromderivat des Rubbadins, $C_{44}H_{24}Br_6S_4O_8(C_2H_3O)_2$. Bromirung in Chloroform unter Eiskühlung. Rothbraunes, feinkrystallinisches Pulver. Leicht in Natronlauge mit rothvioletter Farbe und in Essigäther löslich.

Dimethylrubbadin, $C_{44}H_{30}S_4O_8(CH_3)_2$. Mit alkoholischer Kalilauge und Methyljodid. Rothbraune, mikroskopische Kryställchen. In Natronlauge unlöslich, reichlich in Chloroform, ziemlich in Essigäther.

Reductionsverbindung des Rubbadins, $C_{44}H_{34}S_3O_8$. Durch Behandlung des Farbstoffs in alkalischer oder essigsaurer Lösung unter Verlust von 1 Atom Schwefel. Rosafarbenes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton und Eisessig. In Natronlauge mit brauner Farbe löslich. Kein Farbstoff.

Hexanitroderivat des Rubbadins, $C_{44}H_{26}(NO_2)_6S_3O_8$. Mittels concentrirter Salpetersäure unter Eiskühlung und Austritt eines Schwefelatoms. Lebhaft rothes, feinkrystallinisches Pulver. Farbstoff. In Natronlauge mit rothgelber Farbe, sonst reichlich in Essigäther und Aceton löslich.

Tetranitrodiamidoderivat des Rubbadins, $C_{44}H_{28}(NO_2)_4(NH_2)_2S_2O_8$. Bildet sich aus dem Hexanitroderivat nach den gebräuchlichen Amidirungs- und Hydrirungsmethoden unter Austritt von 1 Atom Schwefel aus dem Nitroderivat. Schwarzes, in allen Lösungsmitteln ausser Phenol und Natronlauge unlösliches Pulver.

Diacetyltetranitrodiamidoderivat des Rubbadins, $C_{44}H_{26}(NO_2)_4(NH_2)_2(C_2H_3O)_2S_2O_8$. Mit Essigsäureanhydrid. Schwarzbraunes, in heissem Eisessig leicht lösliches Pulver.

Ferner wurde Verhalten des Rubbadins gegen kalte, concentrirte Schwefelsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, der Destillation mit Zinkstaub (Phenol) und der Behandlung mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 180° ohne nennenswerthe Resultate untersucht. Mit verdünnter Salpetersäure bei 200° entsteht Pikrinsäure.

Dagegen lieferte Salzsäure verdünnt im Rohr bei 200° ein interessantes Spaltungsproduct des Rubbadins = $C_{32}H_{20}S_2O_8$, entstehend nach der Gleichung $C_{44}H_{32}S_4O_8 + 2H_2O = 2H_2S + 2C_6H_5OH + C_{32}H_{20}S_2O_8$ unter Abspaltung von Phenol und Schwefelwasserstoff. Hellbraunes, krystallinisches Pulver, reichlich in Essigäther und Aceton löslich. Ohne Schmelzpunkt wie die folgenden Derivate der Substanz. Von Natronlauge mit dunkelrother Farbe aufgenommen.

Dimethylverbindung des Spaltungsproducts, $C_{32}H_{18}S_2O_8(CH_3)_2$. Alkoholische Kalilauge und Methyljodid. Rothbraune mikroskopische Kryställchen. Leicht in Chloroform, Essigäther, Benzol löslich, nicht in Alkali.

Diacetylverbindung des Spaltungsproducts, $C_{32}H_{18}S_2O_8(C_2H_3O)_2$. Mit Essigsäureanhydrid. Verseifbares, gelbbraunes, krystallinisches Pulver, leicht in Chloroform löslich.

Tetrabromdiacetylverbindung des Spaltungsproducts, $C_{32}H_{14}Br_4S_2O_8(C_2H_3O)_2$. Aus dem Acetylderivat durch Bromirung in Chloroform. Hellrothe, mikroskopische Kryställchen, in Chloroform, Essigäther, Aceton reichlich, in Natronlauge mit violetrother Farbe löslich.

Durch Schmelzen mit reinem Aetznatron spaltet sich Rubbadin unter Bildung von:

Dioxydiphenylsulfoxyd, $C_{12}H_{10}SO_3 = \left\{O:S<\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right\}$.

Als Nebenproduct findet sich Phenol und Salicylsäure, ausserdem tritt Schwefel aus. Reactionsgleichung pag. 20. Dioxydiphenylsulfoxyd ist ein krystallinisches, graugelbes Pulver, bei 95.5° schmelzend, leicht in Natronlauge, Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aceton, Amylalkohol löslich. Zur Erhärtung der Formel folgende Derivate:

Diacetylderivat, $C_{12}H_8SO_3(C_2H_3O)_2$. Mit Essigsäureanhydrid. Graugelbes, krystallinisches, verseifbares, bei 110.5° schmelzendes Pulver, reichlich in Chloroform, Essigäther, Benzol löslich.

Polymeres Dioxydiphenylsulfoxyd, $(C_{12}H_{10}SO_3)_2$. Im Rohr mit verdünnter Salzsäure auf 200°. Farbstoff. Rothbraune mikroskopische Kryställchen, bei 188° zu erweichen beginnend. Reichlich in Essigäther, Aethyl- und Amylalkohol sowie in Alkalien und Sodalösung mit violetrother Farbe löslich.

Als ein Diphenylsulfoxyd wurde das Hauptspaltungsproduct der Natronschmelze des Rubbadins festgestellt:

Durch Ueberführung dieses Hauptspaltungsproducts vermittels Natriumschmelze in eine Verbindung, welche ausser etwas differiren-

dem Schmelzpunkte (3°) genau gleiches Verhalten mit Dioxyphenylsulfid = $S(C_6H_4OH)_2$ besass, wie es aus Thioanilin nach Krafft durch Diazotirung etc. erhalten wird.

2. Durch Oxydation des Krafft'schen, acetylirten Dioxydipenylsulfids vermittels Permanganat zu Diacetyldioxydiphenylsulfoxyd $O = S(C_6H_4O.CH_3CO)_2$. Der so erhaltene Körper konnte als identisch mit dem Diacetylderivat des Hauptspaltungsproducts der Rubbadinnatronschmelze angesehen werden.

Theoretische Schlussfolgerungen.

Constitutionsformel des Rubbadins: Dasselbe enthält Oxyphenylen- oder Phenoxylgruppen. Dafür spricht der Uebergang von Phenol bei der Destillation mit Zinkstaub. Auch die Bildung von Pikrinsäure bei Einschluss mit Salpetersäure ist dieser Annahme nicht entgegen. Ferner erhält man kein Rubbadin, wenn man mehr als 1 Mol. Jodoform auf 3 Mol. Natriumsulfonsäurephenylester nimmt. Zur Bildung von 1 Mol. Rubbadin sind laut Umsetzungsgleichung 9 Mol. des Estersalzes, daher auf Grund des eben Gesagten nicht mehr als 3 Jodoformmolekeln nothwendig. Demzufolge können nur 3 Kohlenstoffatome von diesem am Aufbau der Rubbadinmolekel theilgenommen haben. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass wegen der Beständigkeit der Gruppe C_6H_5O, nur 2 Kohlenstoffatome der Farbstoffmolekel aus dem Jodoform stammen (welches ja für sich leicht 2 Kohlenstoffatome als Acetylen zu liefern vermag) und dass der Rest von 42 Kohlenstoffatomen (Rubbadin besitzt 44) aus 7 Atomgruppen zu je 6 Kohlenstoffatomen besteht, von denen, da nur 32 Wasserstoffatome vorhanden, nicht alle Phenoxylgruppen sein können. Die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme von Jodoformkohlenstoff in die Atomgruppirung des Rubbadins geht ja wohl unzweifelhaft aus der Bildung von Salicylsäure beim Schmelzen des Farbstoffs mit Natron hervor, denn jene Säure verdankt ihre Entstehung jedenfalls der Atomgruppe $HO.C_6H_4.CH=$ [1]). Da nun im Rubbadin, wie aus Acetyl- und Methylverbindung zu schliessen, 2 Hydroxyle vorhanden, so spricht diese Thatsache für die zweimalige Anwesenheit des obigen Complexes $HO.C_6H_4.CH=$ und somit auch für die Einfügung zweier Methine aus dem Jodoform in den Atombau des Farbstoffs.

Durch diese Methingruppen im Rubbadin nähert sich dasselbe in seiner Constitution vielleicht den Aurinen.

Aus der Bildung von 2 Mol. Dioxydiphenylsulfoxyd in der Natronschmelze aus 1 Mol. Farbstoff laut Umsetzungsgleichung geht hervor, dass zwei Schwefelatome im Rubbadin an Kohlenstoff gebunden.

---

[1]) Wegen der umlagernden Wirkung der Alkalischmelze ist die Stellung des Hydroxyls zum Methin in diesem Complex ganz unbestimmt.

Zwei weitere Schwefelatome sind jedenfalls in anderer und lockrerer Art gebunden, da sie, das eine bei der Reduction oder Nitrirung, das andere bei der, auf letztere Operation folgenden Amidirung, austreten.

Da wie oben angemerkt, höchstens 7 Monoxyphenyl- und Phenylengruppen im Rubbadin, laut Formel desselben vorhanden sein können so ist von den acht Sauerstoffatomen des Farbstoffs eines entweder an Schwefel oder an ein Phenoxyl gegangen. Im ersteren Fall Bildung einer Sulfoxydgruppe = (= S = O).

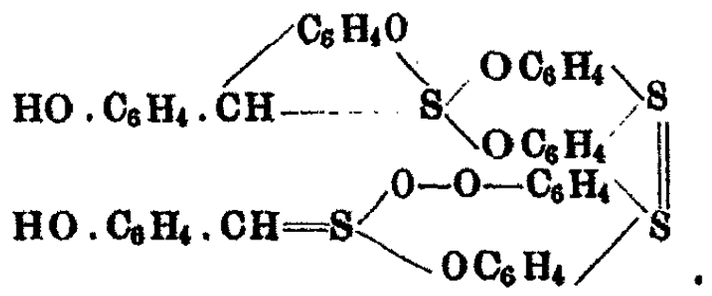
Da aber bei der Reduction mit nascirendem Wasserstoff kein Sauerstoff sich abspaltet, so kann die leicht reducirbare Sulfoxydgruppe nur in ringförmiger Bindung vorhanden sein und das Gleiche gilt für den Sauerstoff von 5 Oxyphenylengruppen, weil nur zwei Hydroxyle vorhanden.

5 Oxyphenylengruppen (= C_6H_4O) enthalten, zusammen mit den zwei $HO.C_6H_4.CH=$ die 32 Wasserstoffatome des Rubbadins.

Durch Salzsäure werden aus 1 Mol. Farbstoff, 2 Mol. Schwefelwasserstoff, entsprechend den zwei locker gebundenen Schwefelatomen und 2 Mol. Phenol abgespalten. Letztere entsprechen Oxyphenylengruppen, da zwei Hydroxyle im Farbstoffsrest noch vorhanden (Diacetyl-, Dimethylspaltungsproduct).

Fassen wir Alles zusammen, so haben wir im Rubbadin ein substituirtes Methanderivat vor uns mit 2 Phenoxylen und zwei Methingruppen zweimal zum Complex $HO.C_6H_4.CH=$ verbunden. Die übrigen 5 Oxyphenylengruppen (nach Annahme) enthalten 2 Schwefelatome direct am Kohlenstoff, 2 andere in schwächerer Bindung (etwa an Oxyphenylensauerstoff gekettet). Die Möglichkeit, dass Schwefel und Oxyphenylene in ringförmiger Lagerung zusammengeschlossen, ist vorhanden, ebenso diejenige dass für 2 Oxyphenylengruppen jene Lagerung eine lockrere sein muss als für die 3 übrigen und die 2 Phenoxyle. Sieben Sauerstoffatome sind für Oxyphenyl oder Phenylengruppen verbraucht, das achte gehört entweder einer ringförmig geschlossenen Sulfoxydgruppe an oder ist in gleicher Bindung mit einem Oxyphenyl oder Phenylen.

Als erster Versuch alle diese Schlussfolgerungen in einem Formelbild zu vereinigen, möge das nachstehende Constitutionsschema gelten:



Weitere Studien sollen sich daran anschliessen.

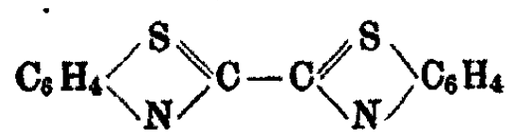
277. Wilhelm Lang: Ueber Oxalylorthoamidophenylmercaptan nnd Oxalylorthoamido-α-naphtylmercaptan.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Wird ein Gemenge von Anilin, Glycerin und Schwefel am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so findet eine äusserst lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung statt. Nach 50 bis 60 Stunden hat dieselbe fast ganz aufgehört, und die Masse erstarrt beim Erkalten zu einem dunkelbraunen Harzkuchen. Aus demselben destillirt bei sehr hoher Temperatur (weit über 300°) unter Zurückbleiben einer schwammig aufgeblasenen Kohle ein gelbes Oel, das sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ein Theil der Substanz sublimirt dabei in dem kühleren Theile des Fractionskolbens in langen gelben Nadeln an.

Die gesammte Krystallmasse wurde mit Alkohol ausgewaschen, dann in concentrirter Schwefelsäure, die sie mit eigenthümlich grüngelber Farbe und sehr leicht löst, aufgenommen und durch Glaswolle filtrirt. Beim Eingiessen in Wasser fällt eine flockige graulichweisse Substanz aus, die aus siedendem Xylol in glänzenden hellgelben Nadeln krystallisirt. Die Substanz schmilzt bei etwa 304°, destillirt und sublimirt unter theilweiser Zersetzung und ist in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Aus siedendem Toluol, in dem es sich ebenfalls nur sehr schwer löst, scheidet sie sich in fast farblosen Nädelchen aus. Bedeutend besser löst sie sich in siedendem Anilin und Xylol, behält aber auch bei öfterem Umkrystallisiren aus letzterem ihre hellgelbe Farbe. Die Substanz wird, wie von concentrirter Schwefelsäure, so auch von rauchender Salzsäure und concentrirter Salpetersäure leicht aufgenommen und durch Wasserzusatz wieder flockig und unverändert gefällt, ist also als sehr schwache Base anzusehen.

Eigenschaften, Lösungsverhältnisse und Schmelzpunkt, sowie die ausgeführten Schwefel- und Stickstoffbestimmungen der Substanz liessen es als fast zweifellos erscheinen, dass dieselbe identisch sei mit dem von A. W. Hoffmann[1]) aus Acetanilid und Schwefel dargestellten Oxalylorthoamidophenylmercaptan:



	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
S	23.88	23.84	23.84	—	—	pCt.
N	10.45	—	—	10.39	10.52	»

[1]) Diese Berichte XXIII, 1226.

Behufs sicherer Identificirung wurde eine Probe des Körpers mit Aetzkali geschmolzen. Das nach der Neutralisation mit Salzsäure abgeschiedene Mercaptan ging bei 230° (Siedepunkt des Orthoamidophenylmercaptans) über. Die Temperatur stieg allerdings bald über 260°, was jedenfalls von theilweiser Oxydation des Mercaptans zu Disulfid herrührte.

Durch ganz analoges Verfahren wurde aus α-Naphtylamin, Glycerin und Schwefel das ebenfalls von A. W. Hofmann [2]) aus Acetyl-α-naphtylamin und Schwefel dargestellte Oxalylorthoamido-α-naphtylmercaptan erhalten, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig rother Farbe und braunrother Fluorescenz löst und ebenfalls aus Xylol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt liegt noch viel höher als der der erstbeschriebenen Verbindung.

Da die Ausbeute bei der hier beschriebenen Bildungsweise viel geringer ist als bei der Hofmann'schen Methode, so wird die Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

Noch möge jedoch erwähnt werden, dass das Oxalylorthoamidophenylmercaptan auch bei der Einwirkung von Schwefel auf Aethylanilin bei 200 bis 300° erhalten wurde und aus der Reactionsmasse ganz in derselben Weise, wie oben angegeben isolirt werden kann.

Die Reaction bei den angeführten neuen Bildungsweisen ist keineswegs eine glatte, denn sie findet unter theilweiser Zertrümmerung eines der reagirenden Moleküle statt, was eine hohe Reactionstemperatur bedingt. Da bei einer solchen nur die stabilsten Atomcomplexe sich bilden resp. erhalten bleiben können, so erklärt sich die Bildung dieser complicirten Moleküle unter so verschiedenartigen Voraussetzungen (bei der Hofmann'schen Darstellungsweise ist es die Acetylgruppe, hier das Glycerinmolekül resp. die Aethylgruppe, die den Kohlenstoff des Thiazolrings liefern) durch die so grosse Beständigkeit derselben bei hoher Temperatur.

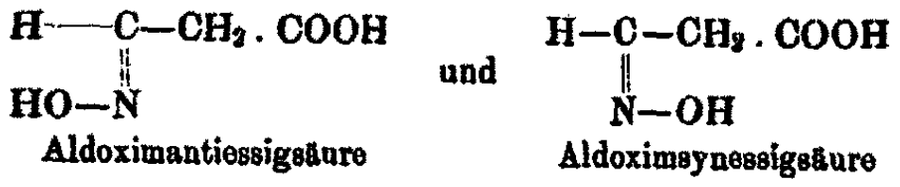
---

[2]) Diese Berichte XX, 1800.

278. A. Hantzsch. Die Configuration der Aldoximessigsäure (β-Oximidopropionsäure).

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

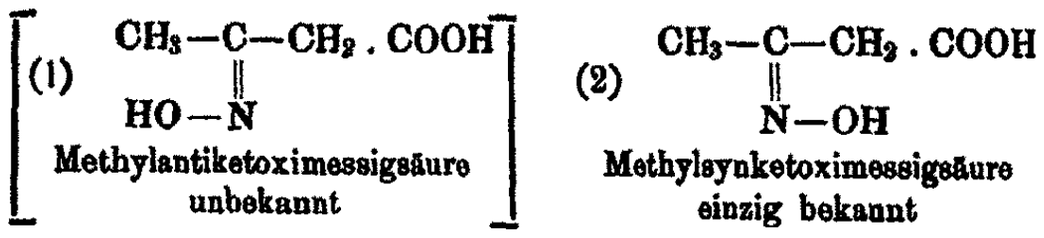
Ob der einzige Vertreter der β-Aldoximsäuren, die v. Pechmann als Oxim der Formylessigsäure erhaltene β-Oximidopropionsäure $H-CNOH-CH_2.COOH$[1]) oder nach meiner Nomenclatur Aldoximessigsäure, in den beiden stereoisomeren Configurationen, der



Aldoximantiessigsäure — Aldoximsynessigsäure

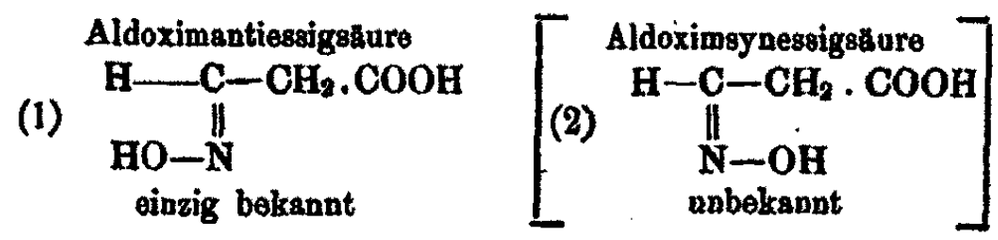
bestehen könnte, bezw. welcher Raumformel die bisher einzig bekannte Modification entspricht, war noch nicht bekannt, indess aus verschiedenen Gründen zu ermitteln wünschbar.

Vor allem wegen des Vergleiches dieser β-Aldoximcarbonsäure mit den ihr nächst verwandten β-Ketoximsäuren, und speciell mit dem Oxim der Acetessigsäure, dessen stereochemische Verhältnisse bekanntlich folgendermaassen ausgedrückt werden:



Mit anderen Worten, es war zu untersuchen, ob bei den beiden Oximen $H-CNOH-CH_2.COOH$ und $CH_3-CNOH-CH_2.COOH$, welche sich durch Vertretung von H durch CH_3 unterscheiden, der Wasserstoff die Configuration in demselben oder im umgekehrten Sinne beeinflusst.

Die Versuche haben hier, wie auch bereits in anderen Fällen, für das letztere entschieden: Das Oxim der Formylessigsäure konnte zwar, wie das der Acetessigsäure, bisher nur in einer Modification erhalten werden, besitzt aber nicht die entsprechende, sondern die umgekehrte Configuration; man hat also:



d. i. die Anziehung des Wasserstoffs für das Oximhydroxyl übertrifft die der sonst am kräftigsten wirkenden Gruppe $CH_2.COOH$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 264, 287.

Die erstere Configurationsformel wird bereits durch das von v. Pechmann beobachtete Verhalten des Oxims wahrscheinlich gemacht, da es von dem von mir entdeckten Oxim aus Acetessigsäure völlig verschieden ist. Man hat hier Folgendes zu berücksichtigen: Wie bei der Untersuchung der stereoisomeren Oximidobernsteinsäuren bezw. Oximidoätherbernsteinsäuren[1]) betont worden ist, unterscheiden sich diese Stereoisomeren von den Configurationen

$$\begin{array}{l} COOR-C-CH_2.COOH \\ \quad\quad\| \\ \quad HO-N \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} COOR-C-CH_2.COOH \\ \quad\quad\| \\ \quad N-OH \end{array}$$

sehr wesentlich von einander. Die ersteren Verbindungen stossen das der Oximgruppe abgewandte Carboxyl ebenso leicht als Kohlendioxyd ab, als die letzteren das der Oximgruppe zugewandte Carboxyl energisch festhalten; die ersteren geben mit Eisenchlorid eine schwach gelblichbraune, die letzteren mit Eisenchlorid eine stark violette bis blaue Farbenreaction. Nun schliesst sich das Oxim aus Acetessigäther, welches aus chemischen Gründen (Anhydrisirung u. s. w.) im Sinne der Configurationsformel $\begin{array}{l} CH_3-C-CH_2.COOH \\ \quad\quad\| \\ \quad N-OH \end{array}$ besteht, in jeder Hinsicht den analog configurirten Körpern der zweiten obigen Gruppe an: es ist nicht zu einer Abspaltung von Kohlendioxyd zu bewegen und giebt eine intensiv blauviolette Eisenchlorid-Reaction.

Umgekehrt das Oxim der Formylessigsäure, welches auch nicht anhydrisirt werden kann; es zerfällt nach v. Pechmann bereits beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlendioxyd und zeigt, wie ich beobachten konnte, nur eine schwach gelbbraune Eisenchlorid-Reaction. Man hat ihm also die Configuration der ersten obigen Reihe, mit Gegenstellung zwischen OH und $CH_2.COOH$, zuzuschreiben:

$$\begin{array}{l} H-C-CH_2.COOH \\ \quad\|\\ HO-N. \end{array}$$

Umlagerungsversuche zur Gewinnung des zweiten Stereoisomeren können, als ebenso erfolglos wie beim Oxim der Acetessigsäure, übergangen werden. Dagegen ist das Verhalten der Aldoximessigsäure gegen Acetylchlorid und Acetanhydrid bemerkenswerth, weil hierdurch doch die Existenz der beiden Stereoisomeren wenigstens in Form ihrer Acetate nachgewiesen und damit zugleich die obige Configuration für die freie Säure bestätigt werden konnte.

Wie v. Pechmann bereits fand, giebt die Aldoximessigsäure in ätherischer Verdünnung mit Acetylchlorid ein gut krystallisirendes

[1]) Diese Berichte XXIV, 1194.

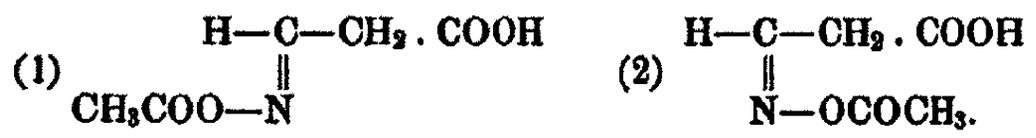
Product vom Zersetzungspunkt 145°. Es ist zufolge der Analyse sicher ein echtes Acetat,

Ber. für $C_5H_7NO_4$	Gefunden
N 9.6	9.4 pCt.

obgleich es sich auffallender Weise selbst aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren lässt und nicht durch Sodalösung, sondern erst durch Natron wieder zur ursprünglichen Säure verseift wird. Es giebt ferner eine sehr intensive weinrothe Eisenchlorid-Reaction.

Umgekehrt entsteht aus Aldoximessigsäure durch Essiganhydrid, sowohl direct als auch in ätherischer Verdünnung ein öliges Product, welches zwar nicht völlig rein erhalten werden konnte, indess doch unzweifelhaft auch ein Acetylderivat der Säure darstellt; denn es verseift sich, und zwar im Gegensatze zu dem Acetylchloridkörper nicht nur durch Natron, sondern auch schon durch Sodalösung unter Abspaltung von Essigsäure ebenfalls zu der ursprünglichen Aldoximessigsäure. Dieses Acetat färbt sich ferner mit Eisenchlorid gelb, wie die Säure selbst.

Man ist also berechtigt zu schliessen: es bestehen zwei stereoisomere Acetylderivate der Aldoximessigsäure; das durch Essiganhydrid hervorgehende besitzt die Configuration der freien Säure (1), das durch Essigchlorid hervorgehende die entgegengesetzte Configuration (2), welche hier, wie häufig beobachtet, durch die bei der Acetylirung mit Acetylchlorid entstehende Salzsäure hergestellt worden ist:



Dass sich aus beiden Acetaten dieselbe der ersten Configuration entsprechende Säure zurückbildet, bedeutet natürlich, dass die der zweiten Configuration entsprechende freie Säure nicht beständig ist, sondern sich augenblicklich in die erstere umlagert. Dagegen zeigt sich die umgekehrte Neigung bei den Acetylderivaten: das der ersten Configuration ist labiler als das zweite und wandelt sich, obgleich sehr langsam, in dieses um. Man erkennt dies daran, dass die anfangs gelbe Eisenchlorid-Reaction des öligen Acetates beim Stehen in wässriger Lösung allmählich die weinrothe Färbung des festen Acetates annimmt, während beim Verseifen dieses Productes mit Natron beim Ansäuern wieder die Gelb-Reaction der freien Säure auftritt.

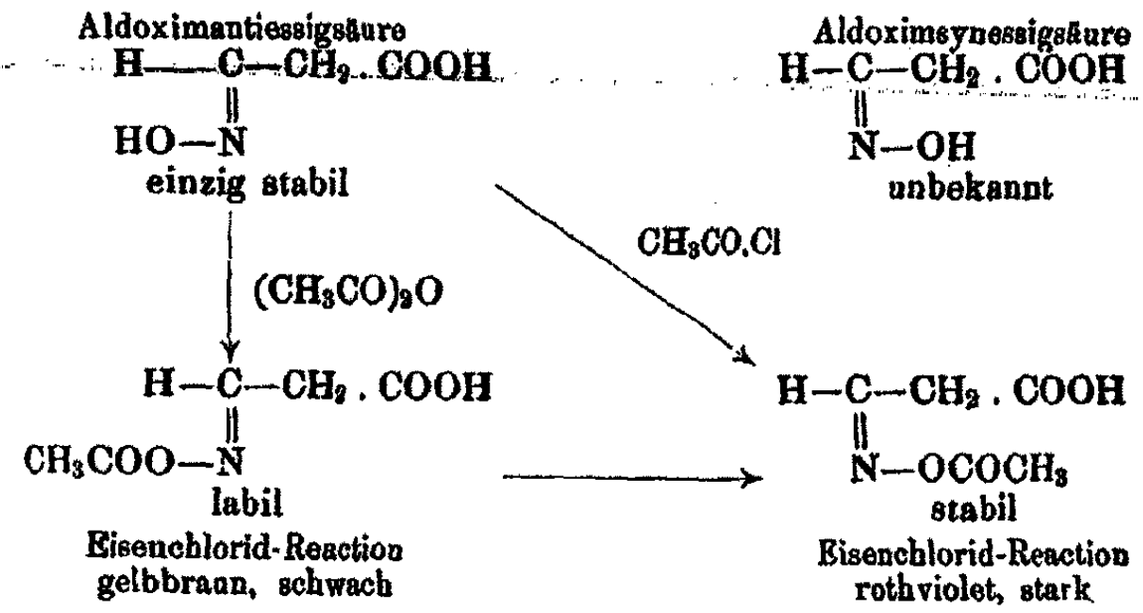
Dieser freiwillige Uebergang des einen Acetates in das andere zeigt sich übrigens in ganz ähnlicher Weise bei den oben citirten Oximidoätherbernsteinsäuren[1]); noch mehr erinnern die stereochemischen Verhältnisse der Aldoximessigsäure an die des Benzoylformoxims nach

[1]) Diese Berichte XXIV, 1214.

Söderbaum[1]) — welche Verbindungen auch der Constitution nach mit einander verglichen werden können: H—CNOH—(CH_2COOH) und H—CNOH—(COC_6H_5). Auch das letztere Oxim besteht nämlich in freiem Zustande nur in einer, und zwar in der entsprechenden Configuration, wie die Aldoximessigsäure, und geht durch Acetchlorid, wie diese, in das entgegengesetzt configurirte Acetat über:



Die entsprechenden Verhältnisse bei der Aldoximessigsäure werden durch folgende Tabelle anschaulich gemacht:



Endlich ist noch zu bemerken, dass diese auf rein chemischem Wege ermittelten Configurationsformeln, und die aus denselben folgenden entgegengesetzten Beziehungen zwischen dem Oxim der Acetessigsäure und dem der Formylessigsäure völlig übereinstimmen mit dem elektrischen Leitvermögen dieser beiden Oximsäuren, worüber in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Miolati und mir Näheres zu finden ist. Die nur durch Verschiedenheit der Configuration zu erklärende Verschiedenheit der Affinitätsconstanten haben sogar den ersten Anstoss zu dieser kleinen Arbeit gegeben, deren Ausführung ich meinem Privatassistenten, Herrn Dr. C. Cramer, zu danken habe.

Zürich. Juni 1892.

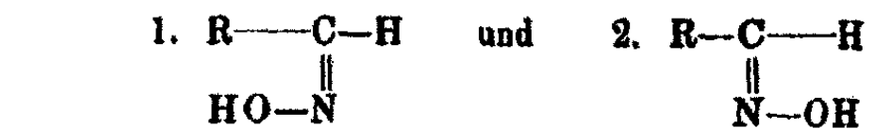
---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1381.

279. Walther Dollfus: Ueber die Configuration von Aldoximen.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

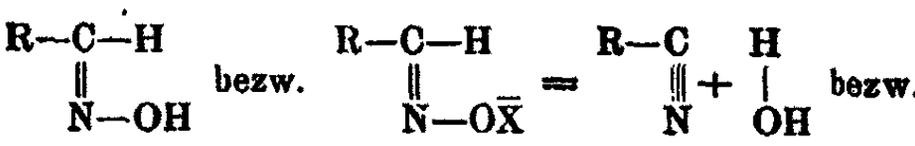
Stereoisomere Aldoxime können nach der Theorie von Hantzsch und Werner bekanntlich in den beiden Configurationen



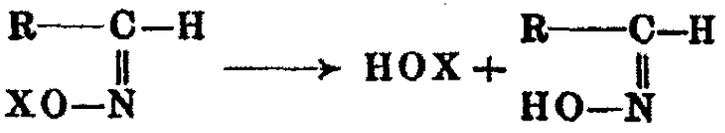
bestehen. Erstere bezeichnet man nach Hantzsch' Nomenclatur als Antialdoxime, letztere als Synaldoxime.

Gleichzeitig mit der Aufstellung ihrer Theorie über stereoisomere stickstoffhaltige Verbindungen haben Hantzsch und Werner auch die Wege angedeutet, um die Configuration stereoisomerer Aldoxime zu bestimmen.

Das Princip dieser später ausführlicher zu behandelnden Methode beruht darauf, dass die einen Aldoxime, und zwar die Synaldoxime theils als solche, theils aber, und zwar besonders leicht in Form ihrer Acetate bezw. Phenylcyanat-Additionsproducte, in Nitrile übergehen:



während die anderen, die Antialdoxime, unter denselben Bedingungen unverändert bleiben oder als Acetate bezw. Phenylcyanat-Additionsproducte zu den ursprünglichen Oximen verseift werden:



Den zuerst bekannten Benzaldoximen folgten rasch eine ganze Anzahl anderer aromatischer Aldoxime. E. Beckmann[1]) entdeckte fast gleichzeitig mit H. Goldschmidt die isomeren Anisaldoxime, letzterer sodann die 2 Meta-Nitrobenzaldoxime[2]) und Cuminaldoxime[3]), desgleichen in Gemeinschaft mit K. Kjellin[4]) die 2 Paranitrobenzaldoxime. Erdmann[5]) stellte sowohl die einfach gechlorten Meta- und Para-Chlorbenzaldoxime, als auch 2 fach gechlorten Aldoxime in ihren stereoisomeren Formen dar. Doch wurde schon von Beckmann[6])

[1]) Diese Berichte XXIII, 1688.
[2]) Diese Berichte XXIII, 2170.
[3]) Diese Berichte XXIII, 2175.
[4]) Diese Berichte XXIV, 2547.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 260, 53.
[6]) Diese Berichte XXIV, 2547.

die Beobachtung gemacht, dass nicht alle aromatischen Aldoxime in den beiden isomeren Formen in freiem Zustande erhältlich sind. So liess sich ein isomeres *o*-Oxybenzaldoxim (Salicylaldoxim) nicht durch Umlagerung der bisher bekannten gewinnen; ebenso beobachtete Erdmann das *o*-Chlorbenzaldoxim nur in einer einzigen Form.

Auch Hantzsch hatte schon vorher für das einzig bekannte Thiophenaldoxim in physikalischer und chemischer Hinsicht die Parallele mit dem Benzsynaldoxim so durchgeführt, dass dasselbe danach entsprechend der Configuration

$$C_4H_3S-C(=N-OH)-H$$

als Thiophensynaldoxim erwiesen ist, während das, wahrscheinlich ölige Thiophenantialdoxim noch fehlt. Bei den einfachsten fetten Aldoximen ist Stereoisomerie bisher ebenfalls nicht bekannt geworden; freilich wurde auch nach ihr noch nicht ernstlich gesucht, da aus unten folgenden Gründen die Existenz zweier Formen von vornherein wenig wahrscheinlich war.

Ich habe mich nun auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Hantzsch mit einer systematischen Untersuchung der fetten und aromatischen Aldoxime befasst und festgestellt, ob bezw. wann dieselben in zwei bezw. nur in einer Form auftreten und zugleich auch die Configuration derselben nach der Methode von Hantzsch bestimmt.

Hierbei hat sich ergeben bezw. ist bestätigt worden:

A) Die Aldoxime der Fettreihe liefern unter den bekannten Bedingungen keine Isomeren. Sie bestehen nur in der einzigen bisher bekannten Form als Alkylsynaldoxime,

$$C_nH_{2n+1}-C(=N-OH)-H\ ^{1})$$

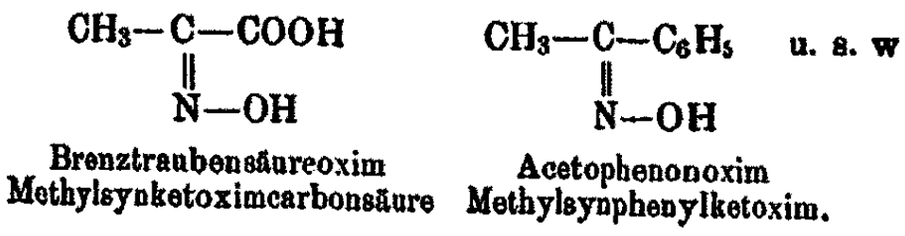
Dieses Ergebniss war von vornherein zu erwarten; denn es war bereits bekannt, dass alle bisher untersuchten Oxime, welche ein

---

[1]) Auf den Zusatz »unter den bisher bekannten Bedingungen«, bezw. in der einzigen, »bisher bekannten Form« ist in so fern besonderes Gewicht zu legen, als hier wie auch später, bei den orthosubstituirten Benzaldoximen, durchaus nicht die Möglichkeit der Existenz der zweiten Isomeren geläugnet werden soll. Dieselben könnten immerhin unter günstigen Bedingungen erhalten werden. In der That sind ja auch nach Beendigung dieser Arbeit die Versuche von Franchimont, bezw. Dunstan und Dymond bekannt geworden, nach welchen vielleicht doch die beiden Stereoformen des Acetaldehyds bestehen, sowie diejenigen von Behrend, nach welcher auch die zwei isomeren Orthochlorbenzaldoxime existiren.

Alkyl in unmittelbarer Verbindung mit der Gruppe C=NOH enthalten, also der Formel C_nH_{2n+1}—C=NOH—X entsprechen, nur in einer einzigen Form bestehen und in dieser die Gegenstellung des Alkyl- und des Oximhydroxyls besitzen.

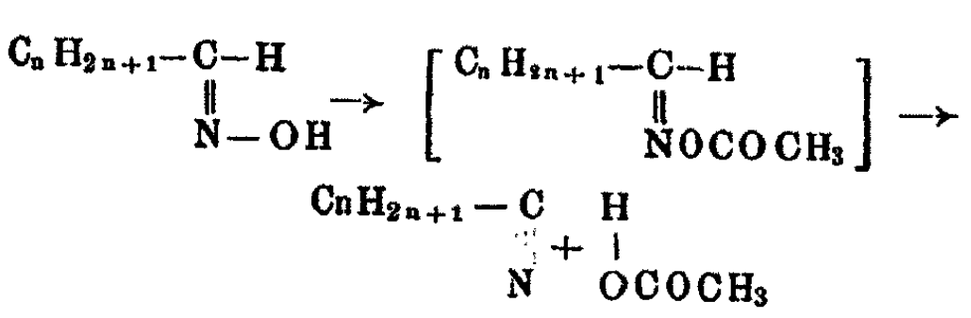
So z. B.:



Brenztraubensäureoxim Methylsynketoximcarbonsäure — Acetophenonoxim Methylsynphenylketoxim.

Bei den Alkylaldoximen wirkt aber das Alkyl in demselben Sinne, so dass die Configuration mit Nachbarstellung zwischen Alkyl und Hydroxyl überhaupt nicht beständig zu sein scheint. Dass sich die Aldoxime der Fettreihe nicht nach Art des Benzaldoxims umlagern lassen, geht daraus hervor, dass sie beim Behandeln mit Salzsäuregas in absolut ätherischer Lösung zwar Chlorhydrate bilden, aus diesen aber bei der Behandlung mit Sodalösung wieder die ursprünglichen Aldoxime regeneriren.

Die Bestimmung ihrer Configuration als Synaldoxime gründet sich, wie schon erwähnt, auf ihr Verhalten gegen Essiganhydrid. Die Neigung der fetten Aldoxime, besonders ihrer Acetate, in Nitrile überzugehen, ist noch viel grösser, als die der entsprechenden aromatischen Synaldoxime; denn die Aldoxime der Fettreihe liefern mit Essiganhydrid überhaupt keine isolirbaren Acetate, sondern zerfallen selbst unter 0° spontan in Essigsäure und Nitrile:



so dass das Essiganhydrid scheinbar nur Wasser abspaltend wirkt.

Jedoch nicht nur die eigentlichen Aldoxime der Fettreihe zeigen das oben beschriebene Verhalten gegen Salzsäuregas und Sodalösung bezw. gegen Essiganhydrid, sondern auch die aromatisirten Aldoxime der Fettreihe, nur dass hier in vereinzelten Fällen die Acetate isolirt werden können. Dieselben entsprechen also gleichfalls der Synconfiguration:

B) Die Untersuchung der substituirten aromatischen Aldoxime ergab sehr eigenthümliche und zum Theil unerwartete Resultate. Nach dem Verhalten der fetten Aldoxime und der von A. W. Smith[1]) untersuchten, substituirten aromatischen Ketoxime $C_6H_5-C(:NOH)-C_6H_4X$, von welchen die Configuration mit Nachbarstellung des substituirten Phenols und des Oximhydroxyls

$$C_6H_4X-C(=NOH)-C_6H_5$$

fast immer labil und diejenige mit Gegenstellung dieser Radicale

$$C_6H_4X-C(=NOH)-C_6H_5$$

fast immer stabil ist, hätte man denselben Einfluss der substituirenden Radicale bei den aromatisch substituirten Aldoximen erwarten sollen, so dass die Anti-Configuration

$$C_6H_4X-C(=N-OH)-H$$

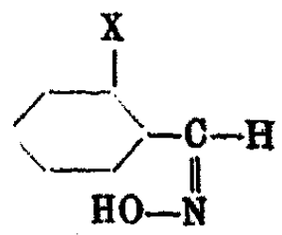
labil sein, bezw. gar nicht existiren sollte, während die Synconfiguration

$$C_6H_4X-C(=NO-H)-H$$

stabil und bezw. einzig beständig sein sollte. Dies hätte in erster Linie für die orthosubstituirten Benzaldoxime gelten sollen, da der Einfluss des *o*-Substituenten sich gerade bei den Oximen des Benzophenons besonders stark in diesem Sinne äussert. Allein bei den Aldoximen hat sich gerade das umgekehrte Verhältnis gezeigt:

Orthosubstituirte aromatische Aldoxime, welche bisher fast stets nur in einer Form gefunden worden sind[2]), gehören unzweideutig den Anti-Aldoximen zu.

Es ist also wider Erwarten die Configuration

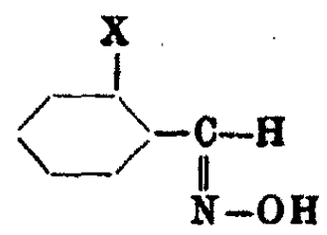


stabil, bezw. einzig bekannt und die Configuration

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 4025.

[2]) R. Behrend hat inzwischen, wie bereits bemerkt, das labile Chlorsynbenzaldoxim erhalten, indess auf einem ganz anderen Wege (Ann. 269, 890).

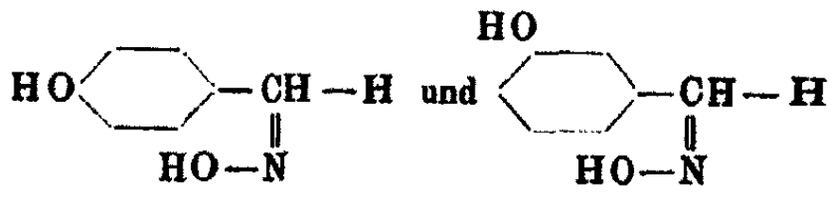


labil bezw. nicht bekannt.

Dies wurde bestätigt durch die Untersuchung des gewöhnlichen *o*-Chlor-, *o*-Methoxyl- und *o*-Methyl-Benzaldoxims. Schon vorher hatte übrigens E. Beckmann das Salicylaldoxim untersucht, nur eine einzige Form desselben gefunden und aus dieser ebenfalls nicht Salicylnitril erhalten.

Eine ähnliche Regelmässigkeit wurde auch bei den Meta- und Parasubstituirten Benzaldoximen gesucht. Die bisherigen Untersuchungen, allerdings auch noch zu wenig zahlreich, haben indess nur dargethan, dass für die übrigen substituirten aromatischen Aldoxime ganz bestimmte Regeln über den Einfluss der Natur und Stellung der substituirenden Radicale auf die Existenz und Beständigkeit der beiden Configurationen bis jetzt nicht aufgestellt werden können. So existiren z. B. die bisher bekannten *p*-substituirten Aldoxime, nämlich *p*-Nitrobenzaldoxim, *p*-Anisaldoxim, *p*-Chlorbenzaldoxim und *p*-Cuminaldoxim in zwei Isomeren; das von mir neu untersuchte Paroxybenzaldoxim jedoch bisher nur in einer einzigen Configuration; ebenso kennt man das *m*-Chlorbenzaldoxim und das *m*-Nitrobenzaldoxim in beiden Configurationen, das hier neu dargestellte *m*-Oxybenzaldoxim aber ebenfalls bisher nur in einer einzigen Form.

Wie sich aber bei den übrigen aromatischen, substituirten Aldoximen stets die Anticonfiguration stabiler gezeigt hat, so entsprechen auch die der Isomerie entbehrenden Para- und Meta-Oxybenzaldoxime, wie die Orthoaldoxime, der in diesem Falle im Vergleich zur Synconfiguration anscheinend unendlich stabilen Anticonfiguration.



Vielleicht ist es hier nur die besonders kräftig wirkende Hydroxyl-Gruppe, welche die Existenz der Synconfiguration ganz unmöglich macht.

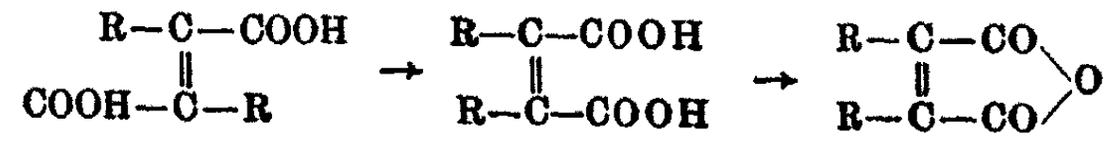
Es müssen indess noch viel eingehendere Versuche angestellt werden, um die Bedingungen zu ermitteln, welche die Configuration der *p*- und *m*-substituirten und besonders auch der schwer zugänglichen diorthosubstituirten Benzaldoxime beeinflussen; jedenfalls spielen hier an sich geringfügige Unterschiede eine sehr viel bedeutendere

Rolle als bei den stereoisomeren Ketoximen, was wohl auf das Vorhandensein der Gruppe $-C\begin{matrix}H\\ \diagdown\!\!\!=\\ NOH\end{matrix}$ oder mit anderen Worten auf den Einfluss des leicht beweglichen Aldehydwasserstoffatoms zurückzuführen ist. Immerhin kann man sagen, dass, während die Aldoxime der Fettreihe ausschliesslich in der Synconfiguration stabil sind, alle aromatischen Aldoxime umgekehrt als Anti-Aldoxime weitaus stabiler sind; denn wenn beide Formen derselben bekannt sind, so ist die Anti-Configuration stets die stabilere, und wenn nur eine einzige Form der beiden theoretisch möglichen existirt, was in der Orthoreihe fast ausschliesslich der Fall ist, so entspricht diese ebenfalls der Anti-Configuration.

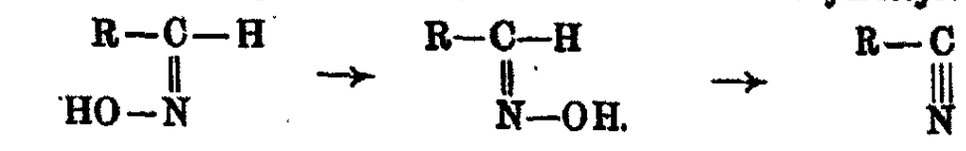
Configurationsbestimmung der fetten Aldoxime.

Zur Erläuterung der Configurationsbestimmung der Aldoxime, d. i. ihres Ueberganges in Säure-Nitrile mögen, besonders im Hinblick auf die, in den »Wiener Monatsheften« kürzlich erschienenen Mittheilungen über Crotonaldoxim noch folgende Bemerkungen dienen:

Beim Erhitzen aller fetten Aldoxime mit Essigsäurehydrid bezw. Acetylchlorid entstehen, wie schon Lach[1]) fand, stets Nitrile. Diese Reaction mag zwar unter Umständen die beste Methode sein, um Aldehyde vermittels ihrer Oxime in die zugehörigen Säurenitrile überzuführen, besitzt jedoch in dieser Form keinen Werth für die Configurationsbestimmung der Aldoxime. Denn bei der erhöhten Temperatur der Reaction vollzieht sich unter allen Umständen die Abspaltung von Wasser bezw. Bildung von Nitril — ganz ähnlich wie man durch Erhitzen nicht nur von Maleïnsäure, sondern auch von Fumarsäure unter Wasserabspaltung ein und dasselbe, der erstern Säure zugehörige Anhydrid erhält. Es stellt sich eben bei hohen Temperaturen, entsprechend der hierbei gesteigerten Neigung zur Bildung kleinerer Moleküle aus grösseren, stets derjenige Configurationszustand her, welcher sich intramolecular zu zersetzen vermag, also bei den Dicarbonsäuren die Configuration mit Nachbarstellung der beiden Carboxyle:



und bei den Aldoximen die mit Nachbarstellung zwischen dem typischen Aldehydwasserstoffatom und dem Oximhydroxyl:



[1]) Diese Berichte XVII 1572.

So liefern nach den Beobachtungen von Hantzsch beide Benzaldoxime beim Erhitzen mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid Benzonitril und nach meinen später folgenden Untersuchungen zerfällt z. B. auch das Paroxybenzaldoxim, obgleich ein ächtes Anti-Oxim, dennoch beim Kochen mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid glatt in Paroxybenzonitril und Wasser, während es bei niederer Temperatur in normaler Weise reagirt und mit Essiganhydrid ein der Anti-Configuration zugehöriges wohl charakterisirtes Acetat liefert. Wie oben bereits bemerkt, entsteht eben beim Erhitzen von Stereoisomeren stets diejenige Configuration, welche sich intramolecular zu zersetzen vermag, hier also die Syn-Configuration, die als solche allein in Nitril und Wasser zerfällt:

Daher sind die Versuche zur Configurationsbestimmung der Aldoxime der Fettreihe nur bei niederer Temperatur und allfälliger Verdünnung mit Aether anzustellen. Endlich hat man ausschliesslich Essiganhydrid und nicht Acetylchlorid zu verwenden, da letzteres die fetten Aldoxime nach A. Hantzsch — wenigstens zunächst — in gleichmoleculare Mengen von Aldoxim-Chlorhydrat und Fettsäurenitril verwandelt:

$$2\,C_nH_{2n+1}-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-H + CH_3COCl = C_nH_{2n+1}-\underset{\underset{N}{\|}}{C} + CH_3COOH$$

$$+\,C_nH_{2n+1}-\underset{\underset{N-OH\,.\,HCl}{\|}}{C}-H$$

worauf allerdings durch überschüssiges Acetylchlorid auch das Aldoxim-Chlorhydrat schliesslich in Nitril übergeht.

Von ächten, fetten Aldoximen wurden die folgenden untersucht: Acetaldoxim, Propionaldoxim, Iso-Butyraldoxim, Valeraldoxim, und Oenanthaldoxim. Das eingeschlagene, in allen Fällen gleiche Verfahren werde nur beim Acetaldoxim ausführlich beschrieben.

Acetaldoxim $CH_3-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-H$

Acetaldoxim, kürzlich von Franchimont[1]) in reinem Zustande in Krystallen vom Fp. 47°, bezw. nach Dunstan und Dymond[2]) in zwei Modificationen vom Schmp. 47 und 12° erhalten, wurde unter Kühlung mit überschüssigem Essiganhydrid versetzt — ein Ueberschuss von 10 pCt. über die berechnete Menge Anhydrid erwies sich in allen Fällen als ausreichend — und das leichtflüssige, farblose

[1]) Recueil des travaux chimiques des Pays-bas X, 236.
[2]) Journ. chem. Soc. 354, 470.

Gemisch einen Tag lang verschlossen stehen gelassen. Eine herausgenommene Probe verflüchtigte sich im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure vollständig; es war also kein, oder zum mindesten kein fassbares Acetat entstanden. Das Gemenge von Oxim und Anhydrid wurde nun mit concentrirter Potaschelösung vorsichtig neutralisirt und wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherextracte wurden dann, zur Entfernung und zum Nachweis allfällig regenerirten Oxims mit Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade ging nur reines Acetonitril von Sdp. 80° bis 82° über.

Im Ansäuern der zum Waschen des Aetherextractes verwendeten Natronlauge und Extrahiren mit Aether hinterblieb beim Verdunstenlassen im Vacuum keine Spur von Acetaldoxim. Dasselbe war also bei der beschriebenen Behandlung völlig glatt in Wasser und Acetonitril gespalten worden. Ein annähernd quantitativ angestellter Versuch bestätigte dieses:

3.0 g Acetaldoxim ergaben 2.15 g Acetonitril $CH_3\,CN$ vom Siedepunkt 82° statt 2.0 g Acetonitril wie berechnet; wobei die Mehrausbeute von 0.15 g wohl auf die Anwesenheit von etwas Wasser zurückzuführen ist.

Propionaldoxim, $C_2H_5-C(=N-OH)-H$, vom Sdp. 131°

wurde derselben Behandlung unterworfen; es ergaben unter völlig gleicher Reaction:

3.2 g Propionaldoxim, 2.54 g Propionitril vom Sdp. 98—99° statt 2.4 g Propionitril wie berechnet.

Isobutyraldoxim, $C_3H_7-C(=N-OH)-H$, vom Sdp. 139—140°

ergab aus 3.01 g Oxim 2.28 g Isobutyronitril C_3H_7CN vom Sdp. 107 bis 108° statt 2.4 g Isobutyronitril.

Isovaleraldoxim, $C_4H_9-C(=N-OH)-H$, vom Sdp. 160—162°

ebenso aus 3.2 g Oxim 2.53 g Valeronitril vom Sdp. 127° statt 2.63 g Valeronitril.

Bei dieser Destillation hinterblieb ein geringer, braun gefärbter Rückstand im Fractionskölbchen; deshalb war wohl die Ausbeute an Nitril zu gering.

Oenanthaldoxim, $C_6H_{13}-C(=N-OH)-H$, vom Fp. 50°

ergab, ohne ätherische Verdünnung in Essiganhydrid gelöst, aus 2.45 g Oenanthaldoxim 2.02 g Oenanthonitril $C_6H_{13}CN$ vom Sp. 175° statt 2.11 g, wobei ebenfalls ein geringer, kohliger Rückstand im Kölbchen hinterblieb. Aber auch dieses schwer flüchtige Aldoxim hinterliess nach der Behandlung mit Essiganhydrid in der ätzalkalischen Lösung kein unverändertes Oxim. Die Säurenitrile bilden sich aus Fettoximen also in allen Fällen vollständig glatt durch Essiganhydrid bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die Acetate der Fettoxime zerfallen spontan.

Acetylchlorid wirkt ohne Verdünnung mit Aether besonders auf die niederen Aldoxime äusserst heftig ein und bildet leicht vollständig verschmierte Producte. Verdünnt man dagegen mit ziemlich viel — etwa der zehnfachen Menge — absoluten Aethers und träufelt nunmehr vorsichtig Acetylchlorid hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit bald unter Ausscheidung eines, meist festen, Chlorhydrates von der allgemeinen Formel:

$$C_nH_{2n+1}CH(=NOH.HCl),$$

gleichzeitig entsteht aber auch deutlich am Geruche erkennbares Nitril, so dass, wie oben bereits formulirt, aus 2 Mol. Fettaldoxim und 1 Mol. Acetylchlorid 1 Mol. Chlorhydrat und 1 Mol. Nitril gebildet werden.

Bequemer gewinnt man die Chlorhydrate, wenn man in die absolut ätherische Lösung der Oxime sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas einleitet, wobei sie meist als weisse, undeutlich krystallisirte Körper ausfallen oder sich an den Wänden des Gefässes absetzen. Einzig beim Oenanthaldoxim war auf diesem Wege kein Chlorhydrat zu erhalten; hier krystallisirte nach dem Abdunsten der mit Salzsäuregas gesättigten, klar gebliebenen Aetherlösung das unveränderte Oxim vom Fp. 50° wieder aus. Ebenso lieferte das Oenanthaldoxim auch bei der Behandlung mit Acetylchlorid kein Chlorhydrat, sondern ging glatt in Oenanthonitril über.

Die Chlorhydrate der übrigen Aldoxime wurden nach Beckmann mit Sodalösung zersetzt und auf allfällig gebildete Isomere untersucht; es liess sich jedoch nirgends ein Unterschied der so dargestellten Oxime von den ursprünglichen festellen; natürlich zeigten sie auch dieselben Siedepunkte.

Ganz analog verhalten sich die anschliessend untersuchten aromatisirten Aldoxime der Fettreihe:

Phenylacetaldoxim, Hydrozimmtaldoxim und Zimmtaldoxim, nur dass bei diesen die Isolirung des Acetates in einem Falle wenigstens, beim Zimmtaldoxim, gelang.

Phenylacetsynaldoxim, $C_6H_5.CH_2-C(=N-OH)-H$

ist bisher noch nicht beschrieben worden. Das nach der Vorschrift von Cannizzaro[1]) durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhaltene rohe Phenylacetaldehyd lässt sich durch blosse Ueberführung in die Bisulfitverbindung nicht reinigen, bezw. zur Gewinnung von Oxim verwenden, da es von einer beträchtlichen Menge von Ketonen begleitet wird, die ebenfalls sowohl krystallisirte Bisultverbindungen als auch bei der Oximirung feste Ketoxime geben. Das aus den Bisulfitkrystallen wieder abgeschiedene Oel muss durch fractionirte Destillation gereinigt werden. Dabei geht reines Phenylacetaldehyd zwischen 193—195° über.

Phenylacetaldehyd wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssiger neutraler Hydroxylaminlösung versetzt und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde mit Aether ausgeschüttelt und der im ätherischen Extract befindliche Alkohol durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Aethers hinterblieb das Oxim in wohlausgebildeten, spiessförmigen, geruchlosen Krystallen, die auf der Thonplatte mit Ligroïn gewaschen und aus Aether umkrystallisirt den Fp. 97—99° zeigten.

	Gefunden	Ber. für C_8H_9NO
N	10.21	10.35 pCt.

Phenylacetaldoxim ist fast nicht löslich in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Einleiten trocknen Salzsäuregases in seine absolut ätherische Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in öligen Tropfen ab, die jedoch bald undeutlich krystallinisch erstarren. Auch dieses Chlorhydrat liefert, mit Sodalösung zersetzt, das Phenylacetaldoxim vom Fp. 97 bis 98° zurück.

Das Oxim löst sich in Essigsäurehydrid rasch auf. Die klare Lösung erstarrt nicht beim Stehenlassen über Kalk im Vacuum und riecht beim Neutralisiren mit Sodalösung deutlich nach Benzylcyanid (Phenylacetonitril). Kocht man das durch Ausäthern erhaltene gelbliche Oel mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol längere Zeit, so wird nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Aether Phenylessigsäure vom Schmp. 76° erhalten. Die Behandlung mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 119.

Acetylchlorid liefert gleichfalls das Nitril neben einer geringen Menge des schon erwähnten Chlorhydrates.

Das Phenylacetaldoxim unterscheidet sich also in keinem Punkte von den ächten Oximen der Fettreihe, besitzt also gleichfalls die Synconfiguration.

Hydrozimmtsynaldoxim (Phenylpropylaldoxim),

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-C(=N-OH)-H$$

Hydrozimmtaldoxim wurde nach der Vorschrift von Etard [1]) aus Propybenzol durch Oxydation mit Chromylchlorid erhalten; es siedet rein bei 208°.

Sein Oxim wurde genau wie Phenylacetaldoxim dargestellt, hinterblieb jedoch aus der ätherischen Lösung stets als fast farb- und völlig geruchloses, dickflüssiges Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Es war nicht einmal völlig unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig, sondern ergab dabei ein bräunlich gefärbtes, stark riechendes Oel; wahrscheinlich war es hierbei bereits zum Theil in Nitril übergeführt worden.

Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung des Oxims entstand ein festes Chlorhydrat, das als weisses, krystallinisches, sehr voluminöses Pulver ausfiel und beim Titriren mit Natronlauge einen auf die Formel des salzsauren Hydrozimmtaldoxims stimmenden Chlorgehalt zeigte.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_{12}NOCl$
Cl	19.14	19.09 pCt.

Es zerfällt beim Befeuchten mit Wasser augenblicklich in seine Componenten; aber auch das so gereinigte Oxim bleibt flüssig. Beim Ueberschichten des Hydrozimmtaldoxims mit Essigsäurehydrid oder Acetylchlorid mischten sich beide Flüssigkeiten rasch, und hinterliessen nach längerem Stehen über Kalk und Schwefelsäure ein angenehm riechendes, gelbbraun gefärbtes Oel. Dasselbe wurde in ätherischer Lösung zuerst mit Sodalösung, sodann mit Natronlauge gewaschen und darauf mit Wasserdämpfen rasch destillirt. Das übergegangene Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt, und gut getrocknet. Im Vacuum hinterblieb es als schwach gelblich gefärbte, sehr angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich, zufolge der Stickstoffbestimmung als Hydrozimmtsäurenitril erwies.

	Gefunden	Ber. für C_9H_9N
N	11.35	10.7 pCt.

[1]) Ann. de chim. et de phys. [5] XXII 254.

Auch für das Hydrozimmtaldoxim ist somit die Synconfiguration nachgewiesen.

Von ungesättigten Aldoximen wurden Zimmt- und Crotonaldoxim untersucht.

Zimmtsynaldoxim, $C_6H_5.CH=CH-C(=N-OH)-H$.

Zimmtaldoxim wurde bereits von Bornemann[1]) durch Behandlung von Zimmtaldehydhydrocyanid mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wässrig-alkoholischer Lösung bei 30—50° dargestellt, entsteht aber bequemer, wenn man Zimmtaldehyd in einem Ueberschuss von starker Natronlauge löst und die anderthalbfache Menge an salzsaurem Hydroxylamin hinzufügt. Nach etwa eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird in die klargebliebene, gelblichbraun gefärbte Lösung Kohlensäure eingeleitet, wobei zuerst eine geringe Menge einer bräunlichen Schmiere ausfällt, die abfiltrirt wird. Bei weiterem Einleiten von Kohlensäure beginnen nunmehr gelblichweisse, haarfeine Nadeln auszukrystallisiren, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet werden. Nach den Angaben von Bornemann aus heissem Benzol umkrystallisirt, erschien das Oxim in rein weissen, spitzen Nadeln vom Schmp. 135°. Da aber hierbei viel Substanz verloren geht, so reinigt man das Oxim vortheilhafter durch Waschen mit mässig concentrirter Essigsäure und Nachspülen von kaltem Wasser.

Durch ganz langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels lässt sich das Oxim aus Benzol in centimeterlangen, wohlausgebildeten, prismatischen, von Pyramidenflächen begrenzten Säulen erhalten.

Das Oxim ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wird jedoch dabei wie das Hydrozimmtaldoxim, bereits theilweise zu Zimmtsäurenitril und Wasser zersetzt.

Das auf mehrfach angegebene Weise erhaltene Chlorhydrat bildet seidenglänzende Nadeln und ergiebt beim Zersetzen mit Carbonatlösung gleichfalls wieder das ursprüngliche Carbonat vom Fp. 135°.

Das Acetat $C_6H_5.CH=CH-C(=N-OCOCH_3)-H$

ist das einzige bis jetzt bekannte Acetat eines nicht echt aromatischen Aldoxims, das in freiem Zustande eine Zeit lang beständig ist. Vielleicht hängt diese Stabilität damit zusammen, dass im Zimmtaldoxim die Aldoximgruppe nicht mit einem ächten Alkoholradikal bezw. mit der Gruppe, CH_3, sondern mit dem ungesättigten Radikal $CH=CH$ ver-

[1]) Diese Berichte XIX, 1512.

bunden ist, welches dem Benzolreste bereits näher steht als die echten Alkoholradikale.

Beim Beträufeln des Zimmtaldoxims mit Essiganhydrid verflüssigt es sich sofort unter schwacher Gelbfärbung und hinterlässt beim Stehen über Kalk und Schwefelsäure in Vacuum eine wohl ausgebildete, fast ungefärbte Krystallmasse, die auf der Thonplatte mit Ligroïn rein gewaschen, aus absolutem Aether in langen Prismen von Fp. 69—70° erhalten wird. Auch das sorgfältigst gereinigte Acetat riecht stets sowohl nach Essigsäure, als auch nach Zimmtsäurenitril. Beim Stehenlassen an der Luft und beim Befeuchten mit Wasser spaltet sich das Acetat sehr rasch in Zimmtsäurenitril und Essigsäure, und selbst im zugeschmolzenen Rohre zersetzt es sich schon nach wenigen Tagen unter Verflüssigung, was man besonders durch Schütteln beschleunigen kann.

Dass dieser Vorgang im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.CH=CH-\underset{\underset{NOCO-CH_3}{\|}}{C}-H \longrightarrow C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{N}{\|}}{C}H + CH_3COOH$$

quantitativ verläuft, wurde durch Titration der durch Schütteln mit Wasser frei gewordenen Essigsäure bestimmt, wodurch zugleich die Formel des Acetats bestätigt wurde:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$
$C_2H_4O_2$	31.63	31.75 pCt.

Crotonsynaldoxim, $CH_3.CH=CH-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-H$.

Während meiner Untersuchungen über die Configuration der Aldoxime der Fettreihe veröffentlichte Titus Schindler[1]) einige Mittheilungen über Crotonaldoxim, wonach dieses bei 119—120° schmelzende Oxim bei der Behandlung mit Sodalösung in Crotonsäurenitril, C_3H_5CN, übergeht, also gleichfalls, wie alle vorhergehende fette Aldoxime, die Syn-Configuration besitzt. Dazu bemerkt jedoch Schindler, dass hierbei neben dem Nitril noch ein, in Aether schwer, in Wasser leicht lösliches Oel entstehe, das geruchlos und kein Nitril sei und folgert: »Crotonaldoxim geht demnach, in der von Hantzsch vorgeschriebenen Weise behandelt, schon in der Kälte, aber doch nicht glatt in Crotonsäurenitril über«.

Da nach meinen Erfahrungen die Nitrilbildung aus fetten Aldoximen stets glatt vor sich ging, so unterzog ich das von Schindler beschriebene Crotonaldoxim der gleichen Behandlung mit Essiganhydrid,

[1]) Wiener Monatshefte XII, 410 u. 637.

wie es ausführlich beim Acetaldoxim beschrieben wurde. Da jedoch die von Schindler beobachtete Harzbildung auf eine allzu heftige Reaction hindeutete, so verdünnte ich das Aldoxim zuvor mit der zehnfachen Menge Aether. Die mit einem Ueberschuss von 10 pCt. Essiganhydrid versetzte, ätherische Lösung färbte sich nicht und blieb eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Lösung wurde dann ganz wie die des Acetaldoxims behandelt, lieferte hierbei keine Spur von Harz und ergab bei der Destillation des gebildeten Crotonsäurenitrils völlig glatt:

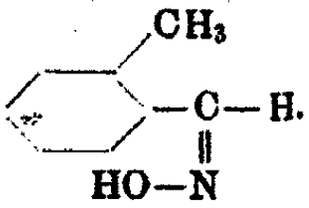
aus 1 g Crotonaldoxim 0.76 g Crotonsäurenitril vom Sdp. 119° statt 0.80 g, wie berechnet.

Beim Ueberschichten des Oxims mit Essiganhydrid ohne ätherische Verdünnung trat allerdings eine geringe Verharzung ein. Die von Schindler beobachtete partielle Verschmierung ist also nur darauf zurückzuführen, dass unverdünntes Essiganhydrid auf dieses Aldoxim — wohl wegen der in ihm vorhandenen Doppelbindung — besonders energisch einwirkt; im Uebrigen ist damit nachgewiesen, dass bei einer naheliegenden Abänderung der von Hantzsch vorgeschriebenen, selbstverständlich nicht für alle Oxime in absolut gleicher Weise vorzunehmenden Methode, nach derselben auch die Configuration des Crotonaldoxims eindeutig bestimmt werden kann. Zimmt- und Crotonaldoxim zeigen bestimmt, dass die Configuration der ungesättigten fetten Aldoxime dieselbe ist, wie die der gesättigten.

Configurationsbestimmung substituirter aromatischer Aldoxime.

o-Toluylantialdoxim,

$C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{CH:NOH\ (2)}$ =



Orthotoluylaldehyd, nach den Angaben von Etard[1]) durch Oxydation von Orthoxylol mittelst Chromylchlorid vom Sp. 200° erhalten, wurde zur Gewinnung seines Oxims in Alkohol gelöst und mit der anderthalbfachen Menge alkalischer Hydroxylaminlösung versetzt. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war der Aldehydgeruch völlig verschwunden, worauf der Alkohol zum grössten Theile verdampft, der Rückstand angesäuert und mit Aether extrahirt wurde. Das hierbei ölig zurückbleibende rohe Oxim wurde in Aether gelöst und mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt. Der Carbonatlösung wurde nach dem Ansäuern und Extrahiren mit

[1]) Diese Berichte XVII, 1988.

Aether eine geringe Menge eines festen, krystallinischen Körpers entzogen, der sich durch seinen Schmelzpunkt als *o*-Toluylsäure auswies.

Das in Aether verbliebene Oel wurde nunmehr mit Wasserdämpfen destillirt, mit denen es leicht flüchtig war. Nach dem Ausäthern und Abdunsten des Aethers hinterblieb das Oxim als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, die auf der Thonplatte mit Ligroïn gewaschen und nochmals aus Aether umkrystallisirt, rein weiss vom Fp. 48—49° erhalten wurde.

Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für C_8H_9NO
N	10.3	10.4 pCt.

o-Toluylaldoxim ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Wasser; nicht löslich in kaltem Wasser und Ligroïn. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht und bildet ein gut krystallisirendes Natronsalz, was nach Beckmann ein Charakteristicum der Anti-Aldoxime ist.

Das auf bekannte Weise erhaltene feste, krystallinische Chlorhydrat liefert beim Zersetzen mit Carbonatlösung das Oxim vom Fr. 48—49° zurück.

Das Acetat krystallisirt aus der Lösung des Oxims in Essigsäureanhydrid beim Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum; abgepresst und aus absolutem Aether umkrystallirirt schmilzt es bei 55—56°.

Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$
N	8.2	7.9 pCt.

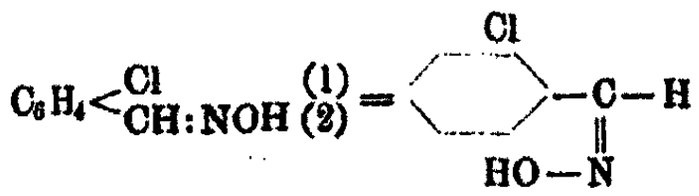
Die Behandlung des Oxims mit Acetylchlorid ergab das gleiche Acetat. Dasselbe ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und warmem Wasser. Es kann daraus, im Gegensatz zu den bisher besprochenen Acetaten unzersetzt umkrystallisirt werden und verseift sich, in der Kälte sowohl, wie in der Wärme mit Sodalösung, Natronlauge oder Ammoniak, in jedem Falle glatt zu dem ursprünglichen Oxim vom Fp 48—49°, ohne eine Spur von Nitril zu bilden.

Dem *o*-Toluylaldoxim, und seinem Acetat kommen also die stereochemischen Formeln der Antireihe zu

$$CH_3C_6H_4-\underset{\underset{HO-N}{\|}}{C}-H \quad \text{und} \quad CH_3C_6H_4-\underset{\underset{CH_3COO-N}{\|}}{C}-H$$

Die Behandlung der Orthotoluylaldoxims mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung führte zu Tolunitril vom Sdp. 204°.

o-Chlorantibenzaldoxim



entsteht nach den Angaben Erdmann's aus *o*-Chlorbenzaldehyd.

Aus dem Chlorhydrat lässt sich durch Zersetzung mit Sodalösung, wie schon Erdmann beobachtete, das isomere Oxim nicht darstellen. Mit Natronlauge liefert das Oxim gleichfalls ein gut krystallisirtes Natronsalz; mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid in bekannter Weise behandelt, ein



welches zwar schön krystallisirt, aber nicht ganz scharf zwischen 80—85° schmilzt.

Stickstoffbestimmung.

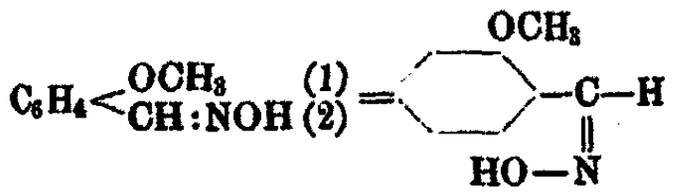
	Gefunden	Ber. für $C_9H_8NO_2Cl$
N	7.35	7.1 pCt.

Dasselbe ist löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser und besonders aus letzterem in schönen, farblosen Spiessen erhältlich. Bei der Verseifung unter den bei *o*-Toluylaldoxim angegebenen Bedingungen liefert es ebenfalls kein Nitril, sondern bildet stets das Oxim vom Fp. 75—76° zurück. Die Ueberführung des *o*-Chlorbenzaldoxims in Acetat und die Rückbildung desselben in Oxim wurden quantitativ ausgeführt, es ergaben:

0.52 g Oxim (Acetylirt und wieder verseift) 0,505 g Oxim zurück.

Das gewöhnliche *o*-Chlorbenzaldoxim ist also gleichfalls ein echtes Anti-Aldoxim, was inzwischen auch von Behrend, dem Entdecker des Chlorsynbenzaldoxims, bestätigt worden ist.

o-Anisantialdoxim



Das mir von Prof. Goldschmidt freundlichst überlassene Oxim bildet mit Natronlauge ein krystallisirtes Natronsalz. Sein festes krystallinisches Chlorhydrat gibt bei der Zersetzung mit Sodalösung das ursprüngliche Oxim zurück.

Acetat. Die beim Ueberschichten des Oxims mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid entstandene, schwachgefärbte Lösung erstarrte erst

nach 14 tägigem Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum; das aus absolutem Aether umkrystallisirte Acetat schmilzt bei 40°.

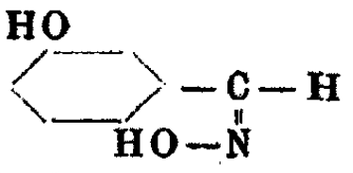
Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$
N	7.23	7.25 pCt.

Dasselbe ist löslich und unzersetzt umkrystallisirbar aus organischen Lösungsmitteln, spaltet aber mit heissem Wasser bereits Essigsäure ab, indess unter Rückbildung des ursprünglichen Oxims vom Fp. 92°, ebenso bei der Behandlung mit Alkalien. Dem *o*-Anisaldoxim, bezw. seinem Acetat kommt also ebenso wie den vorhergehend untersuchten *o*-substituirten Aldoximen die Anti-Configuration zu.

Dass das Salicylaldoxim nach Beckmann's [1]) Untersuchungen ebenfalls die analoge Configuration besitzt, wurde bereits im Eingange erwähnt.

Nach den *o*-substituirten Benzaldoximen wurden noch *m*- und *p*-Oxybenzaldoxim in den Kreis der Untersuchung gezogen.

m-Oxybenzaldoxim 

m-Oxybenzaldehyd wurde nach den Angaben von Tiemann [2]) aus *m*-Nitrobenzaldehyd durch Ueberführung in *m*-Amidobenzaldehyd, Diazotirung desselben und Zersetzung des gebildeten Diazozinnchlorid-Doppelsalzes durch Kochen mit Wasser, in allerdings nur wenig befriedigender Ausbeute erhalten.

Aus dem reinen Aldehyd vom Fp. 104° wurde das Oxim nach der mehrfach beschriebenen Methode zunächst als gelblich gefärbtes, nur äusserst langsam erstarrendes Oel erhalten. Aus absolutem Aether krystallisirte es in kleinen, stachlig gruppirten Warzen vom Fp. 87—88°.

Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_2$
N	10,35	10.2 pCt

Das *m*-Oxybenzaldoxim ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Das weisse, sehr voluminöse, krystallinische Chlorhydrat vom Fp. 140° bildet mit Sodalösung zersetzt, das Oxim vom Fp. 87—88° zurück.

Das Acetat, auf die bekannte Weise in glänzenden Schüppchen erhalten, schmilzt, auf der Thonplatte mit Chloroform gewaschen, bei 122°.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3320.

[2]) Diese Berichte XV, 2044.

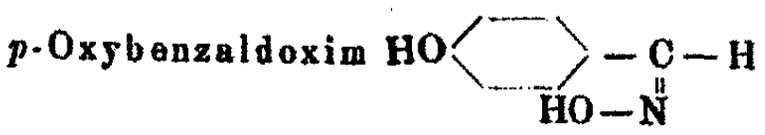
Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
N	7.64	7.88 pCt.

Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, kann aus heissem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden und liefert, mit Alkalien behandelt, ebenfalls das ursprüngliche Oxim vom Fp. 87—88° zurück.

Um ganz sicher zu sein, dass dieses *m*-substituirte Oxim kein Isomeres zu bilden vermag, wurde sein bei 140° schmelzendes Chlorhydrat direct nach der Zersetzung mit Sodalösung in aetherischer Lösung mit Essiganhydrid versetzt. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde jedoch auch hierbei das eben beschriebene Acetat vom Fp. 122° gewonnen.

Ebenso wie das *o*-Oxybenzaldoxim tritt also auch das *m*-Derivat nur in der Anti-Configuration auf.

p-Oxybenzaldoxim 

wurde nach den Angaben von Lach[1]) dargestellt. Sein Schmelzpunkt wurde um 7—8° höher gefunden, nämlich nicht bei 65°, sondern bei 72—73°. Ausserdem erwähnt Lach nicht, dass das Oxim mit Wasser krystallisirt, beim Stehen über Schwefelsäure verwittert, und dabei in ein weisses, amorphes Pulver vom Fp. 112° zerfällt.

Das auf die bekannte Weise und auch beim Stehenlassen des wasserfreien Oxims über Salzsäure im Exsiccator erhaltene Chlorhydrat schmilzt bei 160—165° unter Zersetzung und bildet mit Sodalösung ebenfalls das Oxim vom Fp. 72—73° zurück.

Das Acetat auf mehrfach bereits angegebene Weise mit Essiganhydrid gebildet, krystallisirt in glänzenden Tafeln bezw. Nadeln vom Fp. 114—115°.

Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
N	7.74	7.82 pCt.

Es ist unzersetzt umkrystallisirbar aus verdünntem Alkohol und Wasser. Mit Sodalösung zersetzt, bildet es das Oxim vom Fp. 72—73° zurück. Dass in diesem Falle auch nicht vorübergehend ein Stereoisomeres entstand, wurde, wie beim *m*-Oxyoxim, dadurch nachgewiesen, dass aus dem mit Sodalösung zersetzten Chlorhydrat durch Behandlung der trockenen aetherischen Lösung mit Essiganhydrid ebenfalls nur das ursprüngliche Acetat erhalten wurde. Beim Behandeln des Oxims mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur wurde, wie

[1]) Diese Berichte XVI, 1787.

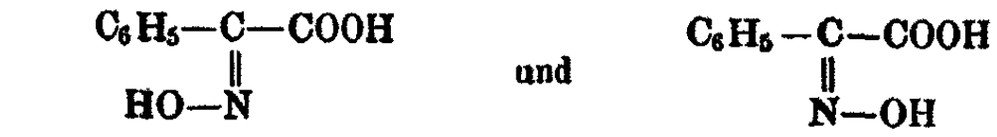
übrigens auch beim Metaderivat, kein Acetat, sondern nur Chlorhydrat vom Fp. 160—165°, aber beim Kochen sowohl mit Acetylchlorid als auch mit Essiganhydrid, *p*-Oxybenzonitril gebildet. Die Umwandlung des Oxims in Acetat und die Rückbildung des Oxims beim Verseifen wurde quantitativ durchgeführt; aus 0.63 g Oxim wurden dabei 0.61 g zurückerhalten, — ein genügender Nachweis dafür, dass es ebenfalls der Antireihe zugehört.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

280. Walther Dollfus: Ueber die Configuration von γ-Ketoximsäuren.

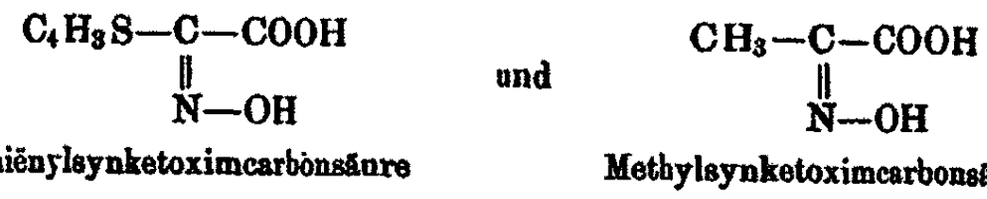
(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nach den Untersuchungen von Prof. A. Hantzsch bestehen die α-Ketoximsäuren R.CNOH.COOH bei günstiger Beschaffenheit des mit R bezeichneten Kohlenwasserstoffrestes in den beiden möglichen Configurationen; beispielsweise ist dies der Fall für $R = C_6H_5$, also bei den Oximen der Phenylglyoxylsäure:



Phenylantiketoximcarbonsäure und Phenylsynketoximcarbonsäure.

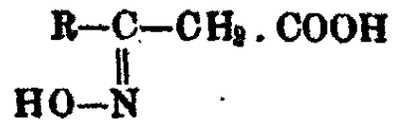
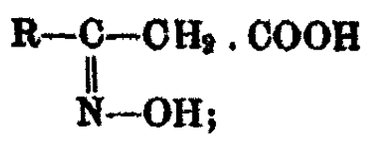
Indessen ist hier, im Gegensatz zu den Benzaldoximen, das Antiderivat bereits sehr labil, und die Oxime der Thiënylglyoxylsäure und Brenztraubensäure lassen sich überhaupt nicht mehr in der Anti-Configuration erhalten, sondern bestehen nur in den Formen der



Thiënylsynketoximcarbonsäure und Methylsynketoximcarbonsäure;

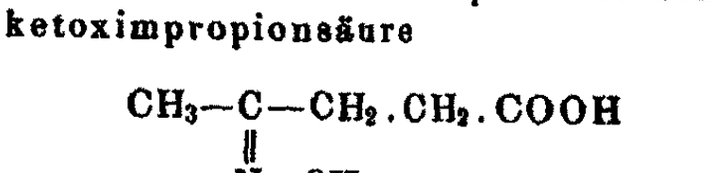
Thatsachen, die auch so ausgelegt werden können, dass das Carboxyl das Oximhydroxyl sehr energisch anzieht, während Phenyl, Thiënyl und Methyl in abnehmender Reihe umgekehrt wirken.

Bei den β-Ketoximsäuren R—CNOH—CH_2.COOH sind diese Verhältnisse noch mehr zu Ungunsten der Anticonfiguration verschoben; denn die einbasischen β-Ketoximsäuren bestehen nach Hantzsch nicht in den zwei denkbaren Configurationen

und

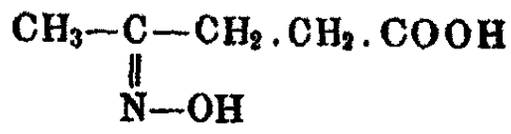
ja, wenn R = CH_3 bez. C_6H_5, überhaupt nicht einmal im freien Zustande. Sie verhalten sich vielmehr ähnlich den γ-Oxysäuren; wie die Laktone, so geben sie spontan unter Austritt von Wasser innere Ketoximsäure-Anhydride, sogen. Isoxazolone nach Claisen oder Synoxazolone nach Hantzsch:



wodurch natürlich dargethan wird, dass die freien β-Ketoximsäuren im Sinne der zweiten obigen Raumformel Synketoximessigsäuren darstellen. Die bei den α-Ketoximcarbonsäuren bereits labile Anti-Configuration verschwindet also hier völlig.

Die auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch ausgeführte Untersuchung der γ-Ketoximsäuren R.CNOH.CH_2.CH_2.COOH hat bezw. deren Configuration folgendes ergeben:

Das Oxim der Lävulinsäure, CH_3.CNOH.CH_2.CH_2.COOH (die Methylketoximpropionsäure) besteht, wie die von Erdmann[1]) untersuchten verwandten Oxime der Benzallävulinsäure und Benzyllävulinsäure nur in einer Form. Die Configuration des Lävulinsäureoxims liess sich zwar durch besonders angestellte Versuche nicht direkt ermitteln, weil die typischen Reactionen überhaupt versagten — indessen ist es, wegen der Analogie mit den einzig stabilen, bezw. begünstigten Configurationen der β- und α-Ketoximsäuren, d. i. wegen der überall beobachteten Anziehung des Oximhydroxyls durch das Carboxyl und dessen Abstossung durch das Methyl so gut wie sicher, dass auch das Lävulinsäureoxim die entsprechende Configuration der Methylsynketoximpropionsäure



besitzt und dass das gleiche für die verwandten γ-Ketoximsäuren gelten wird. In einem einzigen Falle, nämlich beim Oxim der Benzoylpropionsäure, C_6H_5—CNOH—CH_2.CH_2.COOH sind beide Isomere beobachtet worden, wobei indess das zweite Oxim im freien Zustande so rasch, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in das gewöhnliche übergeht, dass die durch die Formeln der beiden Phenylketoximpropionsäuren

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 129.

$C_6H_5-C(=N-OH)-CH_2.CH_2.COOH$ äusserst labil $C_6H_5-C(=N-OH)-CH_2.CH_2.COOH$ äusserst stabil

ausgedrückten Isomerieverhältnisse geradezu im Verschwinden begriffen sind.

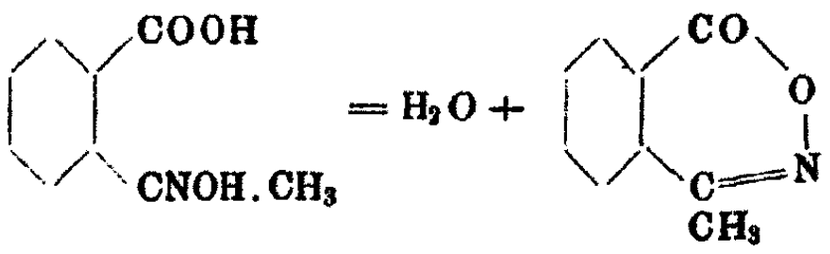
γ-Ketoximsäuren bestehen also in der Regel nur in der Synconfiguration

$$X-C(=N-OH).CH_2.CH_2.COOH$$

und nur ganz ausnahmsweise in der — alsdann äusserst labilen — Anticonfiguration

$$X-C(=N-OH).CH_2.CH_2.COOH$$

Unter diesen Bedingungen könnten sich auch innere Anhydride aus γ-Ketoximsäuren bilden, und in der That sind solche bekannt; beispielsweise das sogen. »Benzallävoxim« (inneres Anhydrid der Benzallävulinsäure)[1]); mehrere aromatische γ-Ketoximsäuren bestehen überhaupt, wie die β-Ketoximsäuren, nicht im freien Zustande; so zerfällt z. B. das Oxim der Acetophenon-*o*-Carbonsäure spontan in sein Anhydrid[2])



und die *o*-Benzoylbenzoësäure zeigt als Oxim nach nicht veröffentlichten Versuchen von A. Miolati ganz dasselbe Verhalten. Die normalen gesättigten γ-Ketoximsäuren, nämlich die oben besprochenen Oxime der Acetopropionsäure und Benzoylpropionsäure sind daher ebenfalls auf Anhydridbildung von mir untersucht worden, wobei indess nur die Unmöglichkeit dieser Reaction dargethan wurde. Ferner war es auch denkbar, dass diese Oxime bereits an sich dem Anhydrittypus entsprächen im Sinne der Formel

$$X-C(=N-O-)-CH_2.CH_2.C(OH)_2$$

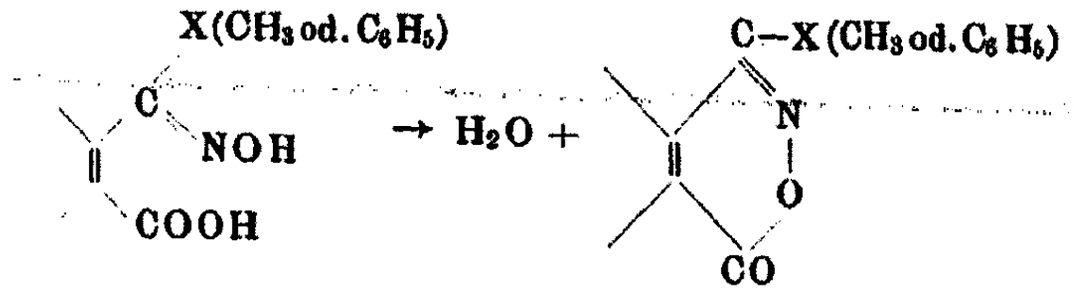
[1]) Erdmann, Ann. 254, 184.

[2]) Gabriel, diese Berichte, XVI, 1995.

Allein auch diese Formel wurde durch die von Hantzsch und Miolati bestimmte Leitfähigkeit widerlegt; denn die hierbei ermittelte Affinitätsconstante ist die einer echten Carbonsäure und viel zu gross für ein inneres Anhydrid von der obigen Formel.

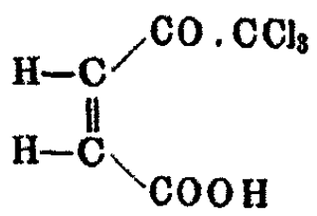
Für die innere Anhydridbildung der γ-Ketoximsäuren scheint also folgendes zu gelten:

Die aromatischen γ-Ketoximsäuren anhydrisiren sich spontan; dies wird wahrscheinlich durch den Benzolring selbst veranlasst; denn hierbei müssen sich die Gruppen CNOH und COOH, ähnlich wie bei der Maleïnsäure, in Nachbarstellung befinden und können daher leicht intramolecular reagiren:



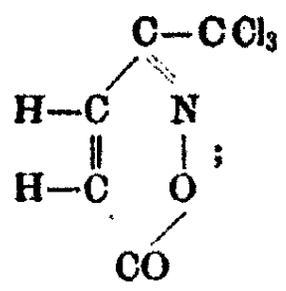
Die gesättigten γ-Ketoximsäuren lassen sich nicht anhydrisiren; bei diesen können sich die betr. Gruppen COOH und CNOH, ähnlich wie die beiden Carboxyle bei der Bernsteinsäure, ausweichen und wahrscheinlich entspricht die entfernteste, bezw. Gegenstellung derselben, dem begünstigten Zustande, sodass desshalb die Anhydridbildung nicht eintritt. Es dürften also nur die ungesättigten, maleïnoïden γ-Ketoximsäuren mit benachbarter Stellung der Oxim- und Carboxylgruppen ausschliesslich als Anhydride bestehen, die übrigen dagegen nicht oder nur unter noch nicht näher definirbaren, besonders günstigen Bedingungen, wie z. B. das Oxim der Benzallävulinsäure.

Ein neues Beispiel für den letzterwähnten Fall wurde von mir durch Untersuchung des Verhaltens der Trichloracetylacrylsäure [1]) gegen Hydroxylamin beizubringen gesucht; denn diese besitzt, zufolge ihrer Spaltbarkeit in Chloroform und Maleïnsäure und ihrer Entstehung aus Benzol, die maleïnoïde- oder Syn-Configuration



hätte also ein inneres Ketoximanhydrid geben können:

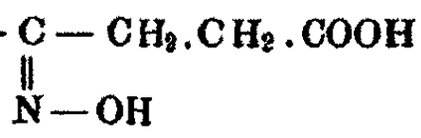
[1]) Ann. Chem. Pharm. 223, 170.



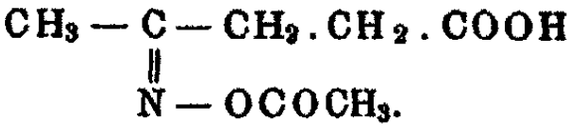
indessen waren die Versuche insofern resultatlos, als in Folge secundärer Reactionen überhaupt nicht das normale Oxim, bezw. ein einfaches Derivat dieser leicht veränderlichen Säure, sondern anscheinend ziemlich complicirte Substanzen entstanden.

Specieller Theil.

Oxim der Laevulinsäure; Methylketoximpropionsäure,



zuerst von Ad. Müller[1]) vom Fp. 95—96° erhalten, wird zweckmässig aus ihrem Kalksalz durch Umsetzung mit salzsaurem Hydroxylamin dargestellt, wobei es aus der concentrirten Lösung ohne weiteres krystallisirt. Das Oxim bildet mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung ein Chlorhydrat, aus dem man mit Sodalösung das ursprüngliche Oxim zurückerhält.

Acetat, 

Beim Ueberschichten mit der berechneten Menge Essiganhydrid löst sich das Oxim rasch mit schwach gelblicher Farbe. Nach längerem Stehen im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure erstarrt die Flüssigkeit zu grossen, wasserhellen Krystallen, die auf der Thonplatte mit Ligroïn gewaschen den Fp. 74—75° zeigen. In Acetylchlorid löst sich das Oxim gleichfalls sofort; doch erstarrt die Flüssigkeit selbst bei langem Stehen nicht freiwillig, sondern erst nachdem man mit einer Spur bereits festen Acetates geimpft hat, dann aber ebenfalls zu demselben bei 74—75° schmelzenden Produkt.

Stickstoffbestimmung

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_4$
N	8.3	8.1 pCt.

Das Acetat ist unverändert umkrystallisirbar aus Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen spaltet es unter Schwärzung Essig-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1617.

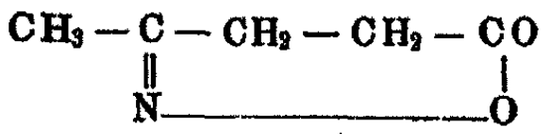
säure ab und verbreitet einen stark pyridinähnlichen Geruch. In Soda löst es sich leicht unter Kohlensäureentwicklung und ergiebt alsdann nach dem Ansäuern das ursprüngliche Oxim vom Fp. 95 bis 96° zurück.

Alle Versuche, die in der Absicht angestellt wurden, die Configuration dieses Oxims direct zu bestimmen, ergaben kein entscheidendes Resultat.

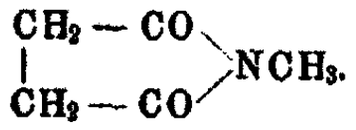
Durch Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung konnte es nicht nach Art der Ketoxime umgelagert werden, sondern verkohlte vollständig.

Auch mit concentrirter Schwefelsäure gelangt man nicht zu einem befriedigenden Resultat; die hierbei stattfindende Reaction ist übrigens bereits bekannt und an sich, besonders aber auch stereochemisch von Interesse.

Hierbei entsteht bekanntlich eine wasserärmere Verbindung, aber nicht wie **Rischbieth**[1]) glaubte, das Oximanhydrid,

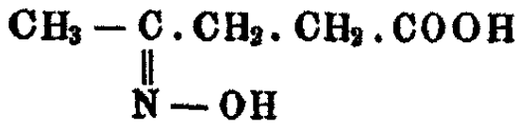


sondern nach **Bredt** und **Böddinghaus** durch intramoleculare Umlagerung das isomere Methylsuccinimid:

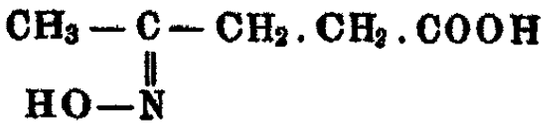


Diese Reaction lässt sich zwar unter Vorbehalt, aber doch befriedigend folgendermaassen stereochemisch erklären:

Das im freien Zustande allein bestehende Lävulinsäureoxim von der Configuration der Methylsynketoximpropionsäure



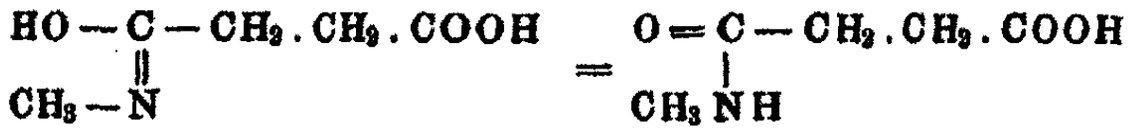
wird durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zuerst umgelagert in die stereoisomere Methylantiketoximpropionsäure



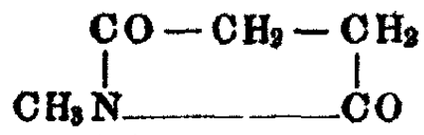
Nunmehr wechseln aber augenblicklich im Sinne von Beckmann's Umlagerung und gemäss ihrer Deutung durch A. Hantzsch

[1]) Diese Berichte XX, 2669.

die einander benachbarten Gruppen Methyl und Oximhydroxyl ihre Plätze; es entsteht, zunächst in ihrer tautomeren Form, Methylsuccinaminsäure:



und aus dieser endlich durch Wasserabspaltung



Methylsuccinimid.

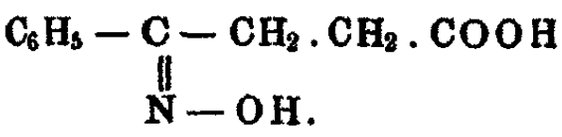
Diese Vermuthung wird in gewissem Sinne gestützt durch Beobachtungen an dem in zwei Isomeren erhältlichen

Oxim der Benzoylpropionsäure = Phenylketoximpropionsäure, $C_6H_5 - CNOH - CH_2 . CH_2 . COOH$.

Benzoylpropionsäure wurde nach dem von Burker[1]) angegebenen Verfahren durch Condensation von Benzol mit Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in befriedigender Ausbeute erhalten.

1) Phenylsynketoximpropionsäure,

(stabiles Oxim)



Benzoylpropionsäure wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der anderthalbfachen Menge von salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Aus dieser alkalisch gebliebenen Lösung wird nach mehrstündigem Stehen durch verdünnte Schwefelsäure das Oxim als weisser Krystallbrei ausgefällt, abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser in langen spiessigen Nadeln vom Fp. 129° gewonnen.

Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$
N	7.31	7.25 pCt.

Das Oxim verhält sich ganz wie das Lävulinsäureoxim als offene Verbindung, indem es Carbonate unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzt. Es ist leicht in Alkohol und Aether, sowie in heissem Wasser, aber kaum in kaltem Wasser löslich. Das weisse, langsam

[1]) Ann. de chim. et de phys. [5] XXVI, 435.

in Warzen krystallisirende Chlorhydrat giebt beim Behandeln mit Sodalösung das Oxim vom Fp. 129° zurück. Die nach Beckmann bez. Hantzsch versuchte Umlagerung des Oxims mit Phosphorpentachlorid führte zu gänzlich verschmierten Producten.

Durch Essiganhydrid oder Acetylchlorid ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels wird das Oxim vollständig verkohlt. Verdünnt man dagegen mit etwa der zehnfachen Menge an absolutem Aether, so hinterbleibt nach dem Verdunstenlassen der ätherischen Lösung über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum ein in zarten weissen Nadeln krystallisirendes Acetat, $C_6H_5 . C\begin{cases} CH_2 . CH_2 . COOH \\ NO . COCH_3 \end{cases}$, das mit Ligroïn gewaschen und aus absolutem Aether umkrystallisirt, den Fp. 99° besitzt.

Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_4$
N	6.1	5.96 pCt.

Das Acetat lässt sich unzersetzt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol umkrystallisiren, ist in der Kälte ziemlich beständig gegen Carbonatlösung, wird aber beim Kochen mit Soda oder auch mit Wasser allein in Essigsäure und das ursprüngliche Oxim vom Fp. 129° gespalten, anhydrisirt sich also ebenfalls nicht.

Bei der Behandlung der Benzoylpropionsäure mit alkalischer Hydroxylaminlösung lässt sich ein isomeres Oxim nicht nachweisen; bei der Digestion mit salzsaurem Hydroxylamin bleibt sie unverändert. Dagegen wurde — wider Erwarten — auf folgendem Wege das Stereoisomere aufgefunden:

Analog wie Bredt und Böddinghaus durch mehrstündiges Erwärmen des Lävulinsäure-Oxims mit concentrirter Schwefelsäure das Methylsuccinimid erhalten hatten, hoffte ich bei gleicher Behandlung des Oxims der Benzoylpropionsäure zum Phenylsuccinimid zu gelangen. Indess hinterblieb nach längerem Erwärmen des Oxims mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und nachherigem Verdünnen mit Wasser und Ausäthern der Flüssigkeit nur eine unansehnliche, schmierige Masse, die schwefelhaltig war, wohl eine Sulfonsäure darstellte und daher nicht weiter untersucht wurde.

Dagegen erhält man unter etwas anderen Bedingungen die stereoisomere

2. Phenylantiketoximpropionsäure (labiles Oxim),

$$C_6H_5 — C(=N — OH) — CH_2 . CH_2 . COOH$$

Lässt man das ursprüngliche Oxim vom Fp. 129° bei gewöhnlicher Temperatur mindestens zwei Tage lang mit concentrirter

Schwefelsäure überschichtet stehen, so löst es sich darin langsam mit schwach gelblicher Farbe. Verdünnt man nun so vorsichtig mit Eiswasser, dass die Temperatur nur ganz wenig über 0° steigt, so fällt ein weisser Krystallbrei aus, der auf der Thonplatte mit Eiswasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction gewaschen und rasch getrocknet, in der Regel bei 95—96°, einige Male aber bereits bei 92° schmolz. Eine mit dem frisch bereiteten Oxim vom Fp. 96° vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$
N	7.35	7.25 pCt.

Dass der Körper wirklich dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das vorher behandelte Oxim, geht indess am deutlichsten daraus hervor, dass der Schmelzpunkt der frisch bereiteten Substanz beim Stehenlassen an der Luft allmählich bis auf 129°, den des normalen Oxims, steigt. Ein quantitativer Versuch zeigte ferner, dass dies ohne die geringste Gewichtsveränderung geschieht; nur ging die Umwandlung des niedrig schmelzenden Oxims in das normale im Exsiccator etwas langsamer vor sich, als an der Luft.

Allem Anscheine nach hat man es also hier mit dem ausserordentlich labilen Isomeren des normalen Oxims der Benzoylpropionsäure zu thun, dessen überaus grosse Empfindlichkeit allerdings die Darstellung von Derivaten (Acetaten und Salzen) vollständig verhindert.

Das Vorhandensein dieser Isomerie beim Oxim der Benzoylpropionsäure und deren Fehlen beim Oxim der Lävulinsäure erklärt sich wohl folgendermaassen:

Die in beiden Oximen vorhandene Gruppe $-CH_2-CH_2-COOH$ wirkt auf das Oximhydroxyl sehr stark anziehend, so dass für beide die Configuration der Synketoximpropionsäuren

$$CH_3-\overset{\|}{\underset{N-OH}{C}}-CH_2.CH_2.COOH \quad \text{und} \quad C_6H_5-\overset{\|}{\underset{N-OH}{C}}-CH_2.CH_2.COOH$$

ausserordentlich bevorzugt ist. Da nun aber andererseits die Configuration $\overset{CH_3-C}{\underset{HO-N}{\|}}$ noch nie, die Configuration $\overset{C_6H_5-C}{\underset{HO-N}{\|}}$ aber häufig beobachtet worden ist, da also CH_3 sehr wenig, C_6H_5 aber ziemlich stark anziehend wirkt, so ist das Oxim der Lävulinsäure überhaupt nicht in der Configuration der Methylantiketoximpropionsäure

$$CH_3-\overset{\|}{\underset{HO-N}{C}}.CH_2.CH_2.COOH,$$

das der Benzoylpropionsäure als Phenylantiketoximpropionsäure

$$C_6H_5-C(=N-OH).CH_2.CH_2.COOH$$

wenigstens vorübergehend isolirbar.

Immerhin wirkt das Phenyl gegenüber dem Radical $CH_2.CH_2.COOH$ so schwach, dass diese zweite stereoisomere Form im freien Zustande an der äusseren Grenze der Existenzfähigkeit steht.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Trichloracetylacrylsäure, $CCl_3-CO-CH=CH-COOH$.

Die Trichloracetylacrylsäure wurde nach den Angaben von Kekulé [1]) durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Benzol annähernd in der angegebenen Ausbeute erhalten.

Da sich die Trichloracetylacrylsäure durch Alkalien sofort in Chloroform und Maleïnsäure spaltet, so war die Darstellung eines Oxims nach Art der vorhergehenden γ-Ketoximsäuren in alkalischer Lösung ausgeschlossen. Durch salzsaures Hydroxylamin wird die Säure selbst beim Kochen nicht verändert, dagegen wird sie durch neutrale Hydroxylaminlösung in einen stickstoffhaltigen Körper verwandelt — am besten folgendermaassen:

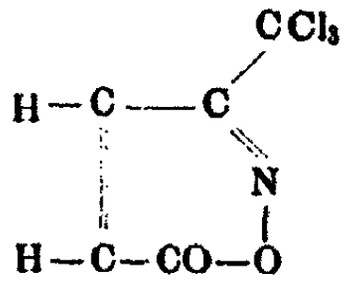
Man neutralisirt 12 g salzsaures Hydroxylamin in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat, fügt Aether hinzu, filtrirt vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab, löst in der so erhaltenen Lösung von freiem Hydroxylamin 10 g Trichloracetylacrylsäure und lässt unter fortwährendem Ersatz des verdunstenden Aethers durch Hydroxylaminlösung im Vacuum stehen. Die Lösung trübt sich erst nach mehrtägigem, ruhigem Stehen milchig und scheidet dann langsam mikroskopisch kleine, glänzende Krystallschüppchen von ausserordentlich süssem Geschmacke ab, deren Menge durch Zusatz von noch mehr Aether wesentlich vermehrt wird. Die Kryställchen waren in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, wurden daher successive mit diesen Flüssigkeiten gewaschen, zeigten aber nie einen scharfen Schmelzpunkt. Gegen 115° begannen sie braun zu werden, gegen 140° wurden sie flüssig.

Die Analysen zweier unabhängig von einander bereiteten Producte stimmten zwar unter einander recht gut überein:

	I.	II.
N	12.9	12.75 pCt.
C	23.46	23.85 »
H	3.25	3.09 »
Cl	29.5	29.6 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 223, 170.

indess weder auf das normale Oxim noch auf dessen Anhydrid:



noch überhaupt auf irgend eine einfache Formel. Da auch die Beschaffung der Trichloracetylacrylsäure ebenso wie ihres Hydroxylaminderivates äusserst mühselig und zeitraubend war, so wurde von der weiteren Untersuchung dieses Productes abgesehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

281. Hugo Schiff: Polymethylenbasen aus Benzidin und Tolidin.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Eine kurze Notiz über das Verhalten zweisäuriger aromatischer Basen habe ich in diesen Berichten XXIV, 2130 mitgetheilt. Es wurde namentlich bezüglich des Benzidins berichtet, dass es in weingeistiger Lösung mit Formaldehyd eine bei 140—141° schmelzende krystallisirbare Verbindung erzeuge, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Nädelchen eines rothen Chlorhydrats ausscheide. Aus letzterem konnte die darin enthaltene Base als gelbe mikrokrystallinische Verbindung erhalten werden.

Die zunächst aus Benzidin und Formaldehyd entstehende Verbindung wurde nicht analysirt; höchst wahrscheinlich ist sie ein dem Methylenanilin (Anhydroformaldehydanilin) entsprechendes Dimethylenbenzidin. Zur Darstellung des mittels Salzsäure entstehenden Umwandlungsproductes ist es nicht nöthig, zuerst die farblose primäre Verbindung rein darzustellen.

Löst man Benzidin in etwas überschüssiger Salzsäure, bis das zuerst sich bildende in kalter Salzsäure wenig lösliche Chlorhydrat sich beim Erwärmen wieder vollständig gelöst hat, giebt dann Formaldehyd zu und erhält die Flüssigkeit auf 70—80°, dann färbt sie sich rasch gelb, orange und schliesslich tief roth und scheidet alsbald das neue Chlorhydrat in grossen rothen Flocken ab. Abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann zwischen Löschpapier getrocknet,

giebt die Verbindung allmählich, auch im Exsiccator, Salzsäuredämpfe ab. Leichter erfolgt der Säureverlust beim Erwärmen mit Wasser. Aus grösseren Mengen salzsäurehaltigen Alkohols kann die Verbindung umkrystallisirt werden und scheidet sich dann in aus sehr feinen rothen Nadeln bestehenden Flocken ab; aber auch diese verlieren an der Luft allmählich viel Säure, sodass das Chlorhydrat nicht von ganz constantem Säuregehalt erhalten werden konnte.

Für die frisch bereitete Verbindung wurde, durch Zersetzung mit warmer Lösung von Natriumcarbonat und Titrirung nach Volhard, 19.9 pCt. als höchster Chlorgehalt gefunden. Dasselbe Präparat enthielt:

14 Tage über Schwefelsäure aufbewahrt . .	15.9 pCt.	Chlor,
14 Tage über festem Kali aufbewahrt . . .	14.5 »	»
Nach einstündigem Erwärmen mit Wasser aber nur noch	2.5 »	»

Zwei andere Präparate, bis zu nahezu constantem Gewicht über Schwefelsäure getrocknet, gaben 15.43 und 14.29 pCt. Chlor.

Ein anderes Präparat wurde durch $^1/_{10}$ Normalkali zersetzt und die Säure durch Zurücktitriren bestimmt. Es wurden 15.28 pCt. Chlor erhalten. Der Neutralitätspunkt musste hierbei durch Lakmuspapier ermittelt werden, da die sich abscheidende Base die Lakmustinktur vollständig entfärbt.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit Wasser färbt sich das Chlorhydrat unter Säureverlust rasch heller, zuletzt rein gelb, hält dann aber immer noch etwas Salzsäure zurück. Die freie Base wird aus dem fein zerriebenen Chlorhydrat leicht durch Ammoniak, besser noch durch halbstündiges Erwärmen mit verdünnter Lösung von Natriumcarbonat abgeschieden. Sie ist ein gelbes, in Wasser und kaltem Alkohol nicht lösliches Pulver. Nur wenig löst sie sich in kochendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten in kleinen Schüppchen ab. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich ohne Schmelzung. Beim Kochen mit Wasser wird allmählich Formaldehyd abgegeben. Mit Säuren bildet sie wieder die rothen Salze.

I. 0.2105 g gaben 0.5975 Kohlensäure = 0.1630 Kohlenstoff.
0.1178 Wasser = 0.0131 Wasserstoff.

II. 0.252 g gaben 0.7103 Kohlensäure = 0.1937 Kohlenstoff.
0.1338 Wasser = 0.0148 Wasserstoff.

III. 0.3127 g gaben 29.4 ccm trocknen Stickstoff bei 12°.5 und 755.5 mm Barom. = 28.0 ccm corr. = 0.0352 g Stickstoff.

IV. 0.2901 g gaben 26 ccm trocknen Stickstoff bei 14° und 754.5 mm Barom. = 24.6 ccm corr. = 0.0309 g Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	
C	77.4	76.9	—	—	pCt.
H	6.2	5.9	—	—	»
N	—	—	11.22	10.65	»

Hiernach enthält die Base noch Sauerstoff. Den Analysen entsprechen am nächsten die Formeln:

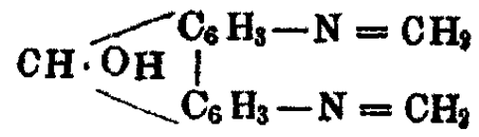
I. $C_{15}H_{12}N_2O = C_{12}H_{12}N_2 + 3CH_2O - 2H_2O$.

II. $C_{16}H_{14}N_2O = C_{13}H_{12}N_2 + 4CH_2O - 3H_2O$.

Für diese berechnet sich in Procenten:

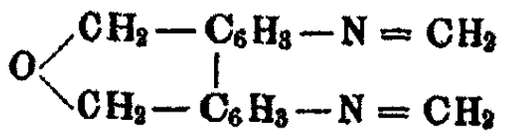
	I.	II.	
C	76.3	76.8	pCt.
H	5.1	5.6	»
N	11.8	11.2	»
O	6.8	6.2	»

Nach Formel I könnte die Base als Verbindung von Formaldehyd mit Dimethylenbenzidin



(Oxydimethylendiamidofluoren) aufgefasst werden. Die Bildungsweise wäre der entsprechenden des Diamidodiphenylmethans analog, so jedoch dass der Formaldehyd zum Stickstoff hier nicht in Parastellung treten kann, weil letztere bereits durch die Verkettung der beiden Benzolreste in Anspruch genommen ist.

Die analytischen Resultate entsprechen besser der Formel II; die Constitution der Verbindung kann als:



aufgefasst werden. Verbindet sich die Base ursprünglich mit 2HCl, so würde ein solches Chlorhydrat 21.9 pCt. Chlor enthalten. Dieses Salz giebt aber erst rascher, später langsamer, Salzsäure ab und der Verlust wird ein allmählicher, wenn das Salz noch etwa $1^1/_3$ Molekül Salzsäure enthält (Berechnet 15.9 pCt. Chlor). Einem Monochlorhydrat entspricht 12.4 pCt. Chlor. Gefunden wurde 14.3—15.9 pCt. Chlor.

Wird das fein zerriebene rothe Chlorhydrat mit wässrigem Platinchlorid digerirt und zuletzt kurze Zeit erwärmt, so verwandelt es sich vollständig in ein orangefarbiges Chloroplatinat. Bei 100° getrocknet gaben:

0.6663 g — 0.1429 Platin = 21.45 pCt.

für $2(C_{16}H_{14}N_2O)$, H_2PtCl_6 berechnet sich 21.38 pCt. Platin, während nach Formel I 22.07 pCt. Platin erhalten werden sollte.

Von obigen beiden Formeln steht I in Beziehung zum Diamidofluoren, II zum Diamidophenanthren. Bei Fortsetzung dieser Arbeit soll versucht werden, ob man zu einer dieser beiden Verbindungen gelangen kann.

Methylentolidin.

Tolidin, Schmp. 129°, verhält sich dem Benzidin ganz ähnlich. Die beim Erwärmen der salzsauren Lösung des Chlorhydrats mit Formaldehyd sich abscheidende rothe Verbindung hat eine mehr rosenrothe Farbe und ist in Alkohol löslicher als das entsprechende Benzidinderivat. In einem über Schwefelsäure getrockneten Chlorhydrat wurde zuerst 13.75 pCt. Chlor, nach der weiteren Reinigung aus Alkohol 12.04 Chlor gefunden. Durch mehrmaliges Behandeln mit heissem Alkohol sank der Chlorgehalt unter 9 pCt.

Die durch Natriumcarbonat abgeschiedene Base ist etwas dunkler gefärbt, verhält sich aber ganz wie das Benzidinderivat. Es verbrennt schwieriger, sodass zuerst nur $\begin{matrix}76.2 \text{ und } 76.8 \text{ pCt. C}\\ 6.8 \text{ » } 6.5 \text{ » H}\end{matrix}$ erhalten wurden. Beim Verbrennen mit pulverigem Kupferoxyd ergab die Analyse

77.60 pCt. Kohlenstoff und 6.76 pCt. Wasserstoff.

Die Formel:

$$O\begin{matrix}\diagup CH_2-C_6H_2<\begin{matrix}CH_3\\N=CH_2\end{matrix}\\ \diagdown CH_2-C_6H_2<\begin{matrix}N=CH_2\\CH_3\end{matrix}\end{matrix} = C_{14}H_{16}N + 4CH_2O - 3H_2O$$

verlangt 77.7 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt. Wasserstoff.

Ein Monochlorhydrat verlangt 11.3 pCt. Chlor. Es tritt also auch hier ein allmählicher Säureverlust erst dann ein, wenn das Dichlorhydrat noch nicht ganz ein Molekül Säure verloren hat. Die Formel:

$$C_{17}H_{16}N_2O = C_{14}H_{16}N_2 + 3CH_2O - 2H_2O$$

verlangt 77.27 pCt. Kohlenstoff und 6.06 pCt. Wasserstoff.

Durch Digestion mit Platinchlorid entsteht ein hell orangefarbenes Chloroplatinat; es darf dabei nicht erwärmt werden, weil sich sonst Platin reducirt. Das Chloroplatinat bleibt unverändert, so lange es in der Kälte sich unter Platinchloridlösung befindet. Sobald letztere

ausgewaschen ist, erfolgt Dunkelfärbung unter sichtlicher Reduction von Platin. Diese Reduction giebt sich auch im Resultat der Analysen zu erkennen. In drei verschiedenen mit möglichster Sorgfalt bereiteten Salzen wurden

22.25 — 22.50 — 22.70 pCt. Platin.

gefunden, während die Formeln

$2(C_{18}H_{18}N_2O)$, H_2PtCl_6	20.15 pCt. und
$2(C_{17}H_{16}N_2O)$, H_2PtCl_6	20.74 »

Platin verlangen.

Methylensulfanilsäure.

Sulfanilsäure löst sich beim Erwärmen reichlich in etwas überschüssigem wässerigem Formaldehyd. Die weinrothe Lösung enthält eine sehr lösliche Säure, welche beim Eindampfen auf dem Wasserbad syrupös zurückbleibt und nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Bei Sättigung mit Baryt und Ausfällen des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure entstehen zwei Baryumsalze. Das eine wurde bis jetzt ebenfalls nur amorph erhalten. Das andere, ebenfalls sehr lösliche krystallisirt, je nach der Temperatur, mit verschiedenen Mengen von Krystallwasser. Nach den bis jetzt vorliegenden Analysen des wasserfreien Salzes entspricht dasselbe einer Säure von der Zusammensetzung: $2C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H} + 3CH_2O - 3H_2O$. Zwei Methylene scheinen den Wasserstoff der Amidgruppe zu substituiren.

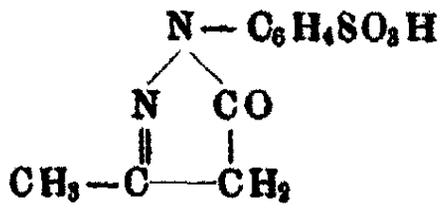
Auch Naphtionsäure bildet beim Erwärmen mit wässrigem Formaldehyd ein mit rother Farbe leicht in Wasser lösliches Methylenderivat.

Florenz, Universitätslaboratorium.

282. Carl Möllenhoff: Ueber Sulfosäuren des Phenylmethylpyrazolons und seiner Derivate. [1])

(Eingegangen am 10. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-*p*-sulfosäure.



Durch Einwirkung der 4—5 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 200—220°, oder besser der 4 fachen Menge rauchender Schwefelsäure [2]) bei Wasserbadtemperatur auf Phenylmethylpyrazolon [3]) entsteht eine Monosulfosäure des letzteren. Den Endpunkt der Reaction erkennt man daran, dass ein Tropfen der schwefelsauren Lösung, stark mit Wasser verdünnt, auf Zusatz von Natriumnitrit kein in Aether lösliches Isonitrosopyrazolon [4]), sondern einen wasserlöslichen, gelb gefärbten Körper giebt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich die Säure krystallinisch ab und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden. Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure ist die Ausbeute quantitativ und das Product sofort rein weiss, während bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure ein Theil der Pyrazolons zersetzt wird und die entstehende Säure mehr oder minder stark gefärbt ist.

0.8266 g lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0.0543 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4S + H_2O$	Gefunden
Wasser 6.62	6.63 pCt.

Die Substanz verliert, auf dem Wasserbade erhitzt, nur unwesentliche Mengen ihres Krystallwassers.

1) 0.2702 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0.2512 g Baryumsulfat.

2) 0.2407 g Substanz gaben 23.3 ccm Stickstoff bei 13.3° und 753.5 mm Druck.

3) 0.2521 g Substanz gaben 23.9 ccm Stickstoff bei 13° und 746 mm Druck.

4) 0.2205 g Substanz gaben, beim Verbrennen mit Bleichromat, 0.3818 g Kohlensäure und 0.0823 g Wasser.

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Jena 1891.

[2]) Es wurde zu diesem und den entsprechenden anderen Versuchen eine rauchende Schwefelsäure von 30 pCt. Anhydrid angewendet.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 238, 137 ff.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 238, 185.

	Berechnet für $C_{40}H_{18}N_2O_4S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	47.24	47.27	—	—	—	pCt.
H	3.94	4.14	—	—	—	»
N	11.02	—	11.14	11.09	—	»
O	25.2	—	—	—	—	»
S	12.6	—	—	—	12.76	»
	100.00 pCt.					

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Sie krystallisirt daraus in kleinen Nädelchen. In absolutem Alkohol und Eisessig ist sie sehr wenig löslich, doch löst sie sich darin auf Zusatz von etwas Wasser. In Aether ist sie unlöslich. Sie hat einen bitteren Geschmack. Sie schwärzt sich bei 290°; bei 320° tritt Aufschäumen ein. Auf dem Platinbleche erhitzt, zeigt sie den charakteristischen Phenylhydrazingeruch und hinterlässt eine voluminöse, sehr schwer verbrennliche Kohle. Fehling'sche Lösung wird von ihr in der Wärme ziemlich leicht reducirt. Sie zeigt folgende Reactionen:

Bei Zusatz von Natriumnitrit zu der angesäuerten Lösung tritt Gelbfärbung ein. Diese Reaction ist charakteristisch. Es bildet sich hierbei wahrscheinlich das Isonitrosoproduct der Sulfosäure. Jedoch gelang es mir nicht, den gelben Körper zu isoliren, da derselbe in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber sehr schwer löslich ist.

Während Pyrazolon beim Kochen mit Eisenchlorid das charakteristische Pyrazolblau [1]) liefert, konnte ein entsprechendes Product der Sulfosäure, auch mit anderen Oxydationsmitteln, nicht erhalten werden. Setzt man zu einer warmen Lösung einige Tropfen Eisenchlorid, so findet eine ziemlich intensive Rothfärbung statt, welche beim Kochen oder bei Zusatz von Salzsäure abnimmt. Diese Unfähigkeit, eine Pyrazolblausulfosäure zu bilden, erscheint um so auffallender, als die unten zu beschreibende Bispyrazolondisulfosäure mit oxydirenden Körpern mit der grössten Leichtigkeit ein solches Product liefert. Auch die für das Pyrazolon charakteristische Reaction mit Ketonen und Aldehyden zeigt die Sulfosäure nicht. Da aber die Säure auch durch Condensation von *p*-Phenylhydrazinsulfosäure mit Acetessigester entsteht. (s. u.), so kommt ihr die obige Formel zu.

Die Salze der Säure wurden dargestellt durch Auflösen von Carbonaten in der wässrigen Lösung der Sulfosäure. Sie sind in Wasser sämmtlich sehr leicht löslich; im reinen Zustand sind sie schön weiss. Die Sulfosäure erweist sich als einbasisch. Die Methylengruppe hat also die sauren Eigenschaften, die sie im Pyrazolon noch hat, eingebüsst.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 155, 171.

Das Calciumsalz kommt aus der concentrirten wässrigen Lösung als weisse Krystallmasse.

0.2727 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0.0650 g Calciumsulfat.

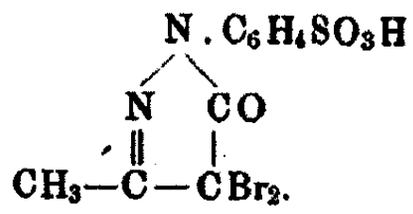
Ber. für $(C_{10}H_9N_2O_4S)_2Ca$	Gefunden
Calcium 7.3	7.01 pCt.

Das Bleisalz besteht aus schön weissen Krystallen.

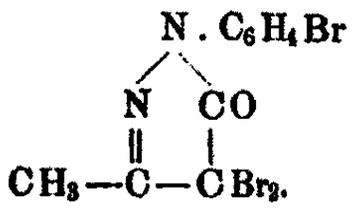
Bei dem Versuche, ein Silbersalz darzustellen, wurde das Silbercarbonat unter lebhafter Kohlensäureentwicklung zu metallischem Silber reducirt. Die Säure hat also auch Silbersalzen gegenüber die reducirende Wirkung des Pyrazolons beibehalten.

Einwirkung von Brom auf die Sulfosäure.

Trägt man in eine mässig warme Lösung der Sulfosäure die zwei Molekülen entsprechende Gewichtsmenge Brom ein und erhitzt zum Sieden, so wird das Brom aufgenommen. Es scheidet sich nur eine geringe Menge des sogleich zu beschreibenden Tribrompyrazolons ab, im übrigen resultirt eine klare Lösung, die nach dem Eindampfen einen in Wasser sehr leicht löslichen nicht krystallinisch erscheinenden Körper hinterlässt, der nicht näher untersucht wurde, aber, nach dem Verlaufe der Reaction zu schliessen, wahrscheinlich Dibrompyrazolonsulfosäure ist, von der Formel:



(1)-Bromphenyl-(3)-methyl-(4)-dibrom-(5)-pyrazolon,
Tribrompyrazolon.



Zu einem besser charakterisirten Producte gelangt man bei der Einwirkung von 3 Molekülen Brom auf die Sulfosäure.

Trägt man in die heisse wässrige Lösung der Pyrazolonsulfosäure (4 g) die 3 Molekülen entsprechende Gewichtsmenge Brom (7.7 g) ein, so wird letzteres aufgenommen, und es scheidet sich ein dunkelgefärbtes Oel ab, welches in der Kälte krystallinisch erstarrt. Der Körper kommt beim schnellen Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, gelblich gefärbten Nädelchen, beim langsamen Verdunsten

im Vacuum entstehen derbe Krystalle. Das Umkrystallisiren muss, wie beim Perbrompyrazolon (s. u.), schnell geschehen, da sich leicht Pyrazolblau-ähnliche Producte bilden. Die Substanz zeigt den Schmelzpunkt 83.5°; derselbe liegt dem des Dibrompyrazolons (80°)[1]) sehr nahe. Sie ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig.

0.3756 g bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz gaben 0.5142 g Bromsilber.

Ber. für $C_{10}H_7N_2OBr_3$		Gefunden
Br	58.39	58.25 pCt.

In analoger Weise entsteht beim Einleiten von Chlor in die heisse wässrige Lösung der Sulfosäure Trichlorpyrazolon.

Tribrompyrazolon aus Pyrazolon.

Bei der leichten Ersetzbarkeit der Sulfogruppe durch Brom erschien es interessant zu ermitteln, ob sich das Tribrompyrazolon nicht auch direct durch Bromirung des Pyrazolons darstellen liesse. In der That lässt es sich aus Pyrazolon gewinnen. Zu einer Lösung des letzteren (5 g) in Eisessig wurde die 3 Molekülen entsprechende Gewichtsmenge Brom (15 g) ebenfalls in Eisessiglösung hinzugefügt und so lange erhitzt, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich. Beim Eingiessen in Wasser schied sich ein Oel aus, welches nicht erstarrte. Es löste sich nur ein Theil desselben in Alkohol. Der Rest bestand aus Zersetzungsproducten. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte das Bromid in schönen Nädelchen aus. Es zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 83.5°, ist also, wie auch die Analyse zeigt, mit dem aus der Sulfosäure erhaltenen Product identisch.

0.3517 g Substanz gaben 0.4789 g Bromsilber.

Ber. für $C_{10}H_7N_2OBr_3$		Gefunden
Br	58.39	57.95 pCt.

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolonperbromid.

Um zu untersuchen, wie viel Brom überhaupt in das Pyrazolon eingeführt werden kann, wurden 5 g Pyrazolon mit 50 g Brom eingeschlossen. Die Reaction begann schon in der Kälte unter heftiger Entwicklung von Bromwasserstoff. Es wurde 3½ Stunden auf 120° erhitzt, das Reactionsproduct in Aether gelöst und das überschüssige Brom durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt. Der Aetherrückstand wurde zwei Mal aus Eisessig umkrystallisirt, wodurch schöne Kryställchen erhalten wurden, die unscharf von 130—134° schmolzen.

0.3049 g gaben 0.4750 g Bromsilber.

	Berechnet für Tetrabromid	Berechnet für Pentabromid	Gefunden
Br	65.1	70.3	66.21 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 288, 177.

Es lag also keine reine Substanz vor, sondern anscheinend ein Gemenge von Pyrazolontetra- und pentabromid, in welchem das erstere in grösserer Menge vorhanden war. (Bei einem anderen Versuche, bei dem dieselben Mengen 6 Stunden auf 135—140° erhitzt wurden, resultirte neben viel Schmiere eine geringe Menge eines nicht rein zu erhaltenden Productes von noch etwas höherem Bromgehalte.)

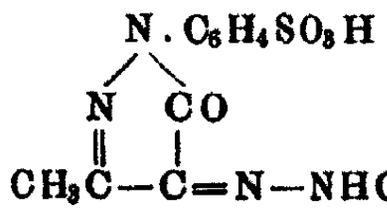
Das Product wurde noch mehrere Male umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt unverändert zwischen 134 und 135° blieb. Eine nun ausgeführte Brombestimmung gab für Tetrabromid stimmende Zahlen.

0.2290 g Substanz gaben 0.3510 g Bromsilber = 0.1494 g Brom.

	Berechnet für Tetrabromid	Gefunden
Br	65.1	65.22 pCt.

Unter den eingehaltenen Bedingungen entsteht also im Wesentlichen ein Tetrabromproduct und wahrscheinlich etwas Pentabromid. Da auf andere Weise schwerlich mehr Brom eingeführt werden kann, so scheint 5 die Maximalzahl der durch Brom substituirbaren Wasserstoffatome zu sein. Dieselben vertheilen sich wohl in der Weise, dass zwei der Methylengruppe und 2 bezw. 3 dem Benzolkern angehören.

Sulfosäure des Phenylhydrazin-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolons[1]), (bezw. des Pyrazolon-azobenzols.)



Zu einer stark alkalischen Lösung des Natriumsalzes der Pyrazolonsulfosäure wurde die berechnete Menge Diazobenzolchloridlösung unter Kühlung hinzugefügt. Nach längerem Stehen wurde in der Hitze ungefähr das gleiche Volum rauchender Salzsäure zugesetzt. Es schied sich ein Oel ab, welches nach dem Kochen fest und krystallinisch wurde. Die Masse wurde abgesaugt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, dann getrocknet und aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser wiederholt umkrystallisirt. Man erhält so stark braungelb gefärbte Kryställchen.

I. 0.1452 g bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz gaben 19.15 ccm Stickstoff bei 9.5° und 756 mm Druck.
II. 0.1964 g gaben 0.0738 g Wasser und 0.3884 g Kohlensäure.

[1]) Ueber die Constitution dieser Verbindung siehe Knorr, diese Berichte XXI, 1201.

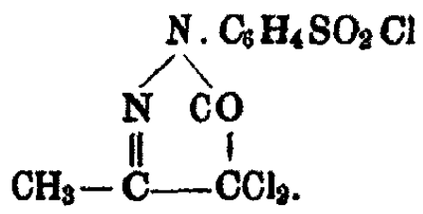
Ber. für $C_{10}H_{14}N_4SO_4$		Gefunden
N	15.64	15.77 pCt.
C	53.63	53.9 »
H	3.91	4.14 »

Die Substanz schmilzt bei 262° unter Zersetzung. Sie löst sich leicht in Wasser, Essigsäure und Weingeist. Sie färbt Wolle schön gelb.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrazolonsulfosäure.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Sulfosäure werden das Hydroxyl der Sulfogruppe und die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Chlor ersetzt. Man gelangt so zum

Sulfosäurechlorid des (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dichlor-(5)-pyrazolons.



Zu seiner Darstellung mischt man in einem Kolben die drei Molekülen Phosphorpentachlorid (2.5 T.) und einem Molekül Pyrazolonsulfosäure (1 T.) entsprechenden Gewichtsmengen und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Dann destillirt man die Phosphorverbindungen auf dem Wasserbade im Vacuum ab und reinigt den Rückstand durch Umkrystallisiren aus Benzol und Auswaschen mit Aether. Die Analyse eines einigemale umkrystallisirten Präparates gab folgende Zahlen:

0.4435 g gaben 0.5615 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_7Cl_3N_2OS$		Gefunden
Cl	31.19	31.32 pCt.

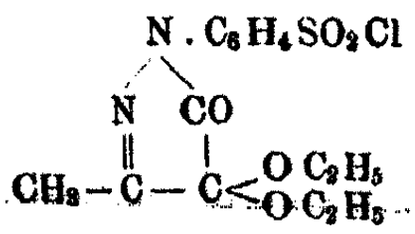
Die reine Verbindung schmilzt bei 130.5°; geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt herunter. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroïn und Aether.

Kocht man eine Probe des Chlorids mit Wasser, so findet eine langsame Umsetzung statt. Eine abfiltrirte Probe gab mit Silbernitrat eine deutliche Chlorreaction.

Es wurde beabsichtigt, aus dem Chlorid mit Hülfe von Natriumalkoholat einen Ester der Dichlorpyrazolonsulfosäure, $C_{10}H_7N_2O.Cl_2.SO_2OR$, darzustellen, welcher nach der Reduction mit nascirendem Wasserstoff den Ester der Pyrazolonsulfosäure, $C_{10}H_7N_2O.H_2.SO_2OR$,

hätte geben müssen. Von diesem Körper war zu erwarten, dass er die Reactionen des Pyrazolons in derselben schönen Weise wie letzteres zeigen würde. Doch musste diese Absicht schon nach dem Versuche, den Dichlorpyrazolonsulfosäureester darzustellen, aufgegeben werden. Es wurden nämlich bei der Behandlung des Chlorids mit der berechneten Menge Natriumalkoholat sogleich 2 Chloratome durch Aethoxylreste ersetzt.

Sulfosäurechlorid des (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-diäthoxylpyrazolons.



0.33 g in absolutem Aether abgewogenes Natrium (1 Atom) wurden in absolutem Alkohol gelöst und hierzu 5 g Säurechlorid (1 Mol.) hinzugefügt. Es setzte sich eine gelbliche Masse zu Boden, die sich als Natriumchlorid erwies. Die Lösung wurde noch eine Viertelstunde auf ca. 50° erwärmt. Nach dem Filtriren wurde mit Wasser ein Oel ausgefällt, das bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Absaugen und längeren Stehenlassen im Exsiccator wurde der Körper mehrere Male aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr und lag scharf bei 68°.

I. 0.3458 g gaben 0.1381 g Chlorsilber.
II. 0.2475 g gaben 0.1176 g Wasser und 0.4201 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{14}H_{17}N_2SO_4Cl$		Gefunden
C	46.60	46.29 pCt.
H	4.72	4.83 »
Cl	9.85	9.88 »

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Aus ersterem krystallisirt er in kleinen roth gefärbten Nädelchen, deren Farbe beim Umkrystallisiren nicht im mindesten abnimmt.

Eine Probe der Substanz wurde einige Zeit mit Wasser erhitzt; sie löste sich vollständig auf. Die Lösung reagirte sauer und gab mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber. Nach dem Verdunsten hinterliess sie Kryställchen eines in Wasser leicht löslichen, nicht näher untersuchten Körpers, offenbar der Sulfosäure des Diäthoxylpyrazolons. Diese Reaction zeigt, dass beim Behandeln des Säurechlorides mit Natriumalkoholat die beiden Chloratome der Me-

thylengruppe ersetzt worden sind, während das Chloratom der SO_2Cl-Gruppe nicht in Reaction getreten ist. Dem Aethoxylkörper dürfte daher die obige Formel zukommen.

Kalischmelze der Pyrazolonsulfosäure.

In der Absicht, ein Oxypyrazolon darzustellen, wurde die Sulfosäure einer Kalischmelze bei ca. 400° unterworfen. Es bildete sich jedoch Phenol, welches mit Hülfe des charakteristischen Tribromphenols nachgewiesen wurde.

Die Reaction verläuft wohl in folgender Weise. Es bildet sich zunächst Oxypyrazolon, doch hält der Pyrazolonkern die Schmelze nicht aus. Er wird abgespalten und unter Bildung brennbarer Gase völlig zerstört.

Condensation von *p*-Phenylhydrazinsulfosäure mit Acetessigester.

Wie schon erwähnt, lässt sich die Pyrazolonsulfosäure auch durch Condensation von Acetessigester mit *p*-Phenylhydrazinsulfosäure darstellen, wodurch ihre Constitution festgestellt wird. Gallinek und von Richter haben eine bequeme Darstellungsmethode dieser Hydrazinsulfosäure angegeben[1]).

Die Condensation findet beim Erhitzen von Hydrazinsulfosäure mit überschüssigem Acetessigester auf 150—160° statt; doch ist die Ausbeute eine äusserst schlechte. Ein befriedigendes Resultat erhält man, wenn man die Componenten in 50procentiger essigsaurer Lösung erhitzt.

Die so erhaltene Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die durch Sulfurirung erhaltene.

I. 0.6489 g der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen auf 120° 0.0434 g Wasser.

II. 0.2344 g wasserfreier Substanz gaben 0.2648 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_4S + 1H_2O$		Gefunden
H_2O	6.62	6.7 pCt.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_4S$		Gefunden
S	12.6	12.82 pCt.

Beide Säuren besitzen ferner dieselbe Löslichkeit.

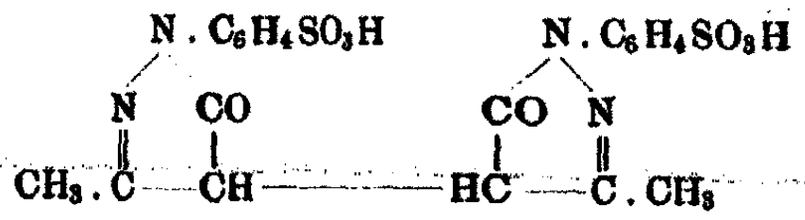
I. 10 ccm einer bei 19.5° gesättigten Lösung der durch Sulfurirung erhaltenen Säure hinterliessen 0.052 g krystallwasserfreie Säure.

II. 10 ccm einer ebensolchen Lösung der synthetischen Säure hinterliessen 0.056 g Säure.

[1]) Diese Berichte XVIII, 3172.

Auch die mikroskopische Vergleichung der Krystallformen der beiden Säuren ergab deren Identität. Es wurde endlich noch das Verhalten der synthetischen Säure gegen Brom und Phosphorpentachlorid untersucht. Mit ersterem wurde Tribrompyrazolon erhalten, welches mit dem aus Pyrazolon und dem aus der gewöhnlichen Sulfosäure erhaltenen an demselben Thermometer bei 83.5° schmolz. Auch das erhaltene Säurechlorid zeigte denselben Schmelzpunkt wie das früher dargestellte.

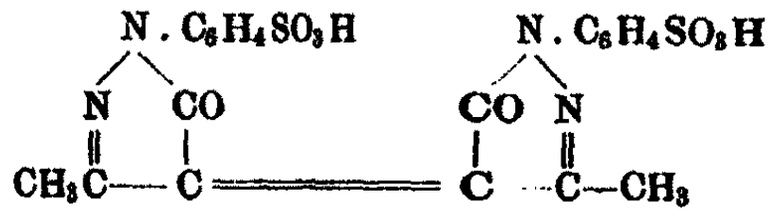
Bispyrazolondisulfosäure,



Diese Verbindung wurde von Besthorn zuerst dargestellt und wird von Knorr[1]) in seiner dritten Mittheilung über synthetische Versuche mit dem Acetessigester ohne nähere Charakterisirung erwähnt. Eine Portion dieser Säure stand mir zur Verfügung.

Sie löst sich in Wasser etwas leichter, als die Sulfosäure des Pyrazolons. In absolutem Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Bis zur Siedetemperatur der Schwefelsäure bleibt sie unverändert.

Ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel entspricht vollkommen dem des Bispyrazolons, ist aber durchaus abweichend von dem der Pyrazolonsulfosäure. Bei vorsichtigem Zusatz von Eisenchlorid, Natriumnitrit oder Bromwasser entsteht sofort eine intensive Blauvioletfärbung, die besonders gegen einen Ueberschuss des Oxydationsmittels sehr unbeständig ist. Diese Färbung rührt offenbar von der dem Pyrazolblau entsprechenden Sulfosäure, der Pyrazolblaudisulfosäure,



her. Die Säure lässt sich am besten auf folgende Weise erhalten. In die wässrige Lösung der Sulfosäure lässt man vorsichtig eine zur vollständigen Oxydation ungenügende Menge Bromdampf einfliessen und setzt dann gesättigte Kochsalzlösung zu. Der Farbstoff wird vollständig ausgeschieden. Er lässt sich auf dem Filter sammeln und durch Waschen mit Wasser von dem grösseren Theile des Kochsalzes befreien. Die wässrige Lösung des so gereinigten Blaus ist in der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 170.

Kälte ziemlich beständig; sie zersetzt sich jedoch schon bei gelindem Erwärmen. Unter diesen Umständen musste auf eine Analyse verzichtet werden.

Setzt man zu einer Lösung der Bispyrazolondisulfosäure mehr Bromwasser, so ist die blaue Färbung nur momentan bemerkbar. Man erhält eine ölige Emulsion einer bromhaltigen Substanz, welche nicht näher untersucht wurde.

Zur Darstellung der Sulfosäure kann man gewöhnliche oder vortheilhafter rauchende Schwefelsäure benutzen. Man erhitzt Bispyrazolon mit der 5- bis 6fachen Menge Schwefelsäure bis nahe zum Siedepunkte der letzteren. Oder man trägt in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure Bispyrazolon ein, wobei kaum eine Temperaturerhöhung stattfindet, und erwärmt dann auf dem Wasserbade. In beiden Fällen erkennt man den Endpunkt der Reaction leicht an der ausschliesslichen Bildung des wasserlöslichen Blaus mit Bromdampf. Man verdünnt einen Tropfen mit Wasser, lässt etwas Bromdampf in die Lösung fliessen und sieht zu, ob sich hinzugefügtes Chloroform blau färbt. Ist dies nicht der Fall, so ist die Sulfurirung beendigt. Man giesst die schwefelsaure Lösung in Wasser ein, aus welchem sich die Sulfosäure krystallinisch abscheidet. Aus Wasser krystallisirt sie in prächtigen weissen Nädelchen. Die Ausbeute ist quantitativ.

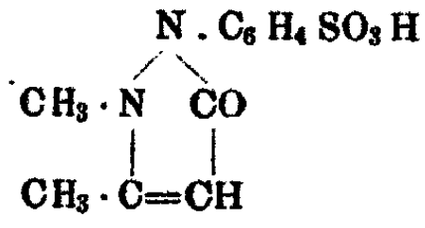
0.7769 g lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0.0759 g Wasser.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4O_2(SO_3H)_2 + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	9.64	9.77 pCt.

0.2630 g auf 120° getrocknete Substanz gaben 0.2465 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4O_2(SO_3H)_2$	Gefunden
S	12.64	12.85 pCt.

Antipyrinsulfosäure.



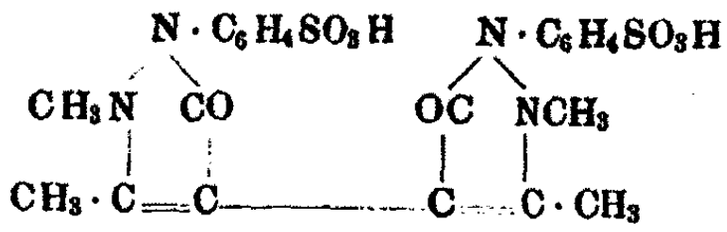
Antipyrin löst sich in rauchender 30procentiger Schwefelsäure unter starker Wärmeentwicklung auf. Jedoch wird es von derselben bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht angegriffen. Bei einem Versuche wurde nach Neutralisation der Lösung mit Baryumcarbonat das Antipyrin quantitativ zurückgewonnen.

Erhitzt man dagegen Antipyrin mit Oleum 4 Stunden auf 130°, so ist die Sulfurirung eine vollständige. Beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser fällt jedoch die Säure nicht aus. Es wurde daher mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb eine zähflüssige Masse, welche beim Trocknen auf 120° glasartig wurde. Dieselbe erwies sich als das reine Baryumsalz der Antipyrinsulfosäure, welche sehr hygroskopisch ist. Angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt giebt es eine blaugrüne Färbung.

0.2696 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben nach dem Veraschen mit Schwefelsäure 0.0930 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $(C_{11}H_{11}N_2O_4S)_2Ba$	Gefunden
Ba	20.41	20.29 pCt.

Bisantipyrindisulfosäure.



Zur Darstellung dieser Säure trägt man Bisantipyrin in die vierfache Menge rauchende Schwefelsäure ein. Es findet, ebenso wie beim Bispyrazolon, keine Temperaturerhöhung statt. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis eine Probe, mit Natronlauge versetzt, sich in Wasser löst. (Bisantipyrin ist in Wasser nahezu unlöslich). Die Flüssigkeit giesst man in Wasser, aus welchem die Säure auskrystallisirt. Sie ist sofort weiss und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Sie ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, leicht in kaltem.

0.3212 g auf 120° getrocknete Substanz gaben 0.2807 g Baryumsulfat.

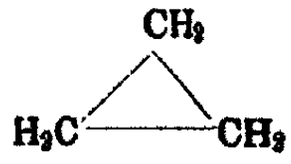
	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_4O_8S_2$	Gefunden
S	11.94	11.87 pCt.

283. J. W. Brühl: Ueber das Trimethylen.

(Eingegangen am 11. Juni.)

In einer Reihe früherer Arbeiten habe ich gezeigt, dass die so genannten ungesättigten Verbindungen sich in spectrometrischer Beziehung, je nach ihrer chemischen Constitution, in verschiedener Weise verhalten. Bei denjenigen Körpern, in welchen Aethylen- oder Acetylengruppen vorhanden sind, stimmt die beobachtete Molecularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ und ebenso die beobachtete Moleculardispersion $\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}\right)\frac{P}{d} - \left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ niemals mit denjenigen Werthen überein, welche sich aus der empirischen Zusammensetzung a priori berechnen lassen. Man findet vielmehr ausnahmslos, dass die beobachteten Constanten grösser sind als die berechneten, und zwar ist das Increment, von anderen Einflüssen abgesehen, abhängig von der Anzahl vorhandener Aethylen- und Acetylengruppen. Ganz anders verhalten sich die alicyclischen Gebilde, das heisst ringförmige Verbindungen, in denen nur einfache, weder Aethylen-, noch Acetylenbindungen vorkommen. Bei solchen Körpern findet man, ebenfalls ganz ausnahmslos, zwischen der beobachteten Molecularrefraction und Moleculardispersion und den aus der empirischen Zusammensetzung ableitbaren Grössen eine sehr annähernde Uebereinstimmung. Dieses optische Verhalten kann zur chemischen Diagnose benutzt werden und es ist bekannt, dass man es seither in der That in zahlreichen Fällen als eines der Hülfsmittel zur Bestimmung der chemischen Constitution der organischen Körper mit Erfolg benutzt hat.

Die erwähnten Verhältnisse sind ursprünglich an Verbindungen mehr oder minder complicirter Zusammensetzung aufgefunden worden, über deren Structur nicht in allen Fällen — wie z. B. bei dem Benzol — Uebereinstimmung herrscht. Es war daher von besonderer Wichtigkeit die nachgewiesenen Regelmässigkeiten an Körpern einfachster Art, über deren Constitution keine Meinungsverschiedenheit besteht, zu prüfen. Diese einfachsten Verbindungen sind:

$H_2C = CH_2$ $\qquad$ $HC \equiv CH$ $\qquad$ 

Für das Aethylen und das Acetylen habe ich vor Kurzem gezeigt[1]), dass nach den Beobachtungen von Dulong und von Mascart in der That die Molecularrefraction diejenigen Incremente ergiebt,

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 18ff. (1891).

welche schon früher von mir für die Aethylen- und die Acetylenbindung in den zusammengesetzteren Derivaten dieser Körper nachgewiesen worden sind. Blieb als drittes und letztes, und auch wohl als wichtigstes Glied in der Kette der Beweisführung das Trimethylen übrig.

Diesem Körper gebührt ein besonderes Interesse wegen seines thermischen Verhaltens. Nach Julius Thomsen ist nämlich die Verbrennungswärme des Trimethylens und des Propylens wenig verschieden, die Spannung in beiden Verbindungen also annähernd gleich. Zieht man von der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} das thermische Aequivalent von nCH_2, nach Stohmann = n 156 Cal. ab, so ergiebt sich:

			Verbr. Wärme pro Gr. Mol. bei const. Druck Cal.	Differenz
Aethylen . . .		C_2H_4	333.3	
	$2CH_2$		312	+ 21.3
Propylen . . .		C_3H_6	492.7	
	$3CH_2$		468	+ 24.7
Trimethylen . .		C_3H_6	499.4	
	$3CH_2$		468	+ 31.4
Isobutylen . .		C_4H_8	650.6	
	$4CH_2$		624	+ 26.6
Trimethyläthylen		C_5H_{10}	807.6	
	$5CH_2$		780	+ 27.6

Wie man sieht, unterscheiden sich die Differenzen der Wärmewerthe von Propylen minus $3CH_2$ und von Trimethylen minus $3CH_2$ unter einander nicht mehr als die Abweichung zwischen anderen Differenzen für die homologe Reihe der Olefine beträgt. Würde man sich allein auf das thermische Verhalten stützen, so könnte man demnach mit einigem Grunde zu der Schlussfolgerung gelangen, das Trimethylen sei ein Homologon der Olefine.

Es war von vornherein nicht ausgeschlossen, dass die annähernd gleichen Spannungsverhältnisse im Propylen und Trimethylen sich auch in den spectrometrischen Constanten ausdrücken würden. Da für die flüssigen Derivate des Propylens — nämlich die Allylverbindungen — ein Refractionsincrement von circa 1.8 und ein Dispersionsincrement von durchschnittlich 0.23 gefunden worden war, so konnten sich also möglicher Weise ähnliche Ueberschüsse auch für das Trimethylen ergeben. Die Feststellung des Thatbestandes war somit für die chemische Spectrometrie von fundamentaler Bedeutung.

Das gasförmige Trimethylen ist bisher in optischer Beziehung noch nicht untersucht worden. Als daher Herr Gustavson, bekannt

durch seine interessanten Arbeiten über das Trimethylen, vor Kurzem das flüssige zweifach gechlorte Trimethylen entdeckte[1]), wandte ich mich an denselben mit der Bitte, mir das kostbare Präparat zur optischen Untersuchung überlassen zu wollen. Der genannte Forscher war so liebenswürdig alsbald eine neue Probe der reinen Verbindung für mich darzustellen und mir zu übersenden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Der flüssige Aggregatzustand des Dichlortrimethylens erleichtert nicht nur im Allgemeinen die genaue Feststellung der optischen Verhältnisse, sondern gestattet insbesondere auch die Bestimmung der Dispersion für den Strahlungsumfang des Wasserstoffspectrums, was bisher bei gasförmigem Aggregatzustande noch nicht erreicht worden ist. Für die vorliegende Frage war aber die Ermittlung der Dispersionsconstanten von ebenso grosser Bedeutung als die der Refractionswerthe.

Die mir übersandten 4 bis 5 ccm Dichlortrimethylen stellten eine vollkommen farblose, nach den Mittheilungen des Hrn. Gustavson zwischen 75 und 76° siedende Flüssigkeit dar. Ob die beiden Chloratome in dieser Verbindung $C_3H_4Cl_2$ an zwei verschiedene oder an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet sind, ist zur Zeit noch nicht sicher entschieden, doch ist nach Gustavson's Darlegungen[2]) die letztere Annahme die wahrscheinliche. Für die hier zu lösenden Fragen ist es übrigens ohne entscheidende Bedeutung, welche der beiden möglichen Structurformeln



dem Dichlortrimethylen zukommt, da die Molecularrefraction und auch die Moleculardispersion durch derartige Stellungsisomerien nur in geringerem Grade beeinflusst wird.

Die Messung der physikalischen Constanten ergab nun folgende Resultate:

Dichte	Brechungsindices n bei 17.7°.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
1.2071	1.43494	1.43729	1.43751	1.44021
$d_4^{17.7}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
1.2105	1.44292	1.44632	1.45131	1.45430

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2166	0.2178	0.2226	0.0060	24.05	24.18	24.70	0.65
berechnet für $C_3H_4Cl_2$:				23.54	23.70	—	0.61

[1]) G. Gustavson, Journ. für prakt. Chem. **42**, 495 (1890).
[2]) loc. cit. 500.

Schon ein erster Ueberblick lehrt, dass die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Constanten durchgehends eine befriedigende ist. Man findet zwar in allen Fällen die beobachteten Werthe etwas grösser, doch erreichen die Ueberschüsse bei weitem nicht das Increment der Aethylenbindung, welches für die Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ ungefähr 1.8 und für die Moleculardipersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ beiläufig 0.23 beträgt.

Dass die bei dem Dichlortrimethylen vorkommenden Abweichungen von circa + 0.5 in Bezug auf die Refractionswerthe $\mathfrak{M}$ nur von Versuchsfehlern herrühren, darf man freilich nicht ohne weiteres annehmen, insofern nämlich bei dem vorliegenden Moleculargewicht 111 der Versuchsfehler in der Regel nicht den Betrag von 0.3 überschreitet, obwohl auch schon grössere Abweichungen beobachtet worden sind. Die Ursache der etwas vergrösserten Refractionswerthe kann aber möglicher Weise auch zum Theil in der Häufung der beiden Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom — nach der wahrscheinlichen Structurformel des vorliegenden Körpers — liegen. Denn durch derartige Anhäufung wächst in der That, wie ich schon früher[1]) gezeigt habe, die Atomrefraction des Chlors. Sie ist zum Beispiel 5.89 im Aethylenchlorid, aber 5.97 im Aethylidenchlorid, 5.62 im Chloressigester, aber 5.99 im Dichloressigester.

Da der gewöhnliche Beobachtungsfehler in Bezug auf die Moleculardispersion ungefähr 0.03 bis 0.04 für das Moleculargewicht 111 erreicht, so ist also die hier gefundene Abweichung zwischen dem beobachteten und berechneten Werthe von $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ eine vollkommen zulässige.

Die Molecularrefraction wie die Moleculardispersion ergiebt also übereinstimmend, dass Dichlortrimethylen in optischer Beziehung kein Homologon der Olefine ist. Das Trimethylen verhält sich demnach im Gegensatz zum thermischen Befunde optisch wie chemisch nicht als ein eine Aethylenbindung enthaltender Körper, sondern als ein alicyclisches, gesättigtes Gebilde.

Welche grundlegende Bedeutung dieser Thatsache hinsichtlich der Anwendbarkeit der Spectrometrie für chemisch constitutive Forschungen zukommt, das braucht nach dem vorher Erörterten hier nicht weiter ausgeführt zu werden.

Wie Propylen und Trimethylen annähernd gleiche Wärmeenergien besitzen, so ist dies auch der Fall bei Aethylenoxyd, Propylenoxyd und den entsprechenden isomeren Olefinalkoholen, worauf ich erst vor Kurzem aufmerksam gemacht habe[2]). Aus dem calorimetrischen Verhalten unmittelbar Schlüsse auf die chemische Constitution zu

---

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 176 (1891).
[2]) J. W. Brühl: diese Berichte XXIV, 651 (1891).

ziehen, ist also vorerst noch ziemlich gewagt. Dass die eigenthümlichen Spannungszustände der Alkylenoxyde, welche sich thermisch documentiren, spectrometrisch nicht in Betracht kommen, habe ich ebenfalls kürzlich, und zwar an dem Epichlorhydrin gezeigt[1]). Wie die vorliegende Untersuchung ergab, ist auch der Spannungszustand im Trimethylen ohne merklichen Einfluss auf das spectrometrische Verhalten des Körpers. Dieser glückliche Umstand, dass im Wesentlichen die Bindungs- oder Sättigungszustände, nicht aber die Spannungsverhältnisse für das Refractions- und Dispersionsvermögen der Stoffe maassgebend sind, ermöglicht eben die allgemeinere Anwendbarkeit der spectrometrischen Untersuchungsmethode zum Zwecke der Constitutions-Bestimmung.

Es wird von Interesse sein zu ermitteln, wie sich das Dichlortrimethylen thermisch gegenüber den isomeren Propylenabkömmlingen verhält. Herr M. Berthelot in Paris, dem ich das von mir benutzte Präparat übergeben habe, hat es auf meine Bitte übernommen, diese Frage zu untersuchen.

Heidelberg, im Juni 1892.

---

284. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige ungesättigte Verbindungen der aromatischen Reihe[2]).

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass viele aromatische Verbindungen, welche die ungesättigte Seitenkette:

$$R.CH:CH.CH_3$$

enthalten, sich mit salpetriger Säure zu krystallinischen Additionsproducten vereinigen, während den entsprechenden Propenylderivaten,

$$R.CH_2.CH:CH_2,$$

diese Eigenschaft abgeht. Im ersten Falle entstehen neben den Nitrositen anhydridartige Verbindungen, welche von den Nitrositen sich durch den Mindergehalt einer Molekel Wasser unterscheiden und

[1]) a. a. O. 656.

[2]) Erste Mittheilung, diese Berichte XXIV, 3994.

aus denselben durch Kochen mit Alkohol erhalten werden können. Die chemische Constitution dieser Verbindungen ist trotz der Untersuchungen von Tönnies zweifelhaft geblieben, und habe ich mir daher vorgenommen, dieselbe durch ein eingehenderes Studium aufzuklären.

Vor der Hand[1]) habe ich mich besonders mit dem aus Isosafrol leicht erhältlichen Körper beschäftigt, welchem, wie die nachstehende, nach Raoult ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung zeigt, die einfache Formel zukommt.

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$
1.49	0.325	224	220

Die Bestimmung wurde in Benzollösung ausgeführt.

Diese Verbindung, welche ich schon in meiner ersten Mittheilung beschrieben habe, ist unlöslich in Aetzalkalien und wird auch von Säuren und von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen. Essigsäureanhydrid verwandelt sie beim Erhitzen auf 210° in eine weisse Modification, welche denselben Schmelzpunkt 124° und dieselbe Zusammensetzung hat:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$
C	54.52	54.54 pCt.
H	3.91	3.63 »

Die so erhaltene Substanz giebt auch dasselbe Nitrosoderivat und das gleiche Reductionsproduct wie der ursprüngliche Körper, so dass es schwer ist zu entscheiden, ob wirklich verschiedene Körper vorliegen.

Mit Kaliumpermanganat oxydirt liefert die anhydridartige Verbindung, je nach den Bedingungen, Piperonylsäure oder andere Substanzen, die ich seiner Zeit näher beschreiben werde.

Am eingehendsten habe ich bisher die Reductionsproducte untersucht; dieselben sind je nach den angewandten Reductionsmitteln und den eingehaltenen Bedingungen sehr verschieden.

Zinn und Salzsäure reducirt die Verbindung zu einer sauerstoffärmeren Substanz, die auch durch Einwirkung von Schwefelphosphor erhältlich ist. Aus Alkohol krystallisirt sie in farblosen Nadeln, welche bei 86° schmelzen und nach der Formel:

$$C_{10}H_8N_2O_3$$

zusammengesetzt sind:

---

[1]) Ich beabsichtige jedoch diese Reaction auch auf andere ähnlich gebaute Körper anzuwenden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$
C	58.85	58.82 pCt.
H	4.30	3.92 »
N	13.84	13.72 »

Diese Formel, welche durch die nachstehende in Benzollösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigt wird,

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$
2.870	0.715	197	204

entspricht nicht jener, die seiner Zeit Tönnies für das in ähnlicher Weise aus Anethol erhaltene Product aufgestellt hat:

$$OCH_3.C_6H_4.C_3H_3.N_4O_3.C_3H_3.C_6H_4.OCH_3;$$

es ist jedoch kaum zu bezweifeln, dass dieser Chemiker keine reine Verbindung in Händen gehabt hat.

Von besonderem Interesse sind indessen namentlich die Reductionsproducte der anhydridartigen Verbindung, welche bei Anwendung von Zink und Essigsäure gebildet werden. Arbeitet man mit einem Ueberschusse der letzteren, so tritt sämmtlicher Stickstoff aus, und man erhält einen ketonartigen Körper, wahrscheinlich folgender Constitution:

$$(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CO.CH_3.$$

Derselbe bildet weisse, bei 38° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}O_{10}H_3$
C	67.67	67.41 pCt.
H	5.85	5.62 »

Mit Phenylhydrazin behandelt giebt er ein bei 97° schmelzendes Hydrazon der nachstehenden Zusammensetzung:

$$C_{10}H_{10}O_2(N.NHC_6H_5).$$

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$
N	10.67	10.44 pCt.

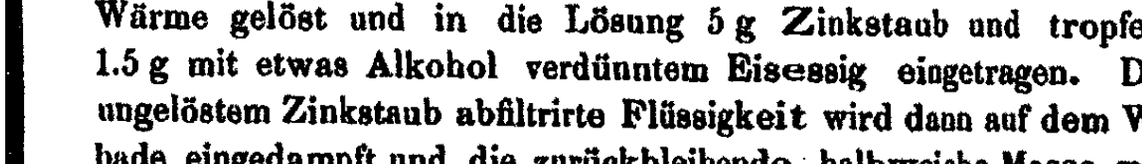
Dieses Keton ist aber nicht das einzige Product, welches unter diesen Bedingungen entsteht, ich konnte auch eines anderen Körpers habhaft werden, welchem die verwickeltere Formel:

$$C_{20}H_{18}N_2O_4$$

zukommt.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_4$
C	68.48	68.57 pCt.
H	4.94	5.14 »
N	8.19	8.00 »

Dieser Körper könnte als Condensationsproduct zweier Molekeln der einfachen Ketonbase



aufgefaest werden, und wäre in diesem Falle als ein hydrirtes Pyrazinderivat zu betrachten. Die Formel wurde durch eine in Benzollösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigt.

Concentration	Erniedrigung	Molecular gewicht Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_4$
1.864	0.248	368	350

Es ist eine schwache Base, die aus Alkohol in weissen, bei 180° schmelzenden Nadeln auftritt. Schwefelsäure löst es mit tief blauvioletter Farbe.

Bei sehr vorsichtiger Reduction des vielfach erwähnten anhydridartigen Körpers habe ich ferner eine Substanz erhalten können, die um zwei Wasserstoffatome reicher als der Ausgangskörper ist. Da diese Verbindung zur Aufklärung der Constitution des letzteren am meisten beigetragen hat, so möchte ich auch in dieser, sehr kurzgefassten Mittheilung [1]) das von mir befolgte Verfahren näher beschreiben. 3 g des zu reducirenden Körpers wurden in 40 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und in die Lösung 5 g Zinkstaub und tropfenweise 1.5 g mit etwas Alkohol verdünntem Eisessig eingetragen. Die von ungelöstem Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende halbweiche Masse mit sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei sie erstarrt. Die neue Verbindung lässt sich leicht aus Benzol, worin sie schwer löslich ist, umkrystallisiren und bildet farblose Prismen, die bei 159° schmelzen und mit der Formel:

$$C_{10}H_{10}N_2O_4$$

übereinstimmende Zahlen liefern.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$
C	54.47	54.05 pCt.
H	4.89	4.51 »
N	12.67	12.61 »

Sie löst sich leicht in Alkalien und wird von Kohlensäure wieder ausgefällt. Mit Essigsäureanhydrid liefert sie ein in glänzenden Schüppchen krystallisirendes, bei 138° schmelzendes Diacetat.

---

[1]) Die ausführliche Beschreibung der in dieser Abhandlung nur kurz angedeuteten Versuche wird demnächst in der »Gazzetta chimica« erscheinen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4(CO\,CH_3)_2$
C	54.79	54.90 pCt.
H	4.89	4.57 »
N	9.57	9.16 »

Das eben beschriebene Reductionsproduct lässt sich durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in verdünnter alkalischer Lösung in den ursprünglichen Körper leicht zurückverwandeln.

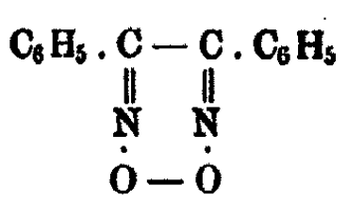
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$
C	54.80	54.54 pCt.
H	3.92	3.63 »

Die Constitution des letzteren wird in Folge dieser Versuche sofort klar, wenn man annimmt, das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Isosafrol, neben dem Nitrosit, auch ein Dioximhyperoxyd gebildet wird.

Es wäre nämlich dann die mit Zink und Essigsäure daraus entstehende Verbindung eines der entsprechenden Dioxime. Während aber die Verwandlung der Dioxime in die Hyperoxyde eine öfters beobachtete Erscheinung ist [1]), konnte man aus den letzteren die ursprünglichen Dioxime bisher nicht erhalten [2]).

Zur sicheren Beweisführung war es daher nöthig, das von mir verwendete Reductionsverfahren bei bekannten Dioximhyperoxyden zu prüfen. Unter meiner Voraussetzung müssten auf diesem Wege die Dioxime regenerirt werden.

Als Beispiel habe ich das aus dem α-Benzildioxim erhaltene Hyperoxyd.



gewählt und es in fast quantitativer Ausbeute in die von K. Auwers und V. Meyer [3]) als γ-Benzildioxim beschriebene Verbindung übergeführt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
N	11.97	11.77 pCt.

Die Reduction, welche unter anderen Bedingungen bisher nicht das gewünschte Resultat geliefert hat, lässt sich, wie man sieht, bei

---

[1]) Scholl, diese Berichte XXIII, 3490.

[2]) Siehe unter anderem namentlich K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXI, 806; R. Koreff, diese Berichte XIX, 183; A. F. Hollemann, diese Berichte XXI, 2835.

[3]) Diese Berichte XXII, 705.

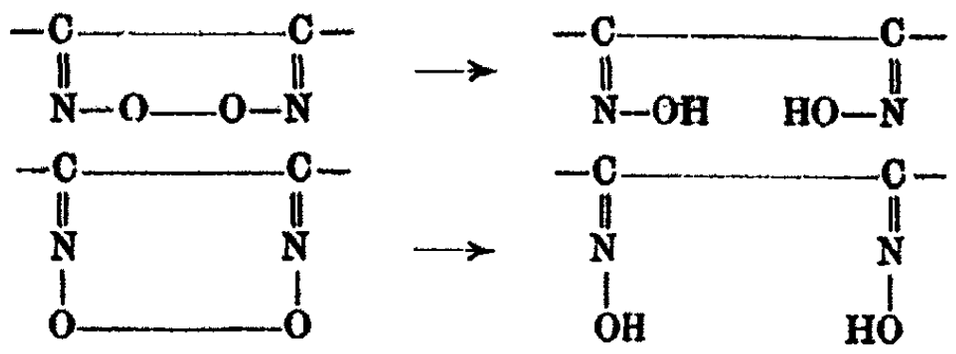
Anwendung der berechneten Menge Essigsäure ohne Schwierigkeit ausführen und wird, wie ich hoffe und zu prüfen beabsichtige, bei vielen Dioximhyperoxyden verwerthbar sein.

Es ist ferner bemerkenswerth, dass auf diesem Wege die beiden beständigeren Benzildioxime in die unbeständigste Form übergeführt werden können:



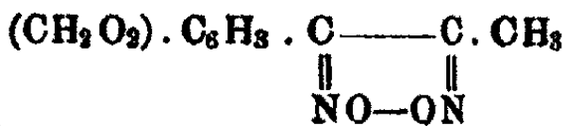
welche bisher nur aus einem der Monoxime erhalten wurde.

Bei der Reduction des Hyperoxyds wird also offenbar die Configuration der Verbindung nicht beeinflusst und behalten daher die Sauerstoffatome dieselbe Lage, die sie im Hyperoxyde inne hatten, in dem daraus hervorgehenden Dioxim bei. Diese Verwandlung steht sowohl mit der Hypothese von Hantzsch und Werner, als mit jener von Victor Meyer in bestem Einklange:

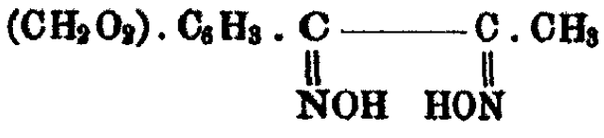


und wird beim Studium der stereoisomeren Oxime mit Vortheil Verwendung finden. Ich beabsichtige ferner, mich dieser Reaction als Hülfsmittel zur Aufklärung der Constitution einiger Verbindungen, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Körper entstehen (Eulyt), zu bedienen.

Nach dem Vorstehenden dürfte also die aus Isosafrol erhaltene anhydridartige Verbindung der Formel $C_{10}H_8N_2O_4$ als Hyperoxyd eines Dioxims aufzufassen sein, und käme ihr folglich die folgende Constitution:

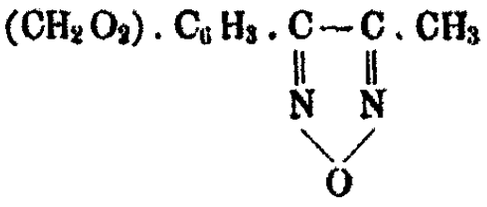


zu. Durch Reduction mit Zink und Essigsäure geht sie in das Dioxim



über, welchem, nach der Analogie mit dem entsprechenden Benzilderivat, die durch obige Formel angedeutete Configuration zukommen könnte.

Die obenerwähnte, durch Zinn und Salzsäure oder durch Schwefelphosphor erhaltene Verbindung wird wahrscheinlich ein Furazan (Azoxazol) darstellen:



Auf diese Weise lässt sich auch begreifen, dass das Isobutenylbenzol der Constitution:

$$C_6H_5 . CH : C(CH_3)_2$$

durch Behandlung mit salpetriger Säure nur das Nitrosit aber kein Dioximhyperoxyd zu liefern im Stande ist. Das erstere ist leicht erhältlich und bildet weisse bei 112° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$
N	13.42	13.46 pCt.

Zum Schluss möchte ich noch anführen, dass ich das Dioximhyperoxyd des Isosafrols durch Behandlung mit alkoholischem Kali in eine isomere Verbindung übergeführt habe, welche dem in ähnlicher Weise von Tönnies aus Anethol erhaltenen Körper entspricht. Sie bildet mikroskopische Nadeln, welche bei 185° unter Zersetzung schmelzen und nach der Formel:

$$C_{10}H_8N_2O_4$$

zusammengesetzt sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$
C	54.85	54.54 pCt.
H	3.76	3.63 »
N	12.72	12.72 »

Entgegen den Beobachtungen von Tönnies löst sich die von mir erhaltene Verbindung nur in den ätzenden, nicht aber in den kohlensauren Alkalien und kann aus ihrer alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt werden. Sie addirt weder in chloroformischer noch in Essigsäurelösung Brom und giebt durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein bei 129° schmelzendes Monoacetat:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7N_2O_4(COCH_3)$
C	54.94	54.96 pCt.
H	3.98	3.82 »

an dem ich auch die Moleculargrösse der Verbindung bestätigen konnte. Die Bestimmung wurde in Eisessiglösung ausgeführt.

		Moleculargewicht	
Concentration	Erniedrigung	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_5$
1.003	0.155	252	262

Mit Benzoylchlorid liefert sie ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 146° schmelzendes **Benzoylderivat**:

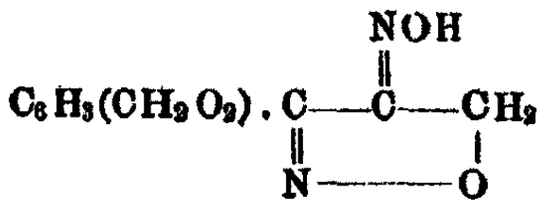
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7N_3O_4(COC_6H_5)$
C	62.87	62.96 pCt.
H	4.10	3.71 »
N	8.81	8.64 »

Sie enthält somit eine Hydroxylgruppe; da sie ferner bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Piperonylsäure und Piperonylcarbonsäure auch das Nitril der ersteren giebt:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_5NO_2$
C	65.21	65.30 pCt.
H	3.69	3.40 »

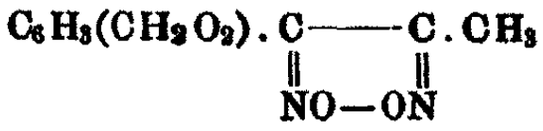
so ist sicher das mit dem Benzoylrest verbundene Kohlenstoffatom auch an Stickstoff gebunden.

Wenn man allen diesen Thatachen Rechnung trägt, so erscheint die Annahme einer Oximidogruppe in der isomeren Verbindung statthaft und käme für ihre Constitution zunächst etwa die folgende Formel:

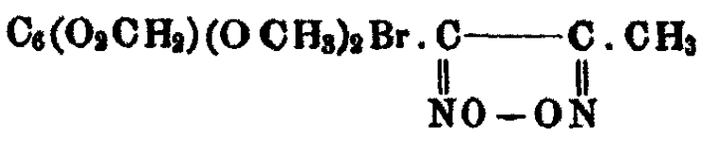


in Betracht.

Dass bei der Verwandlung des Dioximhyperoxydes,



in den beschriebenen Körper der aromatische Kern unbetheiligt bleibt, beweist am besten das Verhalten des **Dioximhyperoxyds des Bromisapiols**,



welches sich ebenfalls in ein entsprechendes Isomeres durch alkoholisches Kali umlagert, trotzdem es keine Benzolwasserstoffe mehr enthält.

Durch ein vergleichendes Studium des Verhaltens der bekannteren Dioximhyperoxyde gegen alkoholisches Kali hoffe ich auch diese Frage ihrer Lösung entgegen zu bringen.

Bologna. Chem. Laborat. der Universität, den 12. Juni 1892.

285. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Zur Kenntniss der sogenannten Isoarabinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni von Hrn. C. Scheibler.)

Im Jahre 1889 erschien in diesen Berichten[1]) eine Abhandlung von M. Ballo unter dem Titel: »Ueber Reduction der Weinsäure.« Der Verfasser berichtet in derselben über Versuche, durch Reduction der Weinsäure mittels Eisenoxydulsulfat zu Körpern zu gelangen, welche den Kohlenhydraten angehören oder zu denselben in naher Beziehung stehen. Er ging dabei von der Vorstellung aus, dass das Eisen des Chlorophylls auf die organischen Säuren der Pflanzen eine kohlenhydratbildende Wirkung äussere und diese Wirkung möglicherweise auch durch Einwirkung einer Eisenoxydulverbindung auf eine Pflanzensäure ausserhalb des Organismus eintreten könnte.

Der Versuch geschah in folgender Art: ein Theil Weinsäure und ein, selbst $^1/_{10}$ Theil krystallisirtes Ferrosulfat wurden in ungefähr der gleichen Menge Wasser gelöst, zusammen auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich ein graugelber Niederschlag ausschied, dann auf dem Sandbad stark eingedampft, die erkaltete Masse mit starkem Alkohol extrahirt, der Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung mit Kalkmilch neutralisirt, und hierauf das Filtrat zur Syrupsconsistenz eingedampft. Es krystallisirt dann das Kalksalz einer Säure aus von der Zusammensetzung $(C_6H_9O_5)_2Ca + 9H_2O$, welches er isoarabinsauren Kalk nennt, weil es dem arabinsauren Kalk isomer ist und weil die concentrirte Lösung des Salzes eine klebrige Beschaffenheit zeigt. Durch Zersetzung des Calciumsalzes mit kohlensaurem Kalium entsteht das schön krystallisirende Salz $C_6H_9O_5K$. Aus dem Calciumsalz gelangt man durch Zersetzung mittelst Oxalsäure oder Fällung mit Bleizucker und Zerlegung des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff zur freien Isoarabinsäure $C_6H_{10}O_5$, welche nicht krystallisirt und beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Zucker verbreitet.

Der leichte Uebergang der Weinsäure in einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, welcher zu den Kohlenhydraten in näherer Beziehung stehen soll, erscheint so merkwürdig, dass wir uns durch Wiederholung der Reaction von der Richtigkeit der Resultate obiger Untersuchung zu überzeugen suchten. Wir sind dabei jedoch zu der Anschauung gekommen, dass die Einwirkung von Ferrosulfat auf Weinsäure zu keinem Körper führt, welcher in näherer Beziehung zu den Kohlenhydraten steht.

Nach den Angaben Ballo's stellten wir aus dem Einwirkungsproduct des Eisenvitriols auf Weinsäure zunächst das Calciumsalz

[1]) Berichte XXII, I, Seite 750.

dar und führten dieses, da dessen Reinigung des leicht löslichen Zustandes wegen schwierig erscheint, in das gut krystallisirende Kaliumsalz über. Eine Kaliumbestimmung ergab 18.38 pCt. Kalium, während Ballo 19.15—19.50 pCt. Kalium findet. Zur Darstellung der freien Isoarabinsäure ging Ballo von dem Calciumsalz aus. Wir benutzten dazu das leicht rein zu erhaltende Kaliumsalz, indem wir die Lösung desselben mit Bleizucker fällten, den Bleiniederschlag auf dem Filter sammelten und auswuschen. Das Filtrat dieses Niederschlages gab mit Bleiessig noch eine starke Fällung, welche ebenfalls gesammelt und gewaschen wurde. Beide Niederschläge wurden, jeder für sich, in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, dann filtrirt und zum Syrup eingedampft. In beiden Fällen krystallisirten die Syrupe leicht, rasch und vollständig, während die von Ballo aus dem Calciumsalze erhaltene Säure amorph blieb.

Die aus den beiden Bleiniederschlägen erhaltenen Säuren erwiesen sich als identisch. Sie zeigten, trotzdem sie indirect aus dem leicht löslichen Calciumsalze dargestellt worden waren, die auffallende Reaction, dass die Lösung derselben mit überschüssigem Kalkwasser einen weissen voluminösen Niederschlag gab, welcher sich wie weinsaurer Kalk verhielt. Die nähere Prüfung ergab, dass die Säure in der That nichts anderes als Weinsäure war. Mit essigsaurem Kali gab die Lösung einen Niederschlag von Weinstein, dessen Kaliumgehalt zu 20.59 pCt. bestimmt wurde, während die berechnete Menge 20.74 pCt. beträgt. Endlich wurden noch zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens 0.9650 g der Säure mit Wasser zu einem Volum von 25 cm gelöst und im 2 dm-Rohr eine Drehung von $+ 3.3^0$ beobachtet. Es berechnet sich daraus $(\alpha)_D$ zu $+ 14.8^0$, welche Grösse mit dem optischen Drehungsvermögen der Weinsäure $(\alpha)_D = + 15^0$ nahe übereinstimmt.

Eine weitere Beobachtung, welche für die Kenntniss der Isoarabinsäure von Werth ist, ist folgende: Wird aus dem Calciumsalz erhaltenes isoarabinsaures Kalium in Wasser gelöst, etwas Kalilauge zugefügt, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und dann zur langsamen Krystallisation hingestellt, so entstehen gut ausgebildete Krystalle. Die Bestimmung des Kaliums ergab 33.08 pCt. Bis ungefähr 170^0 C. erhitzt, verlor das Salz 3.91 pCt. Wasser. 1.3025 g zu 25 ccm gelöst, drehte $+ 8.2^0$. Berechnet man hieraus das optische Drehungsvermögen auf das wasserfreie Salz, so ergiebt sich $(\alpha)_D = 28.29^0$ während Landolt 28.48^0 findet. Diese Eigenschaften charakterisiren das Kaliumsalz als neutrales weinsaures Kali, von der Zusammensetzung $K_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Der Kaliumgehalt dieses Salzes berechnet sich zu 33.19 pCt. cp. der Wassergehalt zu 3.83 pCt.

Die leichte Verwandlung der Isoarabinsäure in Weinsäure schliesst aus, dass das Ferrosulfat auf Weinsäure bei der Temperatur des siedenden Wasserbades eine Reductionswirkung ausübt, es ist ferner, entgegen der Ansicht Ballo's, ausgeschlossen, dass die Isoarabinsäure in einer näheren Beziehung zu den Kohlenhydraten steht als die Weinsäure selbst. Einen Beitrag zur Kenntniss der Rolle des Eisens im Chlorophyll liefert die Arbeit Ballo's ebensowenig wie sie als eine Stütze der Liebig'schen Theorie der Zuckerbildung in den Pflanzen betrachtet werden kann.

Der leichte Uebergang der Isoarabinsäure in Weinsäure lässt ferner vermuthen, dass sie durch esterartigen Zusammentritt zweier oder mehrerer Moleküle Weinsäure entstanden ist, wobei dann dem Ferrosulfat eine wasserentziehende Wirkung zuzuschreiben wäre. Wir überlassen Ballo, die näheren Beziehungen seiner Säure zur Weinsäure festzustellen. Da die Ballo'sche Säure mit der Arabinsäure nicht die geringste Aehnlichkeit hat, so ist zu wünschen, dass die Bezeichnung »Isoarabinsäure« durch eine andere ersetzt wird.

---

286. F. Kehrmann und M. Freinkel: Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren II.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juni).

Am Schlusse unserer I. Abhandlung[1]) haben wir mitgetheilt, dass die dort beschriebenen Salze der allgemeinen Formel $7\,RO\,.\,P_2O_5\,22\,WO_3$, welche aus den Phosphorduodeciwolframaten durch gemässigte Einwirkung alkalisch wirkender Basen oder Salze hervorgehen, durch starke Mineralsäuren in der Art gespalten werden, dass sich einerseits Salze der bekannten Phosphorduodeciwolframsäure, andererseits Salze einer neuen, in freiem Zustande darstellbaren Säure bilden. Bevor wir zur Mittheilung der gelegentlich der Untersuchung dieses Spaltungsvorgangs gemachten Beobachtungen übergehen, wollen wir die Beschreibung einiger noch von uns dargestellten und analysirten Salze der Formel $7\,RO\,.\,P_2O_5\,.\,22\,WO_3$ vorausschicken.

Das in der I. Abhandlung bereits erwähnte Baryum-Silber-Doppelsalz entspricht der Formel $3\,Ag_2O\,.\,4\,BaO\,.\,P_2O_5\,.\,22\,WO_3 + aq.$

[1]) Diese Berichte XXIV, 2326.

I. 1.2215 g lufttrockenes Salz verloren durch gelindes Glühen 0.1065 g Wasser und gaben 0.1530 g $BaSO_4$, 0.1455 g AgCl und 0.0385 g $Mg_2P_2O_7$.

II. 1.4990 g lufttrockenes Salz verloren 0.1285 g Wasser und gaben 0.1880 g $BaSO_4$, 0.1430 g Ag[2]) entspr. 1.1840 g AgCl[1]) und 0.0465 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden	
für $3Ag_2O.4BaO.P_2O_5.22WO_3$		I.	II.
WO_3	77.87	78.25	77.98 pCt.
P_2O_5	2.16	2.20	2.17 »
BaO	9.33	9.01	9.00 »
Ag_2O	10.62	10.55	10.85 »

Berechnet		Gefunden	
für dieselbe Formel mit 34 Mol. Wasser		I.	II.
H_2O	8.54	8.71	8.57 pCt.

Das Kaliumsalz $7K_2O.P_2O_5.22WO_3 + 31$ aq., welches ebenfalls in der I. Abhandlung erwähnt worden ist, kann in beliebiger Menge nach folgender Methode erhalten werden.

Eine Lösung von phosphorduodeciwolframsaurem Natrium wird mit überschüssigem Chlorkalium gefällt und der ausgewaschene und mit Wasser zum Sieden erhitzte Niederschlag von phosphorduodeciwolframsaurem Kalium tropfenweise mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat versetzt, bis noch ein kleiner Theil ungelöst bleibt. Das bis zur passenden Concentration eingedampfte Filtrat scheidet beim Erkalten einen grossen Theil des Salzes $7K_2O.P_2O_5.22WO_3. + aq$ in farblosen durchsichtigen stark lichtbrechenden, oft blätterig angeordneten stumpfen Quadrat-Pyramiden aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man noch eine zweite etwas weniger reine Krystallisation. Zur Reinigung wird das mit kaltem Wasser abgewaschene Salz zweimal aus wenig lauwarmem umkrystallisirt.

I. 4.0380 g verloren durch Glühen 0.3485 g Wasser und gaben 0.1345 g $Mg_2P_2O_7$.

II. 3.1025 g verloren durch Glühen 0.2660 g Wasser und gaben 0.1010 g $Mg_2P_2O_7$.

III. 3.1860 g wasserhaltiges Salz entspr. 2.9110 g entwässertes gaben 0.6045 g K_2SO_4.

IV. 2.3595 g wasserhaltiges Salz entspr. 2.1572 g wasserfreies gaben 0.4475 g K_2SO_4.

---

[1]) Als Metall und als Chlorsilber gewogen.

	Berechnet für $7K_2O.P_2O_5.22WO_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
P_2O_5	2.40	2.33	2.28	—	—	pCt.
K_2O	11.14	—	—	11.21	11.20	»
WO_3	86.45	—	86.47	—	86.52	»
	99.99.					

Berechnet für dieselbe Formel mit 31 Mol. Wasser		Gefunden I.	II.	
H_2O	8.63	8.63	8.57	pCt.

Das Salz ist leicht löslich in kaltem und heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Seine Lösung reagirt neutral auf Lakmus und lässt sich längere Zeit kochen, ohne dass das Salz eine Veränderung erleidet. Versetzt man seine concentrirte wässerige Lösung mit Salzlösungen schwerer Metalle, so erhält man eine Reihe gut krystallisirender Doppelsalze.

Chlorbaryum erzeugt ein ziemlich schwerlösliches Kaliumbaryum-Doppelsalz, welches in gut ausgebildeten weissen oktaëdrischen Krystallen anschiesst, deren Analyse folgende Resultate gab:

I. 6.9770 g verloren durch Glühen 0.8465 g Wasser und gaben 1.2575 g $BaSO_4$ und 0.2120 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 6.3840 g verloren durch Glühen 0.7785 g Wasser und gaben 1.1430 g $BaSO_4$ und 0.1930 g $Mg_2P_2O_7$.
III. 6.6595 g wasserhaltiges Salz entsprechend 5.8594 g wasserfreies Salz gaben 0.2380 g K_2SO_4.
IV. 5.5690 g wasserhaltiges Salz entsprechend 4.8898 g wasserfreies Salz gaben 0.1565 g K_2SO_4.

	Berechnet für $5BaO.2KaO.P_2O_5.22WO_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
P_2O_5	2.29	2.21	2.20	—	—	pCt.
BaO	12.34	13.46	13.38	—	—	»
K_2O	3.05	—	—	2.19	1.73	»

Berechnet für dieselbe Formel mit 48 Mol. Wasser		Gefunden I.	II.	
H_2O	12.13	12.13	12.19	pCt.

Die Analysen zeigen, dass das Verhältniss der Basen nicht einfach molecular ist. Einer ähnlichen Erscheinung sind wir bereits bei der Analyse des Baryum-Ammonium-Salzes begegnet. Das vorliegende Material reicht aber noch nicht aus, eine sichere Entscheidung darüber zu treffen, ob diese Doppelsalze in der That von wechselnder Zusammensetzung bezüglich des Verhältnisses der beiden vorhandenen Basen erhalten werden können, oder ob es sich nicht vielleicht um bestimmte Verbindungen constant zusammengesetzter Doppelsalze mit dem einen andern einfachen Komponenten derselben handelt.

Ein Kalium-Strontium-Salz erhält man durch Zusatz von überschüssigem Strontiumchlorid zu einer ganz concentrirten Lösung des K-Salzes und Verdunsten bei Zimmertemperatur in deutlich ausgebildeten, sehr löslichen spitzen Pyramiden, welche bisher nicht analysirt wurden.

Ein Kalium-Quecksilberoxyd-Salz krystallisirt auf Zusatz einer gesättigten Mercurichlorid-Lösung langsam in ziemlich leicht löslichen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln.

Ein Baryum-Quecksilber-Salz scheidet sich rasch in kleinen, schwer löslichen, glänzenden Kryställchen aus, wenn die heisse Lösung des Kalium-Quecksilbersalzes mit Baryumchlorid versetzt wird.

Ein Ammonium-Blei-Salz krystallisirt langsam aus, wenn die Lösung des Ammonium-Salzes mit überschüssigem Bleinitrat vermischt wird. Es bildet im Wasser sehr lösliche, gelblich-weisse, glänzende Aggregate prismatischer Krystalle. Die zuletzt beschriebenen Salze sind ebenfalls nicht analysirt.

Phosphorwolframsäure mit 21 WO_3.

Wie bereits mitgetheilt wurde, lässt sich die der vorstehend beschriebenen Salzreihe entsprechende Säure $7\,H_2O\,.\,P_2O_5\,.\,22\,WO_3$ nicht isoliren, weil dieselbe sofort in Phosphorduodeciwolframsäure und eine neue Säure zerfällt. Vorversuche haben gezeigt, dass sich das Kalium-Salz $7\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,22\,WO_3$ + aqua sehr gut zum Studium dieser Zersetzung und zur Darstellung der Zersetzungsproducte eignet. Um die neue Säure, welcher nach den Analysen die Formel

$$3\,H_2O\,.\,P_2O_5\,.\,21\,WO_3 + aqu$$

zukommt, zu erhalten, verfährt man wie folgt:

Circa 100 g des Salzes $7\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,22\,WO_3$ + aqua werden in wenig Wasser gelöst und mit mässig verdünnter Salzsäure bis zum deutlichen Ueberschuss derselben versetzt, die Flüssigkeit eben bis zum Sieden erhitzt und von dem ausgeschiedenen unlöslichen phosphorduodeciwolframsauren Kalium abfiltrirt. Das Filtrat scheidet bei 24 stündigem Stehen das normale Kaliumsalz der 21 WO_3-Säure neben einer kleinen Quantität Duodeci-Salz grossentheils in sechsseitigen durchsichtigen glänzenden Säulen ab, welche abgesaugt werden. Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Zusatz von festem gepulvertem Chlorkalium gefällt werden.

Zur Darstellung der Säure muss zunächst das Kalium-Salz in das Ammonium-Salz verwandelt werden. Zu diesem Zwecke löst man es in möglichst wenig lauwarmem Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure und giesst die Lösung unter Umrühren in eine kalte concentrirte, stark überschüssige Salmiaklösung, der man ebenfalls einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat. Der noch etwas Kalium

enthaltende pulverige weisse Niederschlag wird nach dem Absaugen wieder in Wasser von etwa 80° gelöst, mit überschüssigem Chlorammonium und wenig Salzsäure in der beschriebenen Art gefällt und diese Operation im Ganzen wenigstens viermal wiederholt, wodurch ein vollkommen von Kalium befreites Präparat erhalten wird.

Man übergiesst jetzt das möglichst trocken gesaugte Ammonium-Salz in einer Kochflasche mit soviel einer Mischung von 3 Theilen concentrirter Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure, dass ein dicker Brei entsteht und erhitzt auf dem Asbestteller zum Sieden. Das Salz wird alsbald unter heftiger Gasentwicklung aufgelöst, indem das Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oxydirt wird. Die klare Lösung wird soweit eingekocht, bis die Säure zu krystallisiren beginnt und die nach dem Abkühlen ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt. Letztere wird gepulvert, durch Trocknen über Aetzkalk von der anhängenden Salpetersäure befreit, nochmals in ganz wenig Wasser gelöst und eingedampft, bis Krystalle erscheinen. Dieselben werden nach dem Erkalten durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse, welche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:

I. 4.4085 g wasserhaltige Säure entsprechend
3.9330 g durch gelindes Glühen entwässerter Substanz gaben
0.1745 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.111617 g Phosphorsäureanhydrid
und
3.821382 g WO_3.

II. 3.6970 g wasserhaltiger Säure entsprechend
3.2945 g entwässerter Substanz gaben
0.1417 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.094027 g Phosphorsäureanhydrid und
3.200472 g WO_3.

Aus I. berechnet sich das Verhältniss $1 P_2O_5 : 20.95\ WO_3$.

Aus II. berechnet sich das Verhältniss $1 P_2O_5 : 20.84\ WO_3$.

	Ber. für P_2O_5 21 WO_3	Gefunden I.	II.	
P_2O_5	2.83	2.84	2.85	pCt.
WO_3	97.17	97.16	97.15	»
Ber. für 33 Moleküle Wasser				
H_2O	10.59	10.78	10.88	»

Diese neue dritte in freiem Zustande erhältliche Phosphorwolframsäure unterscheidet sich bedeutend von den beiden bisher bekannt gewordenen Säuren. Sie ist in Wasser fast in jedem Verhältnisse löslich und krystallisirt daraus beim Verdunsten über Schwefelsäure in concentrisch angeordneten, vierseitigen vollständig farblosen durch-

sichtigen prismatischen Krystallen, welche an der Luft unter Verlust von Krystallwasser trübe werden. Ihre Lösung kann wiederholt mit starker Salzsäure oder Salpetersäure abgedampft werden, ohne dass sich die Verbindung zersetzt. Von der Phosphorduodeciwolframsäure [1]) unterscheidet sie sich bestimmt durch ihre Unfähigkeit mit Kalium und Ammoniumsalzen in Wasser unlösliche Niederschläge zu erzeugen, von der Phosphorluteowolframsäure [2]) durch Farbe, Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform der Salze, ganz abgesehen von der abweichenden Zusammensetzung. Sie ist dreibasisch wie die beiden anderen Säuren.

Das Kalium-Salz, dessen Darstellung bereits beschrieben ist, entspricht der Formel $3\,K_2O\,.\,P_2O_5\,21\,WO_3 + aqu.$ Es krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in allseitig ausgebildeten durchsichtigen anscheinend hexagonalen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung, in der Form dem Bergkrystall ähnelnd. Es ist in reinem Wasser und in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, viel weniger in ganz verdünnter Salzsäure oder Chlorkaliumlösung. Die Lösung in reinem Wasser zersetzt sich beim Kochen unter Trübung und Ausscheidung eines weissen Niederschlags, wahrscheinlich phosphorduodeciwolframsaures Kalium, während gleichzeitig Phosphorsäure und Alkali in Freiheit gesetzt wird. Diese Zersetzung kann durch Zusatz von wenig Salzsäure oder Salpetersäure fast vollständig, aber doch nicht ganz verhindert werden. Durch festes Chlorkalium kann das Salz aus wässriger Lösung nahezu völlig abgeschieden werden. Die Analyse des aus lauwarmem Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure umkrystallisirten Salzes gab folgende Resultate:

I. 1.2875 g verloren durch Glühen 0.1210 g Wasser und gaben 0.0490 g $Mg_2P_2O_7$

II. 2.3410 g wasserhaltiges Salz entspr. 2.1210 g wasserfreies gaben 0.5785 K_2PtCl_6

III. 3.9600 g wasserhaltiges Salz entspr. 3.5878 g wasserfreies gaben 0.9580 K_2PtCl_6.

Ber. für $3K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,21\,WO_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
K_2O	5.32	—	5.28	5.17
P_2O_5	2.69	2.55	—	—

Ber. für 31 Mol. Wasser		Gefunden.
H_2O	9.53	9.55

Das Ammonium-Salz $3\,(NH_4)_2O\,.\,P_2O_5\,21\,WO_3 + aq$, dessen Darstellung aus dem Kalium-Salz weiter oben mitgetheilt ist, wird zum Zwecke der Reinigung auf dem Saugfilter mit wenig kaltem

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2326.

[2]) Diese Berichte XX, 1805. Annalen 245, 45.

Wasser zur Entfernung der salmiakhaltigen Mutterlauge gewaschen, sodann unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure in der eben ausreichenden Menge Wasser bei 50—60° aufgelöst und das Filtrat durch Abkühlen schnell zum Krystallisiren gebracht. Es scheidet sich so grösstentheils in kleinen glänzenden dünnen sechsseitigen Säulen aus, deren Analyse folgendes Resultat gab:

I. 4.4740 g entsprechend 3.9410 g geglühtes Salz gaben 0.1760 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.112576 g P_2O_5 und 3.828423 g WO_3.
II. 7.5790 g entsprechend 6.6905 g geglühtes Salz gaben 0.2965 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.189653 P_2O_5 und 6.500846 WO_3.

Aus I. berechnet sich 1 P_2O_5: 20.81 WO_3
Aus II. berechnet sich 1 P_2O_5: 20.98 WO_3 } = 1 P_2O_5: 21 WO_3

Die zur Analyse verwendeten Quantitäten waren zum Zwecke möglichst genauer Bestimmungen des Verhältnisses von P_2O_5: WO_3 durch langsam gesteigertes vorsichtiges Glühen bis zum constanten Gewicht von Ammoniak und Wasser vorher vollständig befreit worden. Das bei deutlich sichtbarer Rothgluth constant gewordene Salz verlor bei etwas gesteigerter Hitze nicht mehr an Gewicht.

Das krystallisirte Ammonium-Salz verhält sich beim Kochen mit Wasser wie das Kalium-Salz, indem sich die Lösung unter Zersetzung trübt. Es ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, nicht in gesättigter Salmiaklösung auflöslich, in Alkohol leicht löslich.

Das Silbersalz krystallisirt aus, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung der Säure mit einer concentrirten Silbernitratlösung in geringem Ueberschuss versetzt. Es gleicht dem Kalium-Salz in Form und Löslichkeit und zersetzt sich noch leichter als dieses durch Kochen seiner wässerigen Lösung.

Um womöglich eine Bestätigung für die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung der neuen Säure und ihrer Salze und einen Einblick in den Mechanismus ihrer Bildung zu erhalten, haben wir versucht, den Zersetzungsvorgang, welchem diese Verbindungen ihre Entstehung verdanken, quantitativ zu analysiren. Zu diesem Zwecke haben wir bisher zwei Analysen nach folgendem Verfahren ausgeführt, welche zur Orientirung dienen sollten.

Ungefähr 5 g des Salzes $7K_2O.P_2O_5.22WO_3$ + aqu. wurden in wenig Wasser gelöst, die kochende Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt und der ausgeschiedene Niederschlag von $3K_2O.P_2O_5.24WO_3$ abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit festem gepulvertem Salmiak vollkommen gesättigt. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag des Ammonium-Salzes der neuen Säure abfiltrirt, mit kalt gesättigter Salmiaklösung ausgewaschen, getrocknet, geglüht und ebenfalls ge-

wogen. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde zunächst etwas concentrirt, mit Ammoniak und Magnesia-Mixtur versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Falls ein geringer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat entstanden war, wurde derselbe abfiltrirt, auf dem Filter in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Fällung mit Ammoniak und Magnesia-Lösung wiederholt, und der Niederschlag schliesslich als Pyrophosphat bestimmt. Die erhaltenen Zahlen, denen natürlich nur orientirende Bedeutung innewohnt, sind folgende:

I. 6.3475 g des Salzes $7K_2O . P_2O_5 . 22 WO_3 + aqu.$ gaben 3.1895 g $3K_2O . P_2O_5 . 24WO_3$ und 1.8660 g $P_2O_5 + 21 WO_3$, sowie 0.0120 g $Mg_2P_2O_7$.

II. 5.2220 g des Salzes $7K_2O . P_2O_5 . 22 WO_3 + aqu.$ gaben 2.4330 g $3K_2O . P_2O_5 24WO_3$ und 1.7560 g $P_2O_5 + 21 WO_3$, während diesmal keine freie Phosphorsäure gefunden werden konnte.

Die Discussion der beim analytischen Studium des Zersetzungs-Vorgangs erhaltenen Resultate möchten wir zurückhalten, bis uns genauere Analysen einen bessern Einblick in die Sachlage verschafft haben werden.

Aachen, im December 1891.

Anorg. Laboratorium der techn. Hochschule.

---

287. R. Hirsch: Ueber eine neue Synthese mittelst Diazoverbindungen. II.

Vorgetragen vom Verfasser.

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich eine eigenthümliche Reaction beschrieben, welche bei der Zersetzung einer Lösung von Diazoverbindungen in Phenolen in der Wärme eintritt und bei der Anwendung von Diazobenzol und Phenol zu der Bildung von *o*- und *p*-Oxydiphenyl und Phenoläther führt; ich habe in jenen Lösungen die Existenz eines Diazooxybenzols angenommen und Gründe für meine Annahme gegeben. Es lag nahe, die Reaction durch Anwendung auf die analogen Stickstoffverbindungen, z. B. das Diazoamidobenzol, zu verallgemeinern, und ein Versuch ergab eine Bestätigung meiner Annahme, indem als Producte der Reaction Amidodiphenyl und Diphenylamin nachgewiesen wurden. Zunächst wurde eine Lösung von reinem krystallisirtem

[1]) Diese Berichte XXIII, 3705.

Diazoamidobenzol in Anilin zur Zersetzung erwärmt; da indess die Darstellung grösserer Mengen Diazoamidobenzol nicht ganz leicht ist, und da es sich herausstellte, dass selbst bei vollständiger Abwesenheit von Salzsäure Amidoazobenzol gebildet wird, vereinigte ich Darstellung und Zersetzung zu einer Operation und verfuhr folgendermaassen:

50 g Anilin wurden mit 150 g Salzsäure[1]) von 30 pCt. gemischt und nach dem Erkalten mit Eis und Wasser auf insgesammt ca. 400 ccm gebracht; hierzu gab man eine Lösung von 39 g technischem Nitrit in 100 ccm Wasser, schüttelte nach vollendeter Diazotirung die erhaltene Lösung mit 950 g Anilin aus und setzte dazu nach einigen Minuten soviel Natronlauge, dass die wässrige Lösung alkalisch reagirte. Das abgehobene Oel wurde mit wenig Chlorcalcium getrocknet und in einem zur Hälfte angefüllten Kolben auf ca. 150° erwärmt, wobei unter Stickstoffentwicklung Reaction auftritt, die indess viel schwächer ist und länger andauert, als jene bei der Zersetzung des Diazooxybenzols. Die Reaction wird durch vorsichtiges Steigern der Temperatur bis auf 190° beendigt und dann der grösste Theil des Anilins abdestillirt.

Wenn das Thermometer einen Siedepunkt von 200° anzeigt, wird die Destillation unterbrochen, das zurückbleibende Basengemisch nach dem Erkalten mit der 10fachen Menge Wasser aufgekocht und Salzsäure zur Neutralisation zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth, welche Erscheinung auf die Bildung von salzsaurem Amidoazobenzol zurückzuführen ist. Die erfolgte Neutralisation erkennt man leicht daran, dass eine weitere Röthung nicht stattfindet. Durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge kann der grösste Theil des gelösten Amidoazobenzols wieder ausgeschieden werden; dasselbe löst sich mit anderen Verunreinigungen in dem auf der heissen Lösung schwimmenden Diphenylamin, dessen Trennung durch Filtriren durch ein genässtes Filter leicht gelingt.

Die Lösung wird mit Glaubersalz versetzt und hierdurch das *p*-Amidodiphenyl vollständig als Sulfat abgeschieden; das Filtrat wird alkalisch gemacht und das abgeschiedene Oel fractionirt; der über 275° siedende Antheil ist nahezu reines *o*-Amidodiphenyl. Beide Basen lassen sich durch Krystallisation ihrer Salze reinigen.

Das geschilderte Verfahren empfiehlt sich als Darstellungsweise der Amidodiphenyle; die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. des verbrauchten Anilins; es wurden bei Anwendung obiger Mengen ca. 45 g der Basen

---

[1]) Auf ein Molekül Anilin etwa $2^1/_2$ Moleküle Salzsäure. Ich hielt es für richtig, die Diazotirung von Anilin zu beschreiben, weil noch immer in wissenschaftlichen Laboratorien die Anwendung von 2 Molekülen Säure auf ein Molekül Base gelehrt wird. Jeder Praktiker weiss, dass unter diesen Verhältnissen eine glatte Diazotirung nicht leicht ist.

erhalten, während 900g Anilin wiedergewonnen wurden. Herr Heussler (Liebigs Annalen 260, 233) hat die Zersetzung des Diazoamidobenzols für sich oder in Paraffinlösung untersucht und ebenfalls die Bildung der beiden Amidodiphenyle beobachtet; indess beträgt die nach seinem Verfahren erhaltene Ausbeute kaum den 6. Theil der von mir erreichten.

Wird eine Lösung von Diazobenzol in Chinolin durch Erwärmen zersetzt, so findet ebenfalls Reaction statt; die erwartete Bildung von Phenylchinolin liess sich nicht nachweisen, dagegen war in nicht unerheblicher Menge Amidoazobenzol entstanden. Eine Erklärung dieser complexen Reaction steht aus.

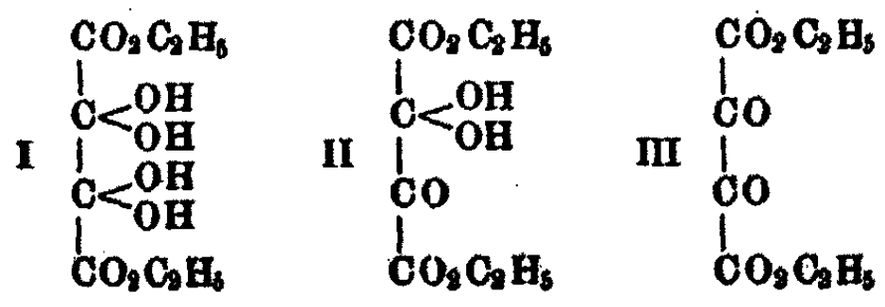
288. Richard Anschütz und Emilio Parlato: Ueber den Dioxobernsteinsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit H. Geldermann festgestellt, dass sich bei der Behandlung von dioxyweinsaurem Natrium mit absolutem Alkohol und Salzsäure ein Diäthylester der Dioxyweinsäure bildet, aber es gelang damals nicht, die Verbindung in reinem Zustand zu gewinnen. Der Beweis, dass der gesuchte Ester entstanden war, wurde durch die Gewinnung seiner Hydrazin- und seiner Harnstoff-Verbindung: des Diphenylizin-dioxyweinsäureesters und des Diureïdo-dioxyweinsäureesters erbracht.

Die Frage, ob der aus der Dioxyweinsäure mit Alkohol und Salzsäure entstehende Aethylester eine Tetroxy- oder eine Dioxymonoketo- oder schliesslich eine Diketoverbindung ist, ob ihm die Formel I, II, oder III zukommt



veranlasste mich, gemeinschaftlich mit Hrn. Parlato die früheren Versuche wieder aufzunehmen. Diesmal gelang es, den gesuchten Aether herauszuarbeiten und zwar nach der von mir gemeinschaftlich

mit meinem Freunde Amé Pictet zur Gewinnung der Weinsäureester ermittelten Methode[1]).

Wir verfuhren zunächst so, dass wir, wie bereits mitgetheilt, je 30 g dioxyweinsaures Natrium mit 120 g absolutem Alkohol übergossen und unter Eiskühlung den Alkohol mit trockner Salzsäure sättigten. Nach drei- bis viertägigem Stehen wird die carmoisinrothe Flüssigkeit mittels eines Hebers von dem abgeschiedenen Kochsalz vorsichtig getrennt und unter stark vermindertem Druck sorgfältig von Salzsäure, Alkohol und Wasser befreit. Mit dem Rückstand kann man die Behandlung mit absolutem Alkohol und Salzsäure von neuem vornehmen. Hat man sämmtliches Wasser auf diese Weise entfernt, so löst sich der Rückstand in trockenem Aether auf, wobei manchmal eine Trübung eintritt. Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich nunmehr grösstentheils unter stark vermindertem Druck unzersetzt destilliren lässt.

Anfangs ergaben die Analysen stets zu hohe Werthe:

I. 0.2250 g Substanz lieferten 0.3898 g Kohlensäure und 0.1161 g Wasser.
II. 0.2290 g » » 0.3860 g » » 0.1245 g »
III. 0.2169 g » » 0.3728 g » » 0.1210 g »
IV. 0.2273 g » » 0.3928 g » » 0.1182 g »
V. 0.2641 g » » 0.4603 g » » 0.1369 g »
VI. 0.1965 g » » 0.3402 g » » 0.1030 g »

	Berechnet für $C_6H_{10}O_6$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	47.52	47.24	45.90	46.87	47.12	47.53	47.22	pCt.
H	4.95	5.73	6.04	6.19	5.17	5.75	5.82	»
O	47.52	—	—	—	—	—	—	»
	99.99							

Bessere Resultate wurden erhalten, als wir zwischen die Wasserstrahlpumpe und das Manometer ein mit Phosphorsäureanhydrid beschicktes Trockenrohr einschalteten.

[1]) Die Angabe von H. v. Pechmann und K. Jenisch (dies Berichte XXIV, 3250), dass die β-Oxyglutarsäure sich nach unserer Methode nicht ätherificiren liesse, ist nicht richtig. Wie Kekulé in seinem vor zwei Jahren in der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag: »Ueber die Constitution des Pyridins« mittheilte, ist der Ester der β-Oxyglutarsäure nach unserer Methode ohne Schwierigkeit erhalten worden. Er siedet unzersetzt unter etwa 11 mm Druck bei 150°. Anschütz.

VII. 0.1715 g Substanz lieferten 0.2981 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.
VIII. 0.1304 g » » 0.2263 g » » 0.0617 g »

	Berechnet für $C_8H_{10}O_6$	Gefunden VII.	Gefunden VIII.	
C	47.52	47.40	47.33	pCt.
H	4.95	5.23	5.25	»

Aus diesen Analysen geht hervor, dass der analysirte Ester zwei Ketogruppen enthalten muss. Denn für den Dioxymonoketo- und den Tetraoxybernsteinsäureester berechnen sich folgende Kohlenstoff- und Wasserstoffwerthe:

	$C_8H_{12}O_7$	$C_8H_{14}O_8$
C	43.63	40.33 pCt.
H	5.45	5.87 »

Der analysirte Ester leitet sich also nicht von der freien Säure: $\begin{matrix}C(OH)_2CO_2H\\ C(OH)_2CO_2H\end{matrix}$ ab, welche Victor Meyer, Auwers und Lash Miller[1]) kennen lehrten, sondern von der Säure: $\begin{matrix}CO.CO_2H\\ CO.CO_2H.\end{matrix}$

Wenn wir dem Natriumsalz der Dioxyweinsäure die Formel: $\begin{matrix}C(OH)_2 . CO_2Na\\ C(OH)_3 . CO_2Na\end{matrix} + 2\,H_2O$ zuschreiben, wozu Kekulé[2]) geneigt ist, so werden durch die Behandlung mit Alkohol und Salzsäure und darauf folgende Destillation nicht nur die Natriumatome durch Aethylgruppen ersetzt, sondern auch sämmtliche vier Moleküle Wasser abgespalten.

Man könnte den Ester, dem zweifellos die Formel: $\begin{matrix}CO.CO_2C_2H_5\\ CO.CO_2C_2H_5\end{matrix}$ zukommt, als Diketobernsteinsäureester bezeichnen, oder im Hinblick auf den Namen Diacetyl als Diäthoxalyl. Ohne damit den Beschlüssen der internationalen Commission für die Reform der chemischen Nomenklatur vorgreifen zu wollen, werde ich der Verbindung auf Kekulé's Vorschlag, der sich viel mit chemischen Nomenklaturfragen beschäftigt hat, den Namen »Dioxobernsteinsäureester« geben. Als »Oxo«-Sauerstoff bezeichnet also Kekulé den doppelt mit Kohlenstoff verbundenen Sauerstoff.

Der Dioxobernsteinsäureester ist eine dickliche Flüssigkeit von orangegelber Farbe, wie man letzteres von einem aliphatischen α-Diketon erwarten konnte und besitzt einen schwachen, nicht unan-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2015.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 221, 230.

genehmen Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt: $d_4^{21} = 1.1873$. Unter 12 mm Druck siedet der Dioxobernsteinsäureester unzersetzt bei 115—117°. In völlig reinem Zustand siedet der Aether auch unter gewöhnlichem Druck nahezu unzersetzt bei 233—234°. Die Destillation des Dioxobernsteinsäureesters wurde stets im Wasserstoffstrom vorgenommen.

Versetzt man den Dioxobernsteinsäureester mit Wasser im Verhältniss von einem Molekül zu zwei Molekülen Wasser, so verschwindet die orangegelbe Färbung und es entsteht unter beträchtlicher Erwärmung eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich ebenfalls klar in wasserfreiem Aether auflöst. Diese Lösung bleibt farblos auch nach dem Versetzen mit geschmolzenem Chlorcalcium. Man wird kaum fehl greifen, wenn man annimmt, dass unter diesen Umständen der

Dioxobernsteinsäureester in den Tetraoxybernsteinsäureester

übergegangen ist:

$$CO_2C_2H_5 . CO . CO . CO_2C_2H_5 + 2H_2O = CO_2C_2H_5 . C(OH)_2 . C(OH)_2 . CO_2C_2H_5.$$

Der Tetraoxybernsteinsäureester verliert bei dem Versuch, ihn unter 12 mm Druck zu destilliren, bei 70—75° Wasser und geht in den Dioxobernsteinsäureester über. In Wasser löst sich der Tetraoxybernsteinsäureester ungemein leicht und lässt sich der wässerigen Lösung nur sehr unvollkommen mit Aether entziehen. Viel leichter kann man aus einer ätherischen Lösung des Tetraoxybernsteinsäureesters diesen Ester mit Wasser wegnehmen.

Als Nebenproduct wird bei der Rectification des rohen Dioxobernsteinsäureesters eine unter 12 mm Druck bei 208—212° siedende, ebenfalls intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, mit der wir uns noch nicht eingehender beschäftigt haben.

Bringt man den reinen Dioxobernsteinsäureester mit der nöthigen Menge Phenylhydrazin zusammen, so entsteht der früher bereits beschriebene, bei 120° schmelzende Körper. Neue Analysen gaben mit den früheren übereinstimmende Resultate:

I. 0.1925 g Substanz lieferten 0.4418 g Kohlensäure und 0.1055 g Wasser.
II. 0.1630 g » » 0.3747 g » » 0.0883 g »
III. 0.2751 g » » 34.6 ccm Stickstoff bei 18° unter 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_4O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	62.83	62.59	62.69	—	pCt.
H	5.76	6.09	6.01	—	»
N	14.66	—	—	14.67	»

Lässt man Phenylhydrazin auf den mit der äquimolecularen Menge Wasser versetzten Dioxobernsteinsäureester auf dem Wasserbad unter gelinder Erwärmung einwirken, so entsteht als Hauptproduct ein aus Alkohol in orangerothen Nädelchen krystallisirender, bei 154° schmelzender Körper. Derselbe ist identisch mit einem früher bereits beobachteten Product und seine Analysen stimmen auf die Formel des Osazons des Dioxobernsteinsäureesters weniger einem Molekül Alkohol.

I. 0.1735 g Substanz lieferten 0.4099 g Kohlensäure und 0.0790 g Wasser.
II. 0.1665 g Substanz lieferten 0.3923 g Kohlensäure und 0.0748 g Wasser.
III. 0.2080 g Substanz lieferten 31.8 ccm Stickstoff bei 21° unter 751 mm Druck.
IV. 0.3160 g Substanz lieferten 45.3 ccm Stickstoff bei 13° unter 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	64.28	64.43	64.25	—	—	pCt.
H	4.76	5.05	4.99	—	—	»
N	16.67	—	—	17.32	16.92	»
O	14.29	—	—	—	—	»
	100.00					

In der That lässt sich derselbe Körper auch quantitativ aus dem Osazon des Dioxobernsteinsäureesters durch Kochen mit Eisessig erhalten. Die Verbindung ist identisch mit dem von W. Wislicenus und Scheidt kürzlich[1]) aus dem Aethoxyloxalessigester mit Phenylhydrazin erhaltenen Hydrazon-Ketopyrazoloncarbonsäureester, und die Vermuthung der genannten Fachgenossen, dass wir die Verbindung früher schon unter Händen gehabt hätten, war ganz richtig. Aus dem Osazon der Dioxobernsteinsäure entsteht die Verbindung nach der Gleichung:

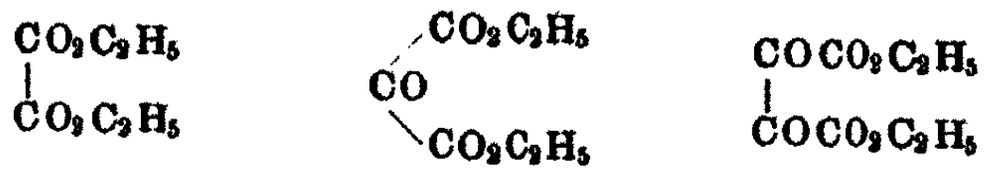
$$C_6H_5NH.N:C(COOC_2H_5)\cdot C(COOC_2H_5):N.NH.C_6H_5 = C_6H_5NH.N:C(CO-)\cdot C(COOC_2H_5):N.N.C_6H_5 + C_2H_5.OH.$$

Die weitere Untersuchung der Dioxobernsteinsäureester behalten wir uns vor.

Wir hoffen, dass es uns nunmehr auch gelingt, den Oxomalonsäureester darzustellen, der sich von dem bekannten Ester der Mes-

[1]) Diese Berichte XXIV, 4212.

oxalsäure durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser unterscheiden würde. Man hätte alsdann in den drei Estern:



die Anfangsglieder einer homologen Reihe von Substanzen, bei denen die CO-Gruppe die Homologie bedingt.

Bonn den 12. Juni.

289. M. Schöpff: Ueber Acridonderivate.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

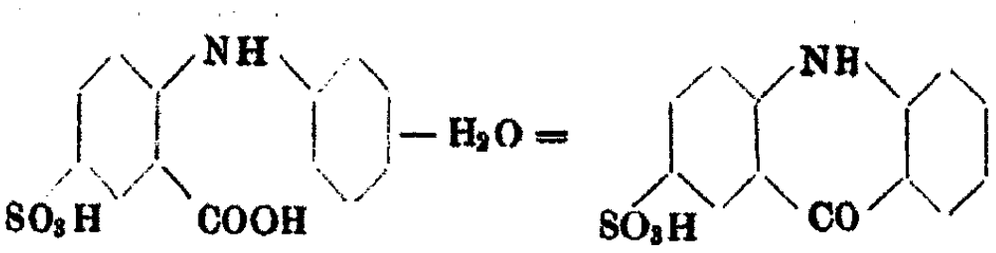
Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Eine in dem letzten Heft dieser Berichte S. 1733 erschienene Arbeit von C. Graebe und K. Lagodzinski: »Ueber Phenylanthranilsäure und Acridon« veranlasst mich, schon jetzt über eine Reihe von Versuchen zu berichten, um mir und meinen Mitarbeitern den ungestörten Fortgang unserer Untersuchungen in der unten näher bezeichneten Richtung zu sichern.

Die durch frühere Mittheilungen[1]) von mir bekannt gewordene Methode der Einwirkung von Anilin auf Halogenbenzole, die in der *o*- und *p*-Stellung zum Halogen negative Substituenten, wie NO_2, COOH, SO_3H etc., enthalten, ermöglicht die Herstellung substituirter Phenylanthranilsäuren. Am Schluss meiner letzten Mittheilung hatte ich schon darauf hingewiesen, dass ich mit der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf einige substituirte *o*-Anilido-benzoësäuren beschäftigt bin. Lässt man nämlich auf diese Säuren concentrirte Schwefelsäure einwirken, so tritt alsbald intensive Fluorescenz auf. Ich hielt es von vornherein für sehr wahrscheinlich, dass sich hier unter Wasserabspaltung eine ringförmige Verbindung gebildet habe, die dem Acridin sehr nahe steht. Diese Vermuthung habe ich bestätigt gefunden. Aus der *o*-Anilido-*m*-sulfobenzoësäure (Phenylanthranil-*m*-sulfosäure) entsteht nach der folgenden Gleichung:

[1]) Diese Berichte XXII, 900, 3281; XXII, 3440; XXIV, 3771.



eine um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindung, die nach dem Vorgang von Graebe und Lagodzinski als Acridonsulfosäure zu bezeichnen ist. Unentschieden muss es vorläufig bleiben, ob der Verbindung die angegebene Formel oder vielleicht die isomere Hydroxylformel zu geben ist.

Das Bariumsalz hat folgende Zusammensetzung:

$$(C_6H_4{<}\overset{NH}{\underset{CO}{>}}C_6H_3 \cdot SO_3)_2\,Ba + 1\,1/2\,H_2O$$

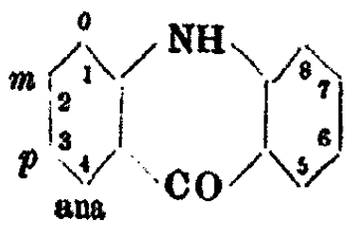
Ber. für $(C_{13}H_8NO \cdot SO_3)_2\,Ba + 1\,1/2\,H_2O$		Gefunden
H_2O	3.80	3.51 pCt.;

das Salz verlor erst bei 220° alles Krystallwasser und ergab folgenden Bariumgehalt:

Ba	20.00	20.48 pCt.

Die Sulfosäure giebt in Wasser, wie in concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, welche intensiv blaue Fluorescenz zeigt.

Zur genauen Bezeichnung des chemischen Ortes der Substituenten schlage ich folgendes, auch beim Chinolin übliche Schema vor:



Für die Disubstitutionsproducte dürfte sich die von Hugo Erdmann[1]) für Naphtalinderivate empfohlene Bezeichnung durch Zahlen besser eignen.

Ich möchte hier darauf hinweisen, dass Graebe[2]) bei der Bezeichnung des chemischen Ortes in der dem Acridon analogen Verbindung, dem Xanthon, welches an der Stelle der Imidgruppe ein Sauerstoffatom enthält, nicht von dem Sauerstoff, sondern von der Carbonylgruppe zu zählen beginnt. Ich vermuthe nun, dass gewisse Xanthonderivate sich in Acridonderivate werden umwandeln lassen, da erstere als Pyronderivate aufgefasst werden können; diese gehen vielfach leicht in Pyridonderivate über, zu denen auch das Acridon zu rechnen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 247, 310.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 254, 266.

ist. Es ist mir zwar nicht gelungen, aus dem Xanthon durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak bei 180° eine Umsetzung zu erzielen, selbst Chlorcalcium-Ammoniak blieb bei 260° ohne Einwirkung; ich glaube aber, dass andere Derivate des Xanthons, z. B. die Carbonsäuren [1]), vielleicht auch die Sulfosäuren und Hydroxylderivate diese Umsetzung in einigen Fällen gestatten werden. Man würde alsdann mit dem Umstande zu rechnen haben, dass die Xanthonderivate beim Uebergang in substituirte Acridone nicht dieselbe Bezeichnung des chemischen Ortes erhalten dürfen.

Die vorher besprochene Sulfosäure wäre als Acridon-*p*-sulfonsäure bezw. als 3-Acridonsulfosäure aufzufassen.

Ausgehend von der as. Anilidoisophtalsäure, über deren Herstellung und deren Derivate ich später berichten werde, erhält man durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine mit blauer Fluorescenz lösliche Säure, die als 3-Acridoncarbonsäure zu bezeichnen ist. Bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure scheint gleichzeitig eine Sulfurirung einzutreten.

Durch Destillation der Anilidoisophtalsäure wurde neben Kohlensäure ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper erhalten, der in Alkali unlöslich war und auch nur geringe basische Eigenschaften zeigte. Er schmolz schliesslich bei 52—53° und wurde durch die Analyse, wie an den sonstigen Reactionen als Diphenylamin erkannt. Bei der Destillation unter vermindertem Luftdruck wurde anfangs in sehr geringer Menge ein gelbbraunes Pulver übergerissen, das sich mit intensiver bläulich-violetter Fluorescenz in Alkohol löste und wahrscheinlich Acridon darstellte. Die Zersetzung der Anilidoisophtalsäure erfolgt aber in der Hauptsache nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}NH-C_6H_5\\COOH\\COOH\end{cases} = C_6H_5-NH-C_6H_5 + CO_2.$$

[1]) Zur Herstellung einer Carbonsäure des Acridons habe ich aus *o*-Kresotinsäure ($COOH:OH:CH_3 = 1:2:3$) nach der von Perkin angegebenen Methode zunächst ein Dimethylxanthon vom Fp. 171—72° hergestellt, das dann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Säure übergeführt wurde, welche auf Zusatz von Säure zur alkalischen Oxydationsflüssigkeit in weissen Flocken ausfiel. Bei der Herstellung des Dimethylxanthons Fp. 171 bis 172° trat neben diesem noch ein anderer, bei 224—25° schmelzender Körper auf, der bei der Analyse auf das Anhydrid der Kresotinsäure genau stimmende Werthe lieferte. Durch Behandlung mit Alkali und Ansäuern mit einer Säure erhält man aus dieser Verbindung die bei 163° schmelzende *o*-Kresotinsäure wieder zurück. Diese Bildung eines Anhydrids ist insofern von Interesse, als das Auftreten eines derartigen Productes bei dieser Reaction bisher noch nicht beobachtet ist.

der Zerfall ist also analog dem der Phenylanthranilsäure von Graebe und Lagodzinski, welche gleichfalls Diphenylamin und Kohlensäure liefert.

Acridon wird sich jedenfalls durch Hydrolyse der vorher erwähnten Acridonsulfosäure bezw. durch Erhitzen aus der Acridoncarbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure erhalten lassen, da die Ringschliessung in diesen Verbindungen schon stattgefunden hat und den Verbindungen eine grosse Beständigkeit verleiht.

Die Herstellung der Phenylanthranilsäure durch Oxydation der Acetverbindung des *o*-Tolyl-anilins ist mir ebensowenig wie Graebe und Lagodzinski gelungen. Dagegen lässt sich durch Oxydation der Diacetverbindung des *m*-Oxy-phenyl-*o*-toluidins eine Säure vom Schmelzpunkt 152° gewinnen. In gleicher Weise soll auch das *p*-Oxy-phenyl-*o*-toluidin untersucht werden.

Die Versuche zur Gewinnung von Naphtylanthranilsäuren aus den Acet- bezw. Benzoyl-*o*-tolylnaphtylaminen haben noch nicht das gewünschte Resultat geliefert.

Die Herstellung in der Amidogruppe substituirter Anthranilsäuren wurde noch auf einem anderen Wege versucht. Phenole und namentlich Naphtole vermögen sich mit Aminen bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, bezw. auch ohne dieselben zu secundären Aminen zu vereinigen. Durch Anwendung von Anthranilsäure und Phenol sollte so Phenylanthranilsäure entstehen. Diese Reaction liess sich indessen nicht durch das Experiment verwirklichen; die Versuche scheiterten an der Zersetzlichkeit der Anthranilsäure bei höheren Temperaturen. Es handelte sich also darum, dieser Verbindung eine genügende Beständigkeit zu verleihen, welche die Einwirkung der genannten Hydroxylverbindungen bei höheren Temperaturen gestattet. Dies gelingt durch die Anwendung der Acetylverbindung an Stelle der freien Säure. Während die Anthranilsäure leicht in Anilin und Kohlensäure zerfällt, besitzt die Acetanthranilsäure eine sehr bemerkenswerthe Stabilität, sie ist unzersetzt destillirbar. Zunächst habe ich die Einwirkung des β-Naphtols auf die Acetanthranilsäure untersucht, weil ersteres am leichtesten die Hydroxylgruppe zu ersetzen gestattet. Der Process verläuft in der Weise, dass bei mehrstündigem Erhitzen dieser Substanzen bis auf 200—250° Essigsäure abdestillirt, indem die Acetylgruppe der Acetanthranilsäure mit dem Hydroxyl des β-Naphtols zusammentritt, während sich β-Naphtylanthranilsäure bildet, die aber infolge der hohen Temperatur im Moment der Bildung Wasser abspalten und in Naphtacridon übergehen kann. Eine Probe der Schmelze mit dem Glasstab herausgenommen und in concentrirte Schwefelsäure gebracht, zeigte deutliche grüne Fluorescenz. Die Schmelze wurde schliesslich noch einige Zeit auf 290—95° erhitzt. Aus dem Destillat des Reactionsproductes

wurde nach der Behandlung mit Natronlauge, um unverändertes Naphtol bezw. Acetanthranilsäure zu entfernen, ein grünlich gefärbtes Product erhalten, das in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv moosgrüner Fluorescenz löslich ist. Auf Zusatz von Wasser fällt das Product wieder unverändert, aber in bräunlich gelben Flocken aus. Es ist in Alkali unlöslich; in concentrirter Salzsäure löst es sich sehr schwierig und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden.

Die Reaction dürfte durch folgende Gleichungen wiederzugeben sein:

I. $C_6H_4<\begin{matrix}NH-CO-CH_3\\COOH\end{matrix} + C_{10}H_7.OH = C_6H_4<\begin{matrix}NH-C_{10}H_7\\COOH\end{matrix} + CH_3.COOH$

II. $C_6H_4<\begin{matrix}NH-C_{10}H_7\\COOH\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C_{10}H_6 + H_2O.$

Die angegebene Reaction, welche noch weiter ausgearbeitet werden soll, ist übrigens eine allgemeine, insofern ausser Naphtol, auch Phenol und seine Homologen, ferner Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol und Dioxynaphtaline in demselben Sinne reagiren. Es wäre hierdurch eine Methode gewonnen, welche die Herstellung homologer Acridone sowie der Oxyacridone ermöglichen wird.

Ich beabsichtige auch, die Einwirkung der Natriumphenolate auf die von mir beschriebenen *o*-Brombenzoësäurederivate zu untersuchen, um durch Behandlung der so entstehenden Producte mit wasserentziehenden Mitteln zu substituirten Xanthonen zu gelangen.

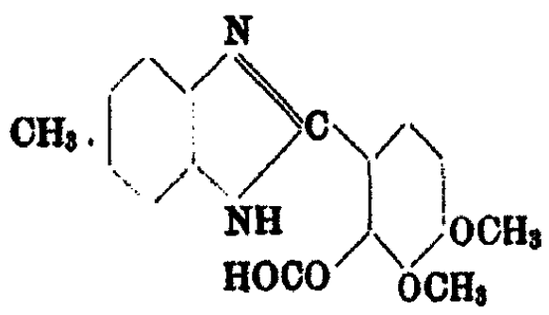
---

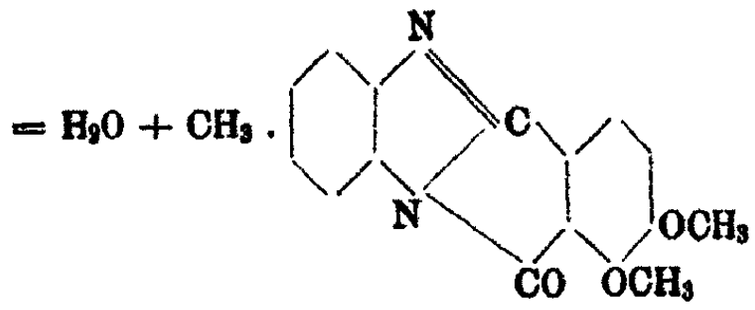
290. A. Bistrzycki und G. Cybulski: Ueber Phtalamidone.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Die aus *o*-Diaminen und *o*-Aldehydosäuren entstehenden Amidin-*o*-Carbonsäuren liefern, wie der Eine von uns bereits mitgetheilt[1]) hat, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eigenthümliche innere Anhydride, welche Phtalamidone genannt worden sind. Bisher war nur ein Vertreter dieser neuen Körperklasse beschrieben worden, welcher aus der Toluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure erhalten worden war, das Toluylendimethoxyphtalamidon:

[1]) Diese Berichte XXIV, 629.

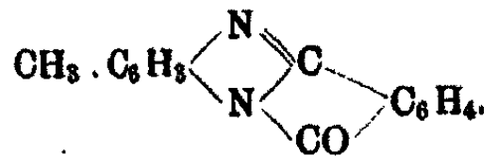




Wir stellten daher zunächst einige weitere Phtalamidone dar und verfuhren dabei stets in der a. a. O. beschriebenen Weise. Die dazu erforderlichen Amidincarbonsäuren wurden nach den schon früher von dem Einen von uns gemachten Angaben[1]) gewonnen, mit Ausnahme der Naphtylenamidincarbonsäure, deren Darstellung im folgenden beschrieben wird.

Die so erhaltenen Phtalamidone krystallisiren alle aus Alkohol in gelben Nadeln, lösen sich in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol mehr oder minder leicht, dagegen nicht oder fast nicht in Wasser, Aether und Ligroïn. Auch in concentrirter Schwefelsäure sind sie mit gelbrother Farbe löslich, die bei Zusatz von Wasser verschwindet.

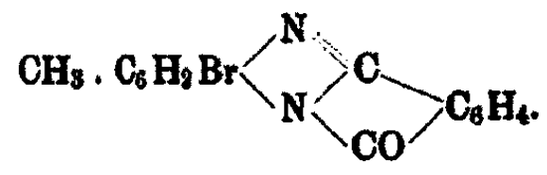
Toluylenphtalamidon,



Aus Toluylenamidinbenzenyl-*o*-Carbonsäure. Schmilzt bei 188°

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{15}H_{10}N_2O$
C	77.04	76.68	—	76.92 pCt.
H	4.61	4.46	—	4.27 »
N	—	—	12.26	11.97 »

Bromtoluylenphtalamidon,

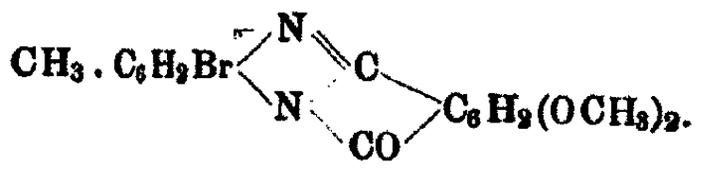


[1]) Diese Berichte XXIII, 1042 u. XXIV, 629.

Aus Bromtoluylenamidinbenzenyl-*o*-Carbonsäure. Schmelzpunkt bei 234 bis 235°.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{15}H_9BrN_2O$
C	57.54	—	57.51 pCt.
H	3.27	—	2.88 »
N	—	8.84	8.95 »

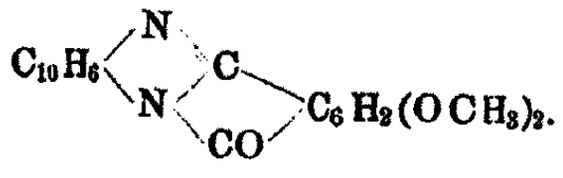
Bromtoluylendimethoxyphtalamidon,



Aus Bromtoluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure. Schmilzt bei 212—213°.

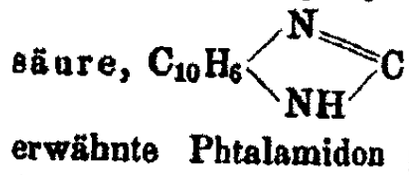
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}BrN_2O_3$
C	54.56	54.76 pCt.
H	3.71	3.49 »

α-*β*-Naphtylendimethoxyphtalamidon,



Aus der unten beschriebenen Naphtylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure. Dieses Phtalamidon erforderte ein mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, ehe es analysenrein war. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O_3$
C	72.85	72.73 pCti
H	4.42	4.24 »

Die *α*-*β*-Naphtylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure,  , welche das letzterwähnte Phtalamidon geliefert hat, war aus *o*-Naphtylendiamin (1 Mol.) und Opiansäure (2 Mol.) genau in der gleichen Weise wie die entsprechende Verbindung[1]) aus dem *o*-Toluylendiamin dargestellt worden. Erst nach fünfmaligem Lösen in heissem Eisessig und vorsichtigem Fällen mit Wasser liess sich das Rohproduct in Form

[1]) Diese Berichte XXIV, 627.

weisser, mikroskopischer Nädelchen, die sich zu Büscheln vereinigt hatten, erhalten. Sie schmelzen nach vorheriger Bräunung bei 242° unter Zersetzung und lösen sich in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Eisessigs, sehr wenig oder gar nicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$
C	69.39	68.97 pCt.
H	4.97	4.60 »

Nachdem wir die oben beschriebenen einfachen Phtalamidone erhalten hatten, war es unsere Absicht, einige Substitutionsproducte derselben aus substituirten Amidincarbonsäuren darzustellen, die von der Nitro- und der Bromopiansäure aus leicht zugänglich schienen. Zu unserem Erstaunen verhielten sich aber die genannten Säuren *o*-Diaminen gegenüber anders als die Opiansäure selbst.

Tolylenaldehydinnitrodimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure, $C_{27}H_{24}N_4O_{12}$.

Siedende, wässrig-alkoholische Lösungen von Nitroopiansäure (2 Mol.) und *m*-*p*-Toluylendiamin (1 Mol.) werden mit einander gemischt und die Mischung kurze Zeit im Kochen erhalten. Der sich schnell abscheidende, krystallinische Niederschlag wird mit heissem Alkohol ausgekocht, in Chloroform gelöst und durch Ligroïnzusatz wieder ausgefällt. So erhält man eine hell orangegelbe, bei 205—206° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, welche in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, sich dagegen in Eisessig und Chloroform in der Hitze ziemlich leicht löst. Sie besitzt Säurenatur. Die Analysen des Körpers wurden, soweit es sich um Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen handelte, mit Hülfe von Bleichromat ausgeführt.

	Gefunden			Berechnet
	I.[1])	II.	III.	für $C_{27}H_{24}N_4O_{12}$
C	54.91	54.56	—	54.36 pCt.
H	4.53	4.51	—	4.03 »
N	—	—	9.95	9.39 »

Der Körper ist demnach aus zwei Molekülen der Nitrosäure und einem Molekül des Diamins entstanden:

$$2C_{10}H_9NO_7 + C_7H_{10}N_2 = 2H_2O + C_{27}H_{24}N_4O_{12},$$

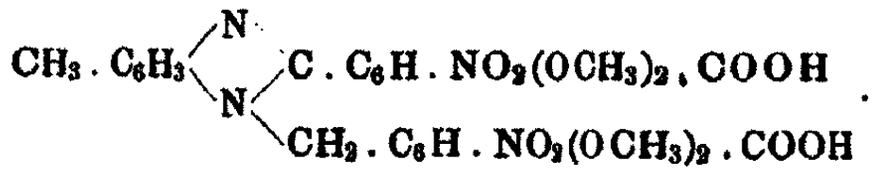
während die Opiansäure selbst auf Diamine in äquimolekularem Verhältniss einwirkt. Beide Reactionen lassen sich leicht erklären auf Grund der Arbeiten Hinsberg's[2]), welcher nachgewiesen hat, dass

[1]) Mit Alkohol ausgekochtes Rohproduct.

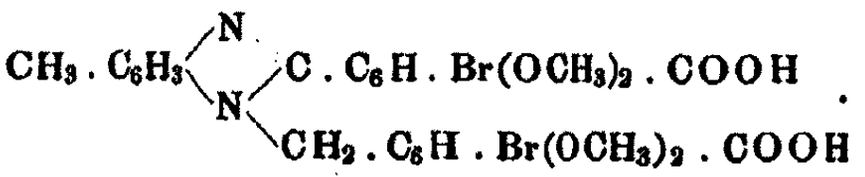
[2]) Diese Berichte XIX. 2025. XX, 1585.

die Aldehyde auf *o*-Diamine in zweierlei Weise reagiren, entweder unter Bildung von Amidinen oder von Ladenburg's Aldehydinen, d. h. substituirten Amidinen, je nachdem ein oder zwei Moleküle der Säure auf ein Molekül des Diamins einwirken.

Dementsprechend entstehen, wie bereits mitgetheilt, aus *o*-Aldehydosäuren selbst und *o*-Diaminen Amidincarbonsäuren. Die obige Nitroaldehydosäure dagegen hat eine Aldehydincarbonsäure geliefert, deren Constitution folgender Formel entspricht:



Diese Verschiedenheit im Verhalten der Opian- und der Nitropiansäure ist nicht vereinzelt. Beide Säuren reagiren öfters verschieden, z. B. gegen Phenylhydrazin[1]) oder gegen Hydrazobenzol[2]). Toluylenaldehydinbromdimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure,



Auch die Bromopiansäure[3]) liefert gleich der Nitrosäure eine Aldehydincarbonsäure, deren Darstellung genau wie die der soeben beschriebenen erfolgte. Die aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirte Substanz bildet weisse Nadeln, die bei 213° unter Gelbfärbung und Zersetzung schmelzen und in ihrer Löslichkeit der entsprechenden Nitrosäure sehr ähneln.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{27}H_{24}Br_2N_2O_8$
C	49.12	48.80	48.79 pCt.
H	3.93	3.78	3.61 »

Die Phtalamidone sind durch Austritt eines Moleküls Wasser aus Amidincarbonsäuren entstanden. Durch Aufnahme eines Moleküls Wasser vermögen sie wieder in die zugehörige Amidincarbonsäure überzugehen. Der Vorgang wurde an dem Toluylendimethoxyphtalamidon näher verfolgt. Die gelbrothe Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wurde mit soviel Wasser versetzt, dass Entfärbung eintrat, sodann einige Zeit gekocht, darauf abgekühlt, mit Ammoniak ganz schwach alkalisch und schliesslich mit Essigsäure

---

[1]) Liebermann, diese Berichte XIX, 764.
[2]) Bistrzycki, diese Berichte XXI, 2521.
[3]) Vgl. die folgende Abhandlung von K. Tust.

schwach sauer gemacht. Dabei fiel ein weisser Körper aus, der sich nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform-Ligroïn als identisch mit der Toluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure erwies.

Alkoholadditionsprodukte der Phtalamidone.

Die Phtalamidone können nicht nur Wasser, sondern auch ein Molekül Alkohol aufnehmen. Zunächst wurde eine solche durch Alkoholaddition entstandene Verbindung erhalten als Nebenproduct beim Umkrystallisiren des Bromtoluylenphtalamidons aus Alkohol. Die durch fractionirte Krystallisation aus Chloroform-Ligroïn gereinigte, in weissen Krystalldrusen anschiessende Verbindung schmilzt bei 255 bis 256° und ist in siedendem Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform sehr leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}BrN_2O_3$
C	56.83	56.82 pCt.
H	4.37	4.18 »

Die Substanz wurde in so geringer Menge erhalten, dass eine nähere Untersuchung nicht möglich war.

Mit ihr isomer ist eine Verbindung, welche gleichfalls aus demselben Bromtoluylenphtalamidon durch Alkoholaufnahme darstellbar ist nach einem Verfahren, nach welchem alle Phtalamidone mit Leichtigkeit in Alkoholadditionsproducte überführbar sind.

Uebergiesst man ein Phtalamidon mit einer zur Lösung bei weitem nicht ausreichenden Menge absoluten Alkohols, setzt eine Spur alkoholisches Kali hinzu und kocht, so geht das Phtalamidon sofort in Lösung. Dieselbe wird einige Minuten im Sieden erhalten und dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Aus der farblosen Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle ab, welche aus verdünntem Alkohol oder aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt werden. Die Analysen dieser Verbindungen, welche übrigens einen basischen Character besitzen, ergaben, dass sie aus den zugehörigen Phtalamidonen durch Aufnahme eines Moleküls Alkohol entstanden sind. Ueber die Art, wie diese Aufnahme zustande kommt, sind wir Näheres mitzutheilen noch nicht in der Lage.

Versuche, die Körper mit starkem alkoholischen Kali zu verseifen, haben bei der geringen Menge der uns zur Verfügung stehenden Substanzen noch nicht zu entscheidenden Resultaten geführt. Wir verzichten daher noch darauf, die Verbindungen mit Namen zu belegen. Erhalten und analysirt sind bisher die folgenden:

Alkoholadditionsproduct aus Toluylenphtalamidon.

Lange, weisse Nadeln, leicht löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Schmilzt bei 163—164° unter Gelbfärbung.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$
C	72.89	72.86 pCt.
H	5.99	5.71 »

Alkoholadditionsproduct aus Bromtoluylenphtalamidon.

Kleine Prismen aus Chloroform-Ligroïn. Besitzt etwa die Löslichkeit der vorigen Verbindung. Schmilzt bei 137—139°.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}BrN_2O_2$
C	56.35	56.82 pCt.
H	4.26	4.18 »

Alkoholadditionsproduct aus Toluylendimethoxyphtalamidon.

Etwas schwerer löslich als die vorigen. Schmelzpunkt bei 173°.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{20}N_2O_4$
C	67.27	67.06 pCt.
H	6.33	5.88 »

Reduktion der Phtalamidone.

Heisse Lösungen der Phtalamidone werden durch allmäliges Eintragen von Zinkstaub entfärbt. Ist dies geschehen, so fällt Ammoniak aus den filtrirten Lösungen weisse Niederschläge, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen und sich als Basen erweisen. Die Analyse lehrt, dass sie durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen aus dem entsprechenden Phtalamidon entstanden sind. Diese Hydrirung kann in sehr verschiedener Weise erfolgen; es ist bisher noch nicht festgestellt, wie sie vor sich geht.

Tetrahydrotoluylenphtalamidon, $C_{15}H_{14}N_2O$.

Weisse, mikroskopische Nadeln, die 186—187° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$
C	75.41	75.63 pCt.
H	6.09	5.88 »

Tetrahydrotoluylendimethoxyphtalamidon, $C_{17}H_{18}N_2O_3$.

Weisse, büschelförmig vereinigte Kryställchen. Löslichkeit wie bei der vorigen Verbindung. Schmelzpunkt bei 248°.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_3$
C	68.24	68.46 pCt.
H	5.94	6.04 »

Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

291. A. Bistrzycki und F. Ulffers: Ueber Diacyl-*o*-Diamine. II.[1])

(Eingegangen am 17. Juni.)

Bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf *o*-Diamine entstehen ganz allgemein, wie wir bereits gezeigt[2]) haben, nicht Anhydrobasen, sondern Diacyldiamine.

Dieselben schienen als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Polyaminen dienen zu können. Da es nämlich Hinsberg[3]) gelungen war, das Dibenzoyl-*o*-Toluylendiamin, $CH_3 . C_6H_3 (NH . CO . C_6H_5)_2$, in Toluylendiamin und Benzoësäure zu zerlegen, so war zu erwarten, dass auch nitrirte Diacyl-*o*-Diamine sich in der gleichen Weise spalten lassen würden; die dabei entstehenden Nitrodiamine hätten dann bei der Reduction Polyamine liefern müssen.

In der Absicht, die angedeuteten Reactionen auszuführen, haben wir einige Diacyl-*o*-Diamine nitrirt und dann die acylen Gruppen abzuspalten versucht.

Dinitrodiacetyl-*o*-Toluylendiamin,

$$\overset{1}{CH_3} . C_6H(NO_2)_2(NH.\overbrace{CO}^{3.4}.CH_3)_2.$$

Ein Theil (= 2 g) Diacetyltoluylendiamin wurde mit 0.2 Theilen Harnstoffnitrat fein zerrieben und in 9 Theile stärkste, abgeblasene Salpetersäure unter Eiskühlung allmählich eingetragen. Dann wurde die Mischung etwa 25 Minuten auf 40° erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das hierbei ausfallende Reactionsproduct wurde aus Alkohol 3 bis 4 mal fraktionirt krystallisirt, wobei nur die schwerst löslichen Theile verarbeitet wurden. Die erhaltene Verbindung erwies sich bei der Analyse, welche, wie auch die meisten folgenden, unter Verwendung von Bleichromat ausgeführt wurde, als ein Dinitroderivat.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{11}H_{12}N_4O_6$
C	44.46	—	44.59 pCt.
H	4.62	—	4.05 »
N	—	19.00	18.92 »

Das Dinitrodiacetyl-*o*-Toluylendiamin krystallisirt in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche sich zu concentrischen Büscheln vereinigen. Es schmilzt bei 251—252°, ist unlöslich in Wasser, in der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol, mehr noch in Eisessig.

---

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation von F. Ulffers. Berlin 1892.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1876.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 254, 255.

Auch wässrige Lösungen der Alkalien oder der Erdalkalien lösen die Verbindung leicht mit orangerother oder gelber Farbe. Sehr wahrscheinlich werden dabei die bei beiden noch nicht substituirten Wasserstoffatome der Amidogruppen (oder eines von ihnen) durch Metall ersetzt. Auch von nicht nitrirten acylirten Aminen lassen sich bekanntlich Metallderivate gewinnen; allein dieselben entstehen nur schwer, meist nur bei der Einwirkung der Alkalimetalle selbst auf die Acylamine. Die Anwesenheit der Nitrogruppen (vermuthlich müssen sich dieselben in Orthostellung zu den Ammoniakresten befinden) in den Nitrodiacyldiaminen übt demnach einen so stark acidificirenden Einfluss auf die Wasserstoffatome der Ammoniakreste, dass jene mit Leichtigkeit schon bei der Einwirkung von Metallhydroxydlösungen gegen Metallatome ausgetauscht werden, wie dies bereits auch Kleemann[1]) an nitrirten Acetaniliden und -naphtaliden beobachtet hat. Diese Metallverbindungen lassen sich, wenn man concentrirte Alkalilaugen anwendet, in fester Form erhalten. Sie entstehen übrigens besonders leicht bei Gegenwart von etwas Alkohol oder Aceton, welche eine bessere Benetzung der Verbindung durch die alkalische Lösung ermöglichen. Gegen Wasser sind sie beständig, werden dagegen von Säuren, selbst von Kohlensäure in ihre Componenten zerlegt.

Aethenyldinitrotoluylenamidin,

$$CH_3 . C_6H(NO_2)_2 \begin{cases} N \\ \\ NH \end{cases} C . CH_3.$$

Um aus dem Dinitrodiacetylderivat die beiden Acetylgruppen abzuspalten, wurde 1 g desselben mit 10 ccm Schwefelsäure (von 70 pCt.) auf ca. 90° bis zur Lösung erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich alsbald weisse Nadeln ab, deren Menge durch Zusatz von absolutem Alkohol zur Lösung vermehrt wird. Aus der wässrigen Lösung derselben fällt nach genauer Neutralisation mit Ammoniumcarbonat bei eintägigem Stehen ein feiner Niederschlag aus, der aus Benzol in citronengelben, langen, zu Büscheln vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 219° krystallisirt.

Die Analyse ergab, dass die Zerlegung der Dinitrodiacetylverbindung nicht in dem gewünschten Sinne verlaufen war. Es hatten sich nicht beide Acetylgruppen abgespalten, sondern es war nur ein Molekül Essigsäure ausgetreten unter Bildung der entsprechenden Anhydrobase.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_4O_4$
C	45.55	45.76 pCt.
H	3.98	3.39 »

[1]) Diese Berichte XIX, 336.

Dieses Aethenyldinitrotoluylenamidin ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Benzol. Es löst sich nicht nur in Säuren, sondern — gleich der zugehörigen Diacetylverbindung — auch in wässrigen Alkalien, mit denen es gelbrothe bis gelbe salzartige Verbindungen bildet. Dasselbe bemerkenswerthe Verhalten zeigen auch die übrigen im folgenden beschriebenen, nitrirten Anhydrobasen[1]).

Mononitrodiacetyl-*o*-Toluylendiamin,

$$\overset{1}{CH_3} . C_6 H_2 . NO_2 (NH . \overbrace{CO}^{3.4} . CH_3)_2 .$$

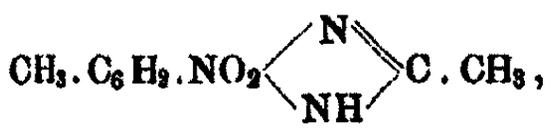
Die Lösung von einem Theil (= 10 g) Diacetyl-*o*-Toluylendiamin in 7½ Theilen Eisessig wird unter Kühlung mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt; in das auf 45° erwärmte Gemisch werden allmählich und in kleinen Portionen 0.5 Theile fein zerriebenes Kaliumnitrat eingetragen, worauf das Gemisch noch etwa 2 Stunden erwärmt wird. Dasselbe wird nun in Wasser gegossen und der ausfallende Körper 2 bis 3 mal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, wobei das erste Mal die schwerst löslichen Antheile entfernt werden. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt in langen, gelblichweissen Nadeln, welche sich zu dichten Polstern vereinigen. Sie schmilzt bei 239°, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in heissem Eisessig, weniger in heissem Alkohol. Die Verbindungen, welche sie mit Basen eingeht, sind gelb in verschiedenen Nuancen.

Nach seinem Stickstoffgehalt —

	Gefunden	Ber. f. $C_{11} H_{13} N_3 O_4$
N	16.93	16.73 pCt.

— ist der Körper ein Mononitrodiacetyltoluylendiamin. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab auffallenderweise stets zu wenig Kohlenstoff; dennoch dürfte über die Zusammensetzung der Verbindung kein Zweifel bestehen, da sie bei der Zerlegung mit Schwefelsäure glatt das bereits von Niementowski erhaltene

Aethenylnitrotoluylenamidin,



liefert. Die Spaltung erfolgte in ähnlicher Weise, wie es oben für die Dinitroverbindung beschrieben wurde. Die aus Wasser zweimal umkrystallisirte Base zeigte die von Niementowski[2]) angegebenen Eigenschaften; doch erhielten wir sie, abweichend von dem Genannten krystallwasserhaltig:

---

[1]) Die gleiche Beobachtung haben kürzlich auch Bamberger und Lorenzen mitgetheilt (diese Berichte XXV, 271).

[2]) Diese Berichte XIX, 724.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_9N_3O_2 + H_2O$
H_2O	8.59	8.61 pCt.

Die bei 110—120° getrocknete Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_9N_3O_2$
C	55.88	56.54 pCt.
H	5.12	4.71 »

Die Nitroäthenylbase bildet mit Säuren wie mit Alkalien Salze. Namentlich sind zwei aus dem Sulfat der Base dargestellte, prachtvoll krystallisirende Ammoniumsalze von tiefrother resp. gelbrother Farbe erwähnenswerth, die sich nur durch ihren Wassergehalt zu unterscheiden scheinen.

Da die Spaltung der nitrirten Diacetyltoluylendiamine nicht in der gewünschten Weise erfolgt war, wurde versucht, von einem nitrirten Dibenzoyltoluylendiamin aus zu einem besseren Resultate zu gelangen.

Mononitrodibenzoyl-*o*-Toluylendiamin,

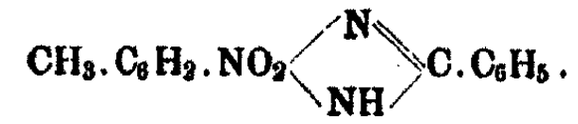
$$\overset{1}{CH_3}.C_6H_2.NO_2(NH.\overset{3.4}{CO}.C_6H_5)_2,$$

wird erhalten, wenn man das Dibenzoyldiamin mit einem Gemisch von Salpetersäure und Eisessig auf 40—45° erwärmt und das durch Eingiessen in Wasser isolirte Nitroproduct aus starker Essigsäure umkrystallisirt. Selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure entsteht unter den oben genannten Bedingungen das Mononitroderivat in weitaus überwiegender Menge.

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_4$
	I.	II.	
C	66.92	—	67.20 pCt.
H	4.63	—	4.53 »
N	—	11.42	11.20 »

Das Nitrodibenzoyl-*o*-Toluylendiamin krystallisirt in gelblichweissen, gut ausgebildeten Prismen oder in aus dünnen Nadeln bestehenden Büscheln. Es schmilzt bei 246°, ist unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, stärker in heissem Eisessig löslich. Mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge übergossen, liefert die Nitroverbindung Alkaliderivate als tiefroth gefärbte Pulver, welche indessen bei Zusatz von Wasser, namentlich in der Wärme, schnell in ihre Komponenten zerfallen. Von Reductionsmitteln wurde die Substanz auffallend schwierig angegriffen; durch Salzsäure oder Schwefelsäure war keine Zerlegung ohne vollständige Zerstörung zu erzielen. Nur nach der Behandlung mit alkoholischem Kali war ein Spaltungsproduct der Dibenzoylverbindung zu fassen.

Benzenylnitrotoluylenamidin,



Nitrobenzoyl-*o*-Toluylendiamin wird mit überschüssigem alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 110—130° 6 Stunden lang erhitzt. Der Röhreninhalt wird in viel Wasser gebracht und der sich ausscheidende Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die bei 130—140° getrocknete Verbindung erwies sich als ein noch wasserhaltiges Benzenylnitrotoluylenamidin.

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_{11}N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$
C	63.96	64.12 pCt.
H	4.76	4.58 »

Die lufttrockene Substanz enthält noch mehr, etwa 1¼—1½ Moleküle Krystallwasser. Sie bildet kleine, hell bräunlichgelbe Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 222—223°, ist unlöslich in Wasser, wenig in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig löslich. In ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien gleicht sie dem entsprechenden Aethenylderivat. Ihre Alkaliverbindungen sind roth, die Erdalkaliderivate gelb.

Ausser nach den oben beschriebenen Methoden wurde die Spaltung der Nitrodiacylverbindungen noch in verschiedener anderer Weise versucht, ohne dass es gelungen wäre, Nitrodiamine zu erhalten. Stets entstanden Nitroanhydroverbindungen. Die Untersuchung wurde deshalb vorläufig hier abgebrochen.

Organisches Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

292. Karl Tust: Ueber die Bromopiansäure.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Wegen des Interesses, welches die aromatischen *o*-Aldehydosäuren besitzen, habe ich im Anschluss an die Arbeiten des Hrn. Prof. Dr. Liebermann und dessen Schülern, speciell des Hrn. Dr. Bistrzycki, und auf Veranlassung des letzteren die Untersuchung der Bromopiansäure und ihrer Derivate unternommen. Bromopiansäure ist zuerst von Prinz[1]) dargestellt worden, der den Schmelzpunkt der Säure zu

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2], 24, 367.

192° angiebt, während Wegscheider [1]) ihn zu 204° bestimmte, ebenso wie auch ich ihn bei meiner analysenreinen Substanz fand:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{11}H_9O_5Br$
C	41.31	41.32	—	41.52 pCt.
H	3.31	3.36	—	3.11 »
Br	—	—	28.09 [2])	27.64 »

Der etwas niedrigere Schmelzpunkt, den Prinz angiebt, hängt offenbar damit zusammen, dass sein Product nicht vollständig bromirt war, worauf auch seine Brombestimmungen hindeuten. Da auch bei Anwendung eines grossen Bromüberschusses Dibromopiansäure, wie ich fand, nicht gebildet wird, so thut man gut, beim Bromiren nach Prinz einen Ueberschuss anzuwenden.

Bromopiansaurer Kalk ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, lässt sich aber daraus umkrystallisiren. Er krystallisirt in Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_8O_5Br)_2Ca$
Ca	6.47	6.49 pCt.

Der Bromopiansäureäthylester wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure erhalten. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche bei 78° schmelzen und in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_5Br$
C	52.45	52.60 pCt.
H	3.75	3.56 »

Ob der Ester der normalen oder der desmotropen Form der Bromopiansäure entspricht, also die Formel

$(CH_3O)_2C_6HBr<\begin{matrix}COOC_2H_5\\CHO\end{matrix}$ oder $(CH_3O)_2C_6HBr<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>\begin{matrix}O\\OC_2H_5\end{matrix}$

besitzt [3]), habe ich nicht entschieden.

Bromopiansäuretrichlorid, $(CH_3O)_2C_6HBr<\begin{matrix}COCl\\CHCl_2\end{matrix}$.

Beim Zusammenbringen von Phosphorpentachlorid mit Bromopiansäure erfolgte schon in der Kälte eine heftige Reaction, die zuletzt durch Erwärmen zu Ende geführt wurde. Die erkaltete Masse wurde

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 4, 267.

[2]) Sämmtliche Brombestimmungen sind durch Glühen mit Kalk ausgeführt worden.

[3]) Vergl. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 13, 252.

in Eiswasser schnell zerrieben, sofort abgesaugt, sehr scharf abgepresst, in Benzol gelöst und diese Lösung mit Ligroïn versetzt. So wurde eine in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirende, bei 100—101° schmelzende Verbindung erhalten, welche in Wasser schwer, in Chloroform, Benzol und Aether leicht löslich ist und sich bei der Analyse als das Trichlorid der Bromopiansäure erwies.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8O_3Cl_3Br$
C	32.86	33.10 pCt.
H	2.89	2.21 »

Bromopiansäureamid, $(CH_3O)_2C_6HBr<^{CONH_2}_{CHO}$ [1].

Das eben beschriebene Chlorid wurde längere Zeit mit starkem wässrigem Ammoniak gekocht, wodurch es in Lösung ging. Die beim Erkalten ausfallenden, feinen, weissen Nadeln wurden aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 180°. Die Verbindung ist leicht in heissem Wasser und Alkohol, ziemlich in heissem Chloroform, schwer löslich in heissem Benzol. In Ligroïn und Aether ist sie unlöslich..

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4NBr$
C	41.28	—	—	41.60 pCt.
H	3.84	—	—	3.47 »
Br	—	28.21	28.12	27.77 »

Bromopiansäureanilid, $(CH_3O)_2C_6HBr<^{COOH}_{CH=N.C_6H_5}$

Gleiche Gewichtstheile Bromopiansäure und Anilin werden mit der 3—4fachen Menge Eisessig kurze Zeit gekocht. Die Lösung erstarrt bald zu einem Brei hübscher Krystalle, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 191° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, in heissem Alkohol ziemlich und in Benzol, Chloroform und heissem Eisessig leicht löslich. In Sodalösung und verdünnten Alkalien ist sie schon in der Kälte löslich und wird durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt; mit starker Kalilösung gekocht, wird die Verbindung leicht in ihre Componenten zerlegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4NBr$
N	3.80	3.87 pCt.

Oxime der Bromopiansäure.

Die Untersuchung der Oxime bei der Bromopiansäure bot ein besonderes Interesse mit Rücksicht auf die sehr bemerkenswerthen

[1]) Es soll noch untersucht werden, ob die Verbindung Condensationsproducte zu liefern im Stande ist. Bistrzycki.

Resultate, welche Liebermann [1]) und W. H. Perkin jun. [2]) bei der Opiansäure, Racine [3]) und Allendorff [4]) bei der Phtalaldehydsäure erhalten haben. Von der letzteren sind vier Oximstufen darstellbar, von der ersteren drei; von der Bromopiansäure waren nur zwei zu erhalten.

Bromopianoximsäureanhydrid entsteht, wenn äquimoleculare Mengen von Bromopiansäure und salzsaurem Hydroxylamin mit Alkohol (von 80 Gew.-Proc.) übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt werden. Dabei tritt schnell vollständige Lösung ein, aus welcher sich alsbald, schon in der Wärme, ein in Nadeln krystallisirter Körper in reichlicher Menge ausscheidet. Die Flüssigkeit wird nun stark abgekühlt und die ausgefallene Verbindung aus warmem (noch nicht siedendem) Benzol umkrystallisirt. Die Substanz schmilzt bei 163—165° und wird dann wieder fest, um bei 220° abermals zu schmelzen. In Benzol und Chloroform ist sie in der Hitze leicht, in Alkohol ziemlich löslich. Sie ist, wie die Analyse zeigt, aus den Componenten durch Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{10}H_8O_4NBr$
C	42.00	42.07	—	41.96 pCt.
H	3.06	3.02	—	2.79 »
N	—	—	4.88	4.89 »

Bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung lagert sich die Verbindung in Brombemipinimid um. Im Verhalten wie in der Zusammensetzung entspricht sie daher dem Oximanhydrid der Opiansäure und besitzt deshalb wohl die analoge Formel

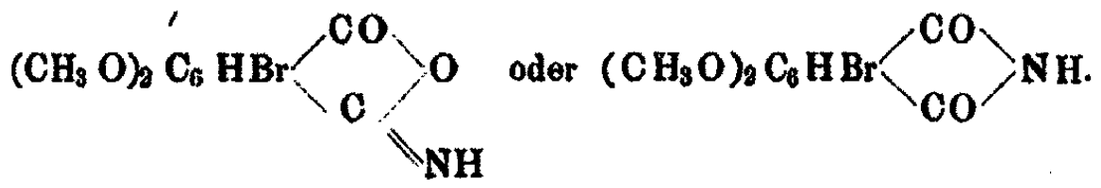
$$(CH_3O)_2C_6HBr\begin{cases}CO-O\\ \quad\quad |\\ CH=N\end{cases}.$$

Brombemipinimid wird erhalten, wenn man wie bei der vorigen Verbindung verfährt, aber die Flüssigkeit längere Zeit am Rückflusskühler kocht. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich feine, verfilzte Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisen aus Benzol bei 221—222° schmelzen und in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich sind. Die Analyse erwies die Reinheit der Substanz:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{10}H_8O_4NBr$
C	42.08	42.06	—	41.96 pCt.
H	3.21	2.96	—	2.79 »
N	—	—	4.73	4.89 »

[1]) Diese Berichte XIX, 2278 und 2923.
[2]) Journ. of the Chem. Soc. 57, 1069.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 239, 81.
[4]) Diese Berichte XXIV, 2346 und 3264.

Nach ihrer Entstehungsweise entspricht die Verbindung dem Hemipinimid, besitzt also die Formel

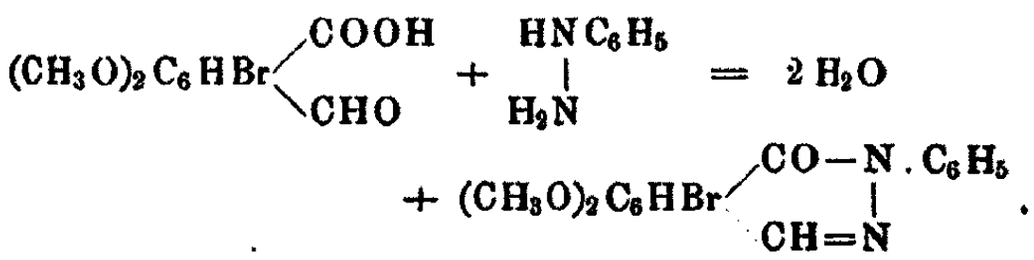


Bromopianylphenylhydrazid.

Mischt man die siedenden, wässrigen Lösungen äquimolecularer Mengen von Bromopiansäure und Phenylhydrazin und kocht einige Minuten, so fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der beim Umkrystallisiren aus einer verdünnten Alkohollösung in feinen, weissen Nadeln, aus concentrirter alkoholischer oder aus Benzollösung in derben Krystallen anschiesst. Schmelzpunkt 160°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas löslich in Aether.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{14}H_{13}O_3N_2Br$
C	53.17	—	53.18 pCt.
H	3.80	—	3.62 »
N	—	7.78	7.75 »

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung:



Sie ist unlöslich in Sodalösung Die Bromopiansäure reagirt also gegen Phenylhydrazin ganz wie die Opiansäure, ohne vorher durch die Zwischenstufe des Säurehydrazons zu gehen, welches Liebermann[1]) ausser dem analogen Endproduct bei der Nitroopiansäure nachgewiesen hat.

Methylphenylhydrazonbromopiansäure.

Bringt man concentrirte, alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Bromopiansäure und *as*-Methylphenylhydrazin zusammen und kocht kurze Zeit, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit weisse, mikroskopische Krystalle ab. Diese wurden aus verdünnter Essigsäure, aus welcher sie in schönen, gelbgrünen Krystallen erhalten wurden, sodann aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt. Schmelzpunkt 291°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, in Wasser unlöslich.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 764.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{17}H_{17}N_2O_4Br$
C	51.66	—	51.90 pCt.
H	4.66	—	4.32 »
N	—	7.18	7.12 »

Die Substanz, durch Condensation gleich vieler Moleküle Bromopiansäure und Methylphenylhydrazin entstanden, ist in Sodalösung löslich, demnach eine Säure. Sie besitzt daher die Formel

$$(CH_3O)_2C_6HBr<\begin{matrix}COOH\\CH=N(CH_3)-N.C_6H_5\end{matrix}.$$

Diphenylhydrazonbromopiansäure.

Die beiden Diphenylhydrazine, das symmetrische (Hydrazobenzol) und das unsymmetrische, wirkten auf Bromopiansäure genau so wie auf Opiansäure selbst ein[1]).

Beim Kochen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle Opiansäure und *as*-Diphenylhydrazin schied sich sofort ein Oel ab, welches beim Erkalten zu einer gelblich-grünen Masse erstarrte. Diese wurde aus heissem Eisessig in prächtigen, gelben Krystallen erhalten, welche bei 230° schmelzen und in der Hitze in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton leicht, in Ligroïn schwer löslich sind.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_2O_4Br$
C	57.93	—	—	58.02 pCt.
H	4.26	—	—	4.17 »
N	—	6.30	—	6.15 »
Br	—	—	18.01	17.58 »

Die Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung eines normalen Diphenylhydrazons der Bromopiansäure; sie ist in Sodalösung schon in der Kälte löslich und kann aus dieser Lösung durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt werden. Ihr muss daher die Formel $(CH_3O)_2C_6HBr<\begin{matrix}COOH\\CH=N-N(C_6H_5)_2\end{matrix}$ zuertheilt werden.

Der diphenylhydrazonbromopiansaure Kalk ist krystallwasserhaltig. Er krystallisirt in gelblichen Blättchen. Bei 120° getrocknet, verliert er sein Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{18}N_2O_4Br)_2Ca$
Ca	4.36	4.40 pCt.

Bromopianylhydrazobenzol.

Concentrirte, alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Bromopiansäure und Hydrazobenzol werden kurze Zeit miteinander gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich weisse, blättrige Krystalle

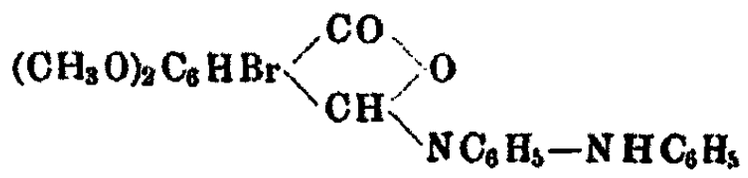
[1]) Vergl. Bistrzycki, diese Berichte XXI, 2519.

aus, welche, wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, unter Gelbfärbung bei 211° schmelzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Die Analyse der aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Substanz zeigt, dass sie mit der Diphenylhydrazonbromopiansäure isomer ist:

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_2O_4Br$
C	57.87	—	58.02 pCt.
H	4.41	—	4.17 »
N	—	6.46	6.15 »

Sie unterscheidet sich aber wesentlich von der obengenannten Säure dadurch, dass sie keinen Säure-Charakter besitzt. Auch die vorliegende Verbindung wird man, wie das Opianylhydrazobenzol, als Derivat der desmotropen Form der Bromopiansäure auffassen und ihm die Formel:



zuertheilen.

Hervorzuheben ist, dass nach Bistrzycki die Nitroopiansäure im Gegensatz zur Bromopiansäure nicht fähig ist, mit Hydrazobenzol zu reagiren.

Um zu beweisen, dass die Bromopiansäure das Hydrazobenzol nicht etwa in Benzidin übergeführt hat und dann mit diesen in Reaction getreten ist, wurde das Condensationsproduct aus Benzidin und Bromopiansäure direkt dargestellt.

Benzidylbromopiansäure.

Concentrirte, wässrige Lösungen von zwei Molekülen Bromopiansäure und einem Molekül Benzidin werden kurze Zeit miteinander gekocht. Der sich sofort ausscheidende, aus weissen, mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt und mit Salzsäure wieder gefällt. Da sich die Verbindung schwer umkrystallisiren liess, wurde sie mit concentrirtem Alkohol ausgekocht und direct analysirt.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{32}H_{26}O_8N_2Br_2$
C	52.94	—	52.89 pCt.
H	4.07	—	3.71 »
N	—	4.38	3.85 »

Diese Verbindung ist daher nach folgender Gleichung entstanden:

$$2\,C_{10}H_9O_5Br + C_{12}H_{12}N_2 = 2\,H_2O + C_{32}H_{26}O_8N_2Br_2.$$

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Sie schmilzt noch nicht bei 300°. Die Benzidylbromopiansäure ist leicht löslich in Sodalösung und verdünnten Aetzalkalien; aus diesen Lösungen wird sie durch Säuren unverändert wieder ausgefällt, sie besitzt also Säurenatur; ihr ist demnach wohl folgende Constitutionsformel zuzuertheilen:

$$(CH_3O)_2 . C_6HBr\!<\!\begin{matrix}COOH\\CH{=}N{-}C_6H_4{-}\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\C_6H_4{-}N{=}HC\end{matrix}\!>\!C_6HBr.(OCH_3)_2$$

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die Bromopiansäure viel mehr, als die nitrirte Säure der Opiansäure ähnelt.

Die Nitrogruppe in der Nitroopiansäure befindet sich in *o*-Stellung zur Aldehydgruppe und scheint dieser die Fähigkeit zu nehmen, mit der benachbarten Carboxylgruppe in die desmotrope Form überzugehen. Der Einfluss des Bromatoms auf die Aldehydgruppe ist nicht so stark, immerhin aber nachweisbar: Während z. B. die Opiansäure sehr leicht mit Harnstoff condensirbar ist [1]), giebt die bromirte Säure kein Harnstoffderivat.

Auch bei der Einwirkung von Orthodiaminen auf Bromopiansäure (vgl. die vorhergehende Abhandlung von Bistrzycki und Cybulski) verhält sich die letztere nicht gleich der Opiansäure, sondern analog der Nitroopiansäure.

In der Absicht, die Stellung des Bromatoms in der Bromopiansäure zu ermitteln, wurde versucht, durch vorsichtiges Nitriren der Säuren die einzige noch freie Stelle im Kern derselben zu besetzen und aus den Reactionen der eventuell erhaltenen Bromnitrosäure auf die Stellung der Nitrogruppe zur Aldehydgruppe zu schliessen, wie das Liebermann [2]) gethan hat. Doch liess sich die Bromopiansäure nicht nitriren, sondern erlitt dabei eine tiefer greifende Zersetzung.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Bistrzycki, diese Berichte XXI, 2522.
[2]) Diese Berichte XIX, 352.

293. Otto N. Witt und Christoph Schmidt: Zur Kenntniss der Azoniumbasen.

(Zweite Mittheilung über Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinproducte).

(Eingegangen am 17. Juni).

In Fortsetzung der von uns vor kurzem mitgetheilten Untersuchungen haben wir zunächst das chemische Verhalten des von uns beschriebenen Aethoxyl-Phenylnaphtostilbazoniumchlorids etwas eingehender studirt. Ehe wir indessen zur Beschreibung der dabei gemachten Beobachtungen übergehen, möchten wir einen Irrthum in unserer letzten Abhandlung berichtigen. S. 1014 sind nämlich durch ein Versehen die zu unsren Untersuchungen nicht in Beziehung stehenden Arbeiten von Meldola und East und Meldola und Morgan citirt worden; diese Forscher haben nicht Derivate des α-, sondern solche des β-Naphtols untersucht, deren Umwandlung in amidirte Phenylnaphtalin-Abkömmlinge sehr begreiflich ist. Reductionsversuche mit dem Acetat und Benzoat des Anilin-azo-α-Naphtols sind von Goldschmidt und Brubacher [1]) angestellt worden. Da aber bei denselben Zinkstaub und Essigsäure als Reductionsmittel zur Verwendung kamen, so möchten wir die erzielten Resultate nicht ohne Weiteres mit den unsrigen vergleichen.

Das von uns untersuchte und in unserer ersten Mittheilung kurz beschriebene Stilbazoniumchlorid hat sich beim weiteren Studium als ein ungemein reactionsfähiger Körper erwiesen; und zwar ist es die in demselben enthaltene Aethoxylgruppe, welche eine solche Beweglichkeit besitzt, dass sie sich mit Leichtigkeit durch andere Substituenten ersetzen lässt. Am interessantesten ist der Austausch derselben gegen die Amidogruppe, weil diese Reaction direct von dem Azoniumbasen zu den Saffraninen führt, ein Uebergang, welcher bisher noch nicht bewerkstellt worden ist.

Die Reaction verläuft ganz glatt, wenn man das beschriebene Stilbazoniumchlorid mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Stunden auf 120° erhitzt. Es ist nicht räthlich über 140° zu gehen, weil sich alsdann Nebenreactionen einstellen. Beim Erkalten des Rohres scheidet sich die entstandene Saffraninbase in dicken, tiefgranatrothen Prismen ab. Der Rohrinhalt wird in siedender sehr verdünnter Essigsäure aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Salzsäure gefällt. Das erhaltene Chlorid ist in reinem Wasser leicht löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Salzsäure sofort in Krystallen aus. Durch mehrmaliges Umlösen und Wiederausfällen wurde dasselbe in vollkommen reinem Zustande her-

[1]) Diese Berichte XXIV, 2313.

gestellt. Es bildet dann schöne scharlachrothe Nädelchen mit grünem metallischem Flächenglanz. Es besitzt die typischen Eigenschaften eines Saffranins. Es ist löslich in Wasser und Alkohol mit Scharlachfarbe und schwacher grüngelber Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst rothviolett, die Lösung wird beim Verdünnen smaragdgrün, dann orange, schliesslich roth; Seide, Wolle und Baumwolle können mit diesem Farbstoff leuchtend rosa gefärbt werden.

Die Analyse ergab einen Gehalt an Krystallwasser und für die entwässerte Substanz die erwartete Zusammensetzung. Für die Wasserbestimmung wurde die im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz auf 150° erhitzt, wobei die Nadeln dunkelroth wurden.

Ber. für $C_{30}H_{22}N_3Cl + H_2O$		Gefunden
H_2O	3.77	3.75 pCt.

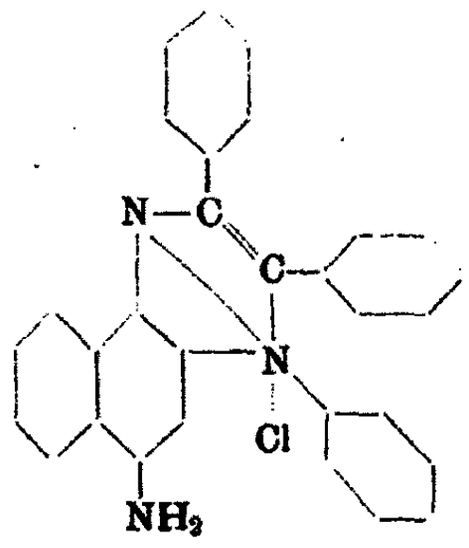
Die Elementaranalysen wurden mit der wasserhaltigen Substanz ausgeführt:

	Berechnet für $C_{30}H_{22}N_3Cl + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C	75.39	75.81	—	—
H	5.03	5.52	—	—
N	8.80	—	9.01	—
Cl	7.43	—	—	7.48
O	3.35	—	—	—
	100.00			

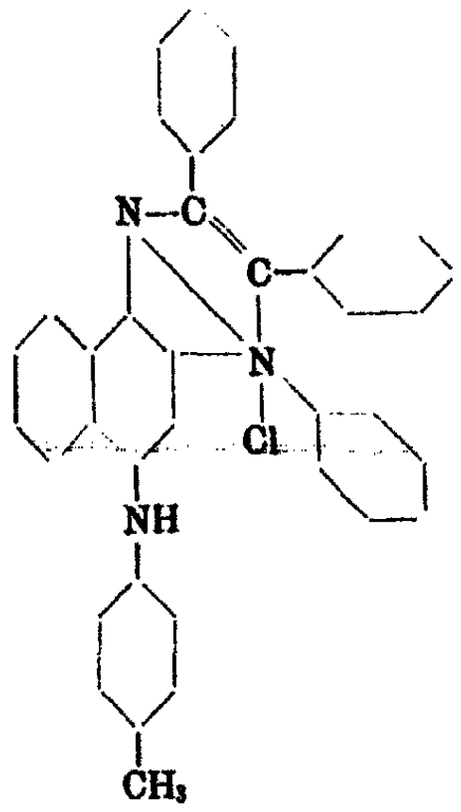
Das in schimmernden, in Wasser ganz unlöslichen Kryställchen niederfallende Platindoppelchlorid ergab die nachfolgenden Zahlen:

	Berechnet für $2(C_{30}H_{22}N_3Cl) + PtCl_4$	Gefunden I.	II.
Pt	15.53	15.57	15.58 pCt.

Der Farbstoff ist also einfach durch Einführung der Amido- für die Aethoxylgruppe im Stilbazoniumchlorid entstanden. Es kommt ihm die Constitutionsformel zu:



Weniger leicht als durch Ammoniak lässt sich die Aethoxylgruppe unserer Stilbazoniumbase durch die Reste primärer Amine ersetzen. Von den entstehenden Farbstoffen ist der vom Paratoluidin sich ableitende:



näher untersucht worden. Derselbe entsteht, wenn man das Stilbazoniumchlorid mit Paratoluidin 8—10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 110—120° erhitzt. Der wenig erquickliche Rohrinhalt wird mit verdünnter, wässriger Salzsäure so oft ausgekocht, als diese sich noch gelb färbt. Er wird dann in viel siedendem Alkohol aufgenommen, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und von den ausgefallenen Verunreinigungen abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure gefällt, wobei der Farbstoff sich krystallinisch ausscheidet. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens wird der Farbstoff schliesslich in Form bronceglänzender, wohl ausgebildeter rechteckiger Blättchen erhalten, welche in Alkohol leicht, in Wasser spärlich, in sehr verdünnter Salzsäure aber gar nicht mehr löslich sind. Die alkoholische Lösung hat eine fuchsinrothe Farbe. Baumwolle wird schön rothviolett gefärbt.. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit schieferblauer Farbe, welche beim Verdünnen durch reinblau in rothviolett übergeht.

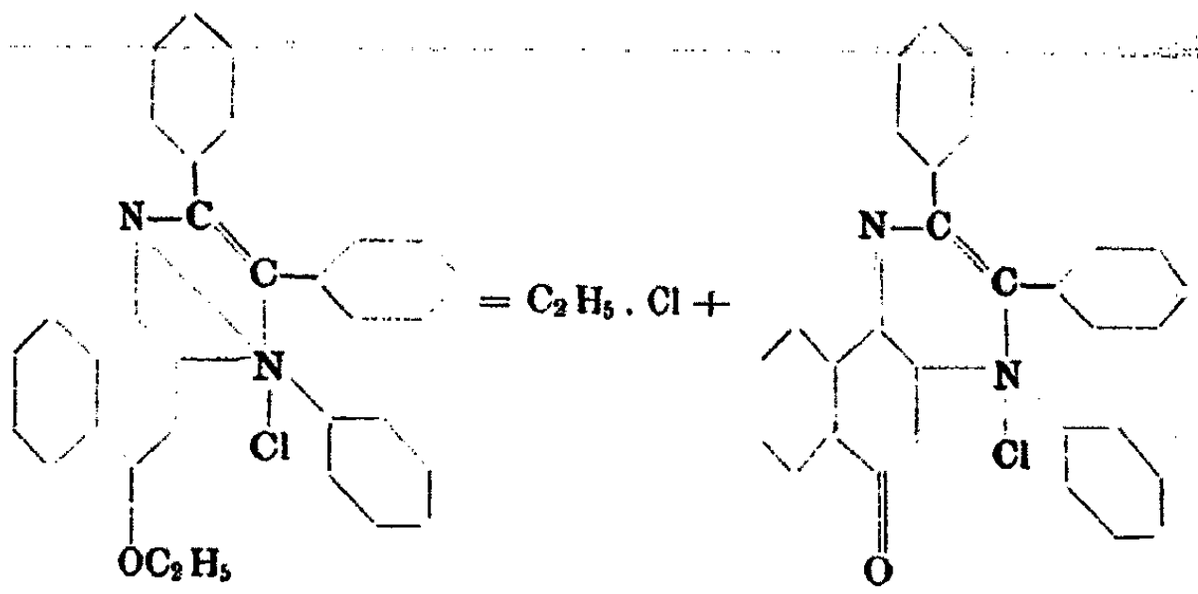
Ber. für $C_{37}H_{28}N_3Cl$		Gefunden
Cl	6.46	6.36 pCt.

Phenyl-Naphtostilborosindon.

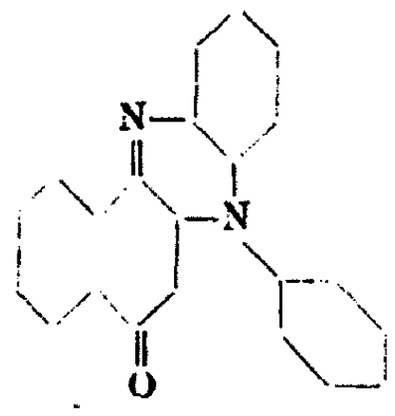
Dieser interessante neue Körper verdankt seine Entstehung einer höchst merkwürdigen Umsetzung des Stilbazoniumchlorids. Erhitzt man dieses letztere in einem trocknen Rohr, so schmilzt es, wird

unter leichtem Aufschäumen plötzlich tiefblauroth und erstarrt beim Abkühlen strahlig-krystallinisch. Ein erneutes Schmelzen tritt erst über 300° ein; bei sehr hoher Temperatur verdampft die Substanz grösstentheils unzersetzt; die entstehenden Dämpfe sind tiefroth gefärbt.

Der mit diesen Erscheinungen einhergehende chemische Process besteht in einer Abspaltung von Chloräthyl aus dem Molekül des Stilbazoniumchlorids, wobei dieses letztere in einen Körper übergeht, der in seinen Eigenschaften ebenso wie in seiner Constitution dem von O. Fischer und Hepp entdeckten Rosindon[1]) vollkommen analog ist und sich von demselben nur durch seine Abstammung vom Stilben unterscheidet:



Stilbazoniumchlorid. Phenyl-Naphto-Stilborosindon.



O. Fischer u. Hepp's Rosindon.

Das Stilbazoniumchlorid geht mit grösster Leichtigkeit in das zugehörige Rosindon über; das letztere bildet sich daher auch, wenn irgend welche Lösungen der Azoniumbase auf höhere Temperaturen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 256, 238.

erhitzt werden und dieses Verfahren empfiehlt sich sogar zur Darstellung der Substanz.

Erhitzt man eine Lösung des Azoniumchlorids in Anilin oder Paratoluidin im offnen Kolben rasch zum Sieden, so entsteht nicht, wie man meinen sollte, das zugehörige Saffranin, sondern es bildet sich das Rosindon, welches daher auch in den Nebenproducten der vorhin beschriebenen Bereitung des tolylirten Saffranins in reichlicher Menge sich vorfand. Auch in siedender Phenollösung wird das Rosindon gebildet. Bei der Herstellung grösserer Mengen benutzten wir Dimethylanilin als Lösungsmittel. Das reine Stilbazoniumchlorid wurde mit der sechsfachen Menge Dimethylanilin zum Sieden erhitzt, wobei es allmählich mit Carminfarbe in Lösung ging. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das reine Rosindon heraus. Aus den Mutterlaugen wurde durch Zusatz von Alkohol und etwas Salzsäure noch mehr desselben erhalten.

Der neue Körper bildet schimmernde, tiefgranatrothe Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich sind. Die alkoholische Lösung ist rosenroth gefärbt. Phenol löst leicht mit orangegelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst mit schön violetter Farbe, welche beim Verdünnen gelb wird.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 150° getrocknet. Es wurden die erwarteten Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C_{30}H_{20}N_2O$	Gefunden I.	II.	
C	84.90	85.03	—	pCt.
H	4.72	5.32	—	»
N	6.61	—	6.93	»
O	3.77	—	—	»
	100.00.			

Das Rosindon ist eine schwache Base. Es löst sich in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol mit gelber Farbe. Auf Zusatz von viel Alkohol krystallisirt das Chlorhydrat in schön orangegelben Nadeln und Blättern. Diese werden sowohl durch Wasser als auch durch Erhitzen auf 100° in freies Rosindon und Salzsäure gespalten. Es wurde daher das bloss im Exsiccator bis zur Constanz getrocknete Präparat analysirt.

Ber. für $C_{30}H_{20}N_2O.HCl$		Gefunden
Cl	7.7	7.78 pCt.

Das Rosindon ist ein Farbstoff; aus der mit Wasser verdünnten, gelben, alkoholischen Lösung eines seiner Salze zieht Seide die freie Base an sich und färbt sich rosenroth.

Rauchende Schwefelsäure führt das Rosindon in eine Sulfosäure über, deren Salze roth gefärbt sind und Seide aus saurem Bade roth färben.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Charlottenburg, Technische Hochschule, Juni 1892.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Juni 1892, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 27. Juni 1892.

Vorsitzender: Hr. A. Pinner.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 17. Juni 1892.

Der Redacteur sagt, er halte es für seine Pflicht, die Mitglieder der Gesellschaft auf die sub 1 und 2 in dem soeben verlesenen Protocoll verzeichneten Beschlüsse des Vorstandes besonders aufmerksam zu machen.

Mit dem Umfang seien auch die Herstellungskosten der Berichte so bedeutend gewachsen, dass zu ihrer Bestreitung die jährlichen Beiträge der Mitglieder nicht mehr ausreichen. Die Nothwendigkeit, dem drohenden Deficit im Haushalt der Gesellschaft vorzubeugen, zwinge die Redaction, noch strenger als bisher zu prüfen, ob Inhalt und Länge der für die Berichte eingehenden Abhandlungen in richtigem Verhältnisse zu einander stehen, und alle Mittheilungen, welche in dieser Beziehung zu Zweifeln Anlass geben, der Publications-Commission zu überweisen. Er wisse wohl, dass lange Abhandlungen sich leichter und mit einem geringeren Aufwand an Zeit als kurze, concis gefasste Aufsätze schreiben lassen. Bei der Ueberfülle des einlaufenden Materials sei es indessen im ureigensten Interesse der Autoren, zur Erleichterung des Ueberblicks und der Orientirung die mitgetheilten Beobachtungen so kurz und präcis als irgend möglich zu fassen und die theoretischen Erörterungen auf das unumgänglich nothwendige Maass zu beschränken. Jeder Fachgenosse, der die Berichte mit Aufmerksamkeit lese, werde ihm zustimmen, dass in dieser Beziehung die Zeitschrift unserer Gesellschaft noch wesentlich verbessert werden könne. Er richte daher wiederholt an die Herren Mitarbeiter die dringende Bitte, die Redaction in dem Bestreben, den Umfang der Berichte zu verringern, soweit dies ohne Beeinträchtigung des Inhalts möglich sei, energisch zu unterstützen, und weise bei dieser Gelegenheit auch darauf hin, dass durch Maasshalten im Gebrauch chemischer Formeln und eine geeignete Schreibweise der letzteren viel Raum erspart werden könne. Die Druckerei und die Correctoren seien angewiesen, auf Raumersparniss bei dem Abdruck der Formeln besonders zu achten.

Er gebe sich der Hoffnung hin, dass es durch einmüthiges Zusammenwirken der Autoren mit der Redaction gelingen werde, die angeführten Uebelstände zu beseitigen und dadurch eine abermalige unliebsame Vertheuerung der Berichte zu verhüten.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Fernau, Albert, Hörlgasse 11, Wien IV;
Pollack, Jaques, Ob. Donaustr. 73, Wien II;
Fleckles, Hugo, Porzellangasse 26, Wien IX;
Gerilowski, D., Sofia, Bulgarien;
Cramer, Dr. Carl, Chem. Labor. des Polytechnikum, Zürich;
Murray, Dr. Thomas S., Univ. Chem. Labor. Aberdeen;
Desch, C. H., London E. C.;
Schjerning, H., Ewaldsgade No. 2, I. N., Kopenhagen;
Kreesling, K., Lophehinskaja-Str., Petersburg;
Sartig, Dr. J., Philippstr. 9, Berlin NW.;
Freundler, P., École de Chimie, Genf;
Barlow, W., Briennerstr. 45,
Faust, E., Arcisstr. 1, } München;
Losse, A., Heustr. 23,
Petit, Prof. M. Paul, rue Baron Louis, Nancy;
Heidenreich, A., Bergheimerstr. 87, Heidelberg;
Bockmann, S., Mittelstr. 24, Berlin NW.;
Krüger, Dr. W., Mittelstr. 6, Berlin NW.;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Baumann, S.,
Wittmack, Fr.,
Kaufmann, A.,
Jaeck, Dr. O.,
Büttner, Br.,
Caroselli, Dr. A.,
Liebermann, Dr. W. von
} Univers.-Labor. Freiburg } (durch C. Willgerodt und K. Elbs);
Langen, Dr. H., Director der Niederl. Albuminfabrik, Leyden, Holland,
Moyat, E., in Firma Meyer & Schmidt, Offenbach a/M. (durch W. Staedel und A. Kolb);
Böckel, Fr., Director der Chem. Fabrik, vorm. Hofmann & Schotenack, Ludwigshafen a/R. (durch G. Auerbach und T. Fritsch);
Lagai, Dr. G., Rheinschanzinsel bei Philippsburg (durch J. Piccard und R. Nietzki);
Wolff, Willy,
Bener, Dr. P., } Chem. Univers.-Labor. Bern (durch St. von Kostanecki und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

396. Ladenburg, St. Handwörterbuch der Chemie. 50. Lfrg. (Salicylsäure—Schwefel). Breslau 1892.

678. von Buchka, Karl. Lehrbuch der analytischen Chemie. II. Theil. Quantitative Analyse. Leipzig und Wien. 1892.

Der Vorsitzende: A. Pinner. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 17. Juni 1892.

Anwesend die Herren: H. Landolt, S. Gabriel, H. Jahn, A. Kossel, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, F. Tiemann, O. N. Witt.

1. Eine aus den Herren Th. Curtius, H. Landolt, A. Laubenheimer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, F. Tiemann, H. Wichelhaus bestehende Commission wird beauftragt, Maassregeln vorzuschlagen, um die Herstellungskosten der Berichte zu verringern.

2. Die Publications-Commission wird aufgefordert, so weit als irgend möglich auf eine concise Fassung der in die Berichte aufzunehmenden Mittheilungen hinzuwirken.

3. Der Vorstand stellt den Wortlaut des Aufrufs zur Errichtung eines Hofmann-Denkmals fest und beauftragt das Bureau, mit den in dieser Angelegenheit zunächst weiter zu thuenden Schritten.

4. Das in der Sitzung vom 6. Dezember 1891 zur Vorbereitung des 25jährigen Jubiläums der Gesellschaft ernannte Comité wird ersucht, baldmöglichst den veränderten Verhältnissen entsprechende geeignete Vorschläge für die am 11. November 1892 zu veranstaltende Gedenkfeier für A. W. von Hofmann zu machen.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

---

294. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 11. Juni).

V. Theil. Naphtalin und Alkohol in Benzol.

Nachdem die verschiedenen Reihen von Resultaten, welche in den früheren Mittheilungen[1]) beschrieben worden sind, gezeigt haben, dass die Depression des Gefrierpunktes des Wassers nicht als eine einfache Function der Concentration der Lösung innerhalb der bekannten Grenzen des Versuchsfehlers dargestellt werden kann, und dass in fast allen Fällen Anzeichen dafür vorhanden waren, dass an gewissen Punkten Krümmungswechsel stattfinden, so erlangte es ein Interesse festzustellen, ob die Resultate mit anderen Lösungen als Wasser zu derselben Schlussfolgerung führen würden.

Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt. Das verwendete Specimen war von vornherein sehr rein und wurde durch wiederholte fractionirte Krystallisation noch weiter gereinigt, bis sein Gefrierpunkt durch weitere Fractionirung nicht mehr erhöht wurde. Der Gefrierpunkt lag alsdann bei 5.425° und konnte durch Trocknen mit Natrium bis auf 5.44° erhöht werden, doch wurde zu den Bestimmungen mit Naphtalin das nicht getrocknete Benzol verwendet, denn es zeigte sich, dass das getrocknete Specimen begierig ein Quantum Feuchtigkeit absorbirte, welches hinreichte, um den Gefrierpunkt merklich zu erniedrigen, und es wurde eine gröfsere Genauigkeit erzielt, wenn diese mögliche Fehlerquelle nicht existirte. Bei den Bestimmungen mit Alkohol fand das getrocknete Benzol Verwendung.

Die Bestimmungen wurden genau in derselben Weise ausgeführt wie bei den wässrigen Lösungen. Die einzige Vorsichtsmaassregel, welche ich als nothwendig erwähnen muss, ist die, dass die Kältemischung in dem äusseren Gefäss reichlich über die Oberfläche des Benzols in der Probirröhre reichen soll, da das feste Benzol, weil es eine gröfsere Dichte besitzt als das flüssige, bestrebt ist auf den Boden zu sinken, und dann die oberen Schichten der Flüssigkeit in Berührung mit der darüber befindlichen Luft gelegentlich überhitzt werden können. Bei Anwendung sehr schwacher Lösungen hat das Benzol die Neigung in Form einer Schicht auf der inneren Fläche des Gefässes zu krystallisiren, anstatt kleine durch die Flüssigkeit hin vertheilte Krystalle zu bilden, aber diese Neigung ist viel geringer als beim Wasser, und man sollte jede Bestimmung, bei welcher eine solche Form der Krystallisation stattgefunden hat, verwerfen, da unter solchen Umständen fast immer im Innern der Röhre eine Ueberhitzung der Flüssigkeit stattfindet, welche durch die Reibung des Rührers hervorgerufen wird.

[1]) Diese Berichte XXV, 1099, 1314, 1590, 1854.

Naphtalin.

Die Resultate mit dieser Substanz sind in Tabelle I wiedergegeben. Nach der Molecularzusammensetzung aufgezeichnet bilden dieselben von 0.09 pCt. abwärts eine Curve, welche, obgleich sie nur wenig von einer geraden Linie abweicht, bis zu einer geringen Entfernung von dem Ende der Versuchsreihe in gewissem Grade abwärts geneigt ist und sich dann nach der entgegengesetzten Richtung wendet. Doch schneidet diese Linie, wenn man sie rückwärts verlängert, nicht den Nullpunkt, und sowohl der Nullpunkt selbst als auch die sieben demselben zunächst liegenden experimentellen Punkte befinden sich deutlich oberhalb der Linie, so dass also ein ziemlich gut markirter Knick bei etwa 0.09 pCt. zu liegen scheint. Es erscheint wahrscheinlich, dass sich auch bei einer höheren Concentration ein Wechsel findet, die Lage desselben ist jedoch so ungewiss, dass sich nur wenig in Betreff desselben aussagen lässt. Seine wahrscheinlichste Lage ist bei etwa 2.4 pCt. und eine Zeichnung, welche hier sowohl als auch bei 0.09 pCt. einen Knick aufweist, enthält einen Fehler von 0.00088° (Columne IV), welcher vollkommen mit dem Versuchsfehler übereinstimmt; dieser letztere nämlich wurde nach der graphischen Methode zu 0.00087° gefunden, ein Werth, welcher nahezu identisch ist mit demjenigen, welcher in der Mehrzahl der Fälle bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel gefunden wurde[1]). Doch muss, wie ich schon erwähnte, der zweite Knick als sehr ungewiss angesehen werden, wenigstens was seine Lage betrifft, denn wenn man seine Lage einerseits bei 3.4 pCt. und andererseits bei 1.3 pCt. annimmt, so wird dadurch der Fehler der Zeichnung nur auf 0.0010° beziehungsweise 0.00091° erhöht (Columne V und VI). Dagegen weist eine Zeichnung, welche in der Region dieser stärkeren Lösungen die Existenz gar keines Knickes zeigt, einen Fehler auf, welcher beträchtlich grösser ist, als er sein sollte, nämlich 0.00153° (Columne VII). Columne VIII und IX zeigen, dass man nicht beide Knicke auslöschen und die ganze Figur durch eine einzige Curve darstellen kann, ohne den experimentellen Punkten einen viel grösseren Fehler zuzuertheilen, als es der bekannte experimentelle Fehler gestattet; in Columne VIII ist der Fehler 14mal grösser als der Versuchsfehler, und in Columne IX, wo wir eine Zeichnung vor uns haben, welche eine grössere Uebereinstimmung der Summen der positiven und negativen Fehler aufweist, beträgt der Gesammtfehler nicht weniger als 32.5mal so viel wie er sollte[2]).

[1]) Ich weiss nicht, aus welchen Gründen Arrhenius (diese Berichte XXIV, 2260) vermuthet, dass der Fehler in meinen Bestimmungen mit Benzollösungen viel grösser sei als mit wässrigen Lösungen.

[2]) Es muss daran erinnert werden, dass bei Ausführung irgend einer Zeichnung, welche sich bis zum Nullpunkt erstreckt, die Figur diesen Punkt schneiden muss, wie ich schon früher erwähnt habe.

Tabelle I. Erniedrigung des Gefrierpunktes des Benzols durch Naphtalin.

Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00087°.

$C_6H_6 = 77.82$ $C_{10}H_8 = 127.7$

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Naphtalin pCt. p	Moleküle im Liter	Depression	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch						Depression $-0.4\,p$
			3 Curven	3 Curven	3 Curven	2 Curven	1 Curve	1 Curve	
0.0117	0.0071	0.0057°	+ 0.0008°	+ 0.0008°	+ 0.0008°	+ 0.0008°	+ 0.0012°	+ 0.0012°	0.0012°
0.0194	0.0118	0.0087	+ 0.0005	+ 0.0005	+ 0.0005	+ 0.0005	+ 0.0010	+ 0.0010	0.0012
0.0315	0.0192	0.0128	− 0.0003	− 0.0003	− 0.0003	− 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003	0.0007
0.0390 [1])	0.0238	0.0171	− 0.0001	− 0.0001	− 0.0001	− 0.0001	+ 0.0011	+ 0.0012	0.0015
0.0481 [2])	0.0294	0.0213	0	0	0	0	+ 0.0014	+ 0.0014	0.0021
0.0572	0.0349	0.0250	− 0.0009	− 0.0009	− 0.0009	− 0.0009	+ 0.0013	+ 0.0011	0.0021
0.0763	0.0465	0.0351	0	0	0	0	+ 0.0035	+ 0.0031	0.0046
0.0962	0.0587	0.0458	+ 0.0014	+ 0.0014	+ 0.0014	+ 0.0012	+ 0.0043	+ 0.0039	0.0073
0.1944	0.1186	0.0818	+ 0.0003	+ 0.0002	+ 0.0002	0	+ 0.0022	+ 0.0015	0.0040
0.3916	0.2394	0.1597	− 0.0008	− 0.0009	− 0.0009	− 0.0011	0	− 0.0014	0.0032
0.5769	0.3533	0.2351	0	+ 0.0001	+ 0.0001	− 0.0002	− 0.0002	− 0.0018	0.0043
0.7630	0.4682	0.3091	− 0.0010	− 0.0008	− 0.0008	− 0.0011	− 0.0018	− 0.0033	0.0039
0.8586	0.5273	0.3488	+ 0.0002	+ 0.0004	+ 0.0004	+ 0.0002	+ 0.0010	− 0.0024	0.0054
0.9594	0.5899	0.3890	− 0.0007	− 0.0002	− 0.0002	− 0.0006	− 0.0018	− 0.0032	0.0052
1.1728	0.7227	0.4766	+ 0.0002	+ 0.0007	+ 0.0007	+ 0.0005	− 0.0012	− 0.0024	0.0075

1.3403	0.8289	0.5454	+ 0.0012	— 0.0006	— 0.0007	— 0.0008	— 0.0033	— 0.0039	0.0073
1.5244	0.9426	0.6201	0	+ 0.0010	+ 0.0001	+ 0.0006	— 0.0011	— 0.0022	0.0103
1.7234	1.0678	0.7012	— 0.0006	+ 0.0007	— 0.0009	+ 0.0001	+ 0.0011	— 0.0020	0.0118
1.9599	1.2173	0.7992	— 0.0001	+ 0.0014	— 0.0005	+ 0.0010	+ 0.0002	— 0.0008	0.0152
2.1213	1.3200	0.8679	+ 0.0020	+ 0.0038	+ 0.0019	+ 0.0034	+ 0.0027	+ 0.0023	0.0194
2.2934	1.4293	0.9363	— 0.0003	+ 0.0022	+ 0.0001	+ 0.0016	+ 0.0019	+ 0.0015	0.0199
2.4962	1.5589	1.0168	— 0.0043	— 0.0025	— 0.0042	— 0.0029	— 0.0020	— 0.0019	0.0183
2.6726	1.6721	1.0930	— 0.0013	+ 0.0005	— 0.0007	+ 0.0004	+ 0.0018	+ 0.0018	0.0240
2.8689	1.7984	1.1727	— 0.0033	— 0.0014	+ 0.0021	— 0.0015	+ 0.0004	+ 0.0008	0.0251
3.0315	1.9037	1.2437	+ 0.0004	+ 0.0018	— 0.0020	+ 0.0018	+ 0.0040	+ 0.0046	0.0311
3.2194	2.0256	1.3200	— 0.0008	— 0.0005	+ 0.0009	0	+ 0.0025	+ 0.0029	0.0322
3.3845	2.1314	1.3900	+ 0.0013	+ 0.0002	+ 0.0028	+ 0.0011	+ 0.0020	+ 0.0044	0.0362
3.5726	2.2561	1.4653	— 0.0003	— 0.0007	+ 0.0005	— 0.0022	+ 0.0009	+ 0.0012	0.0363
3.7958	2.4026	1.5550	— 0.0017	— 0.0013	— 0.0020	— 0.0058	— 0.0026	— 0.0031	0.0367
3.9567	2.5086	1.6238	+ 0.0016	+ 0.0025	+ 0.0005	— 0.0046	— 0.0017	— 0.0022	0.0411
		Summe	— 0.0165	— 0.0102	— 0.0142	— 0.0221	— 0.0157	— 0.0306	
			+ 0.0099	+ 0.0182	+ 0.0130	+ 0.0132	+ 0.0348	+ 0.0343	
		e_1 =	0.00088	0.00095	0.00091	0.00118	0.00168	0.00216	
		e_3 =	1	1.05	1	1.3	7.26	13.1	
		E =	0.00088	0.00100	0.00091	0.00153	0.01220	0.02829	
		Relativer Fehler =	1.01	1.15	1.05	1.76	14.0	32.5	

[1]) Mittel zweier Bestimmungen mit p = 0.0389 und 0.0391, und Depression = 0.0161° bezw. 0.0175°.
[2]) Mittel von drei Bestimmungen mit p = 0.0480, 0.0482 und 0.0482, und Depression = 0.0213°, 0.0221° bezw. 0.0200°.

Die folgenden Zahlen stellen die Werthe für die Moleculardepressionen an verschiedenen Punkten dar, und man ersieht aus denselben, dass anfangs eine Zunahme und dann eine Abnahme mit wachsender Concentration stattfindet.

Moleküle auf 100 C_6H_6	Depression	Moleculardepression
0.01	0.0067°	0.67°
0.02	0.0137	0.685
0.03	0.0213	0.710
0.05	0.0374	0.748
0.1	0.0712	0.712
0.5	0.3299	0.6598
1.0	0.6583	0.6583
1.5	0.9818	0.6545
2.0	1.3051	0.6526
2.5	1.6180	0.6472

Aethylalkohol.

Da die Einzelheiten dieser Bestimmungen kürzlich in England veröffentlicht worden sind[1]), so kann ich mich hier auf eine kurze Bezugnahme auf dieselben beschränken. Sie bestehen aus zwei Reihen von Bestimmungen mit verschiedenen Proben reinen trocknen Alkohols. Die beiden Reihen, bei denen die meisten Einzelbestimmungen abwechselnd zwischen einander lagen, stimmten sehr gut mit einander überein, obgleich der mittlere experimentelle Fehler, wie er nach der graphischen Methode bestimmt wurde, eine ziemlich beträchtliche Höhe, nämlich 0.0021° erreicht, da die eine der beiden Versuchsreihen in einer etwas rohen Art ausgeführt wurde. Die Resultate sind insofern bemerkenswerth, als sie eine Linie mit durchweg nach aufwärts gerichteter ausserordentlich markirter Krümmung bilden; so beträgt zum Beispiel das Anwachsen der Depression für die ersten 0.1 Moleküle Alkohol auf 100 C_6H_6 auf ein ganzes Molekül umgerechnet mit 0.712°, während es für das siebente Molekül nur 0.1208° ausmacht.

Bei der Prüfung mit dem Draht erscheint ein Krümmungswechsel bei etwa 1.55 Molekülen oder 0.9 pCt., und eine Zweicurvenzeichnung, welche diesen Knick aufweist, besitzt einen Gesammtfehler von 0.0020°, welcher also vollkommen mit dem festgestellten Versuchsfehler übereinstimmt, während der Fehler einer Eincurvenzeichnung 8 mal so gross ist[2]). Diese Resultate sind auch durch Anwendung

[1]) Phil. Mag. 38, 448 und 461.

[2]) In der im Philosophical Magazine veröffentlichten Untersuchung war auch der Fehler e_2 (siehe diese Berichte XXV, 1101) berechnet worden, und der Gesammtfehler der Eincurvenzeichnung betrug mit Einschluss dieses Fehlers das 219fache des Versuchsfehlers.

von Parabeln geprüft worden, welche mathematisch aus den experimentellen Werthen abgeleitet worden waren, und es wurden auf diese Weise genau dieselben Resultate erhalten, als nach der graphischen Methode[1]). Es wurde auch eine grosse Verschiedenheit der Methoden der Aufzeichnung angenommen, und auf manchen dieser Zeichnungen trat der Krümmungswechsel viel deutlicher hervor als auf der molecularen oder procentischen Zeichnung.

Im Folgenden sind die für die Moleculardepressionen an verschiedenen Punkten erhaltenen Werthe gegeben.

Moleküle auf 100 C_6H_6	Depression	Moleculardepression
0.05	0.0372°	0.744°
0.1	0.0712	0.712
0.2	0.1381	0.691
0.5	0.3164	0.6328
1.0	0.5767	0.5767
2.0	0.9612	0.4806
4.0	1.4268	0.3567
6.0	1.7668	0.2947
8.0	2.0247	0.2531

295. W. v. Miller u. G. Rohde: Zur Kenntniss der α-Phenylhydrozimmtsäure, $C_6H_5 . CH_2 . CH . COOH$ (C_6H_5)

(Eingegangen am 11. Juni.)

Gelegentlich unserer Arbeiten über die Bildung von Hydrindonderivaten aus substituirten Hydrozimmtsäuren entdeckten wir, dass die schon längst[2]) bekannte α-Phenylhydrozimmtsäure (Dibenzylcarboxylsäure von Würtz) in drei verschiedenen Modificationen vorkommt, denen die Schmelzpunkte 82°, 88—89° und 95—96° zukommen.

Den Anlass zu unserer Entdeckung gab die Beobachtung, dass bei der Wiederholung einer Schmelzpunktsbestimmung mit einer schon einmal geschmolzenen Probe der Säure nicht wieder der ursprüng-

[1]) Phil. Mag. 33, 448 und 461.

[2]) Würtz, Lieb. Ann. Suppl. 8, 51. Oglialoro, Jahresberichte für Chemie 1878, 821. Alexander Meyer, diese Berichte XXI, 1311 und 1315; Janssen, Lieb. Ann. 250, 183.

liche, bei 88 — 89° gelegene Schmelzpunkt gefunden wurde, sondern ein solcher von 95°. Zahlreiche weitere Schmelzpunktsversuche bestätigten diesen Wechsel und ergaben ferner, dass auf den Schmelzpunkt von 95° öfters ein solcher von 82° folgt. Dieser erhält sich bei vorsichtigem Erhitzen der Probe bis eben zum Klarschmelzen gewöhnlich mehreremale hintereinander; sodann aber folgt bisweilen wieder ein Schmelzpunkt von 95° u. s. f. Selten wurde beobachtet, dass auf einen der beiden extremen Schmelzpunkte wiederum der mittlere folgt. Zuweilen kam es auch vor, dass 2 innerhalb desselben Röhrchens befindliche Partien, welche durch eine Luftblase von einander getrennt waren und vorher gleichzeitig geschmolzen waren, bei wiederholtem Erhitzen verschieden schmolzen.

Für die Darstellung der α-Phenylhydrozimmtsäure waren wir von einer nach der Vorschrift von **Oglialoro** (l. c.) bereiteten α-Phenylzimmtsäure ausgegangen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol auf constanten Schmelzpunkt (172.5) gebracht worden war. Die Reduction hatten wir nach **Erlenmeyer**[1]) mit 3 pCt. Natriumamalgam vorgenommen.

Säuert man nach beendeter Reduction die filtrirte, alkalische Reductionsflüssigkeit an, so fällt die Hydrosäure als ein farbloses Oel aus, das beim Schütteln oder Umrühren der Flüssigkeit rasch zu weissen krystallinischen Körnern erstarrt.

Die Säure ist frei von fremden Beimengungen. Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}O_2H_{14}$
C	79.31	79.65 pCt.
H	6.60	6.19 »

Lässt man eine mit Chloroform kalt bereitete Auflösung der durch Fällung erhaltenen Säure in einem hohen Becherglase langsam verdunsten, so erhält man unter günstigen Bedingungen kleine farblose Prismen mit 4flächiger Zuspitzung. Dieselben schmelzen zerrieben zwischen 88—89° zu einer klaren Flüssigkeit und stellen die mittlere Modification der Phenylhydrozimmtsäure dar. Eine Analyse derselben ergab C = 79.17 pCt. und H = 6.54 pCt. Gewöhnlich ist aber die Krystallisation nicht absolut einheitlich, sondern enthält, namentlich in den Randkrystallisationen opakweisse, oft scharf umschriebene Partien, welche der hochschmelzenden Modification angehören. Um letztere in grösserer Menge zu erhalten, erhitzt man die mittlere Modification bis eben über den Schmelzpunkt und lässt dann erkalten. Hierbei entsteht bei Anwendung grösserer Portionen Säure zunächst nur eine gewisse Menge der hochschmelzenden Form, bisweilen sogar

[1]) Erlenmeyer, Lieb. Ann. 187, 327.

sehr wenig. Erhitzt man nun aber wieder bis eben über den Schmelzpunkt der mittleren Modification und lässt dann erkalten, so werden durch diese Antheile weitere Partien in die hochschmelzende Modification umgewandelt u. s. f. Zuletzt empfiehlt es sich, die Säure unter öfterem Umrühren noch einige Zeit bis fast zur Grenze des Schmelzpunktes zu erhitzen, also etwa bis auf 94°.

Die hochschmelzende Form der α-Phenylhydrozimmtsäure schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 95—96° zu einer klaren Flüssigkeit. Durch langsames Verdunstenlassen einer Lösung in Chloroform erhält man sie in mikroskopischen, sehr dünnen Täfelchen, welche nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Prof. C. Haushofer bei rhomb. Umrissen einen spitzen Winkel von 66—68° zeigen und total von den Krystallen der mittleren Modification verschieden sind. Absolut einheitlich pflegt auch hier die Krystallisation nicht zu sein und bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Chloroform wird die hochschmelzende Modification mehr oder weniger vollständig in die mittlere Modification übergeführt. Neben letzterer treten hierbei öfters auch kleine Mengen der niedrig schmelzenden Form auf. Partien, welche dieselbe enthalten, zeigen dann schon von 80° an Sinterung.

Eine Analyse der hochschmelzenden Form ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79.33	79.65 pCt.
H	6.27	6.19 »

Die niedrig schmelzende Modification wurde in reinem Zustande bisher nur bei Schmelzpunktversuchen im Capillarröhrchen erhalten. Sie bildet eine durchscheinende, strahlig krystallinische Masse.

Durch rasches Abkühlen geschmolzener und hierbei zunächst syrupös werdender Säure, kann man die niedrig schmelzende Modification in etwas grösserer Menge erhalten. Dieselbe enthält aber stets gewisse Mengen der hochschmelzenden Form. Sie ist sehr labil und kann, wenn sie Spuren von letzterer enthält, schon durch Reiben theilweise in diese verwandelt werden.

Ausser durch Schmelzpunkt und Krystallform resp. Aussehen unterscheiden sich die 3 Modificationen auch durch das spec. Gewicht. Hr. Dr. v. Klobukow fand als Mittelwerthe:

1.1430 für die niedrig schmelzende Form
1.1481 für die mittlere Form und
1.1495 für die hochschmelzende Form.

Die Bestimmungen wurden nach der Pyknometermethode mit Petroläther als Benetzungsflüssigkeit ausgeführt. Die erstere Zahl ist weniger genau als die beiden anderen, da die niedrig schmelzende Modification nicht in gleicher Reinheit gewonnen werden konnte wie die mittlere und hochschmelzende.

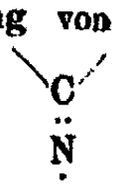
Eine Einwirkung der in Chloroform gelösten Substanzen auf das polarisirte Licht fand, wie zu erwarten stand, nicht statt.

In chemischer Beziehung dürften sich die 3 Modificationen gleichartig verhalten, wenigstens konnten bis jetzt Unterschiede nicht aufgefunden werden. Man hat es daher hier mit einem Beispiel von physikalischer Isomerie zu thun.

---

296. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen.

[Aus dem Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu München.]

In unserer Abhandlung über Aldehydgrün[1]) kamen wir zu der Ansicht, dass diese schwefelhaltige Basis durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die im Aldehydgrün enthaltene Gruppe:  entstanden sei. Da nun ein solches Stickstoff-Kohlenstoffpaar den zuerst hauptsächlich von H. Schiff[2]) aufgefundenen und deshalb nach ihm genannten Basen gemein ist, so versuchten wir die bei dem Aldehydgrün beobachtete Anlagerung auch bei den einfachsten Schiff'schen Basen zu erreichen. Bei dieser Gelegenheit ergab sich ganz von selbst ein genaueres Studium der genannten Basen überhaupt und wir wollen daher zunächst auf diese eingehen.

Die Schiff'schen Basen der aromatischen Aldehyde entsprechen der Formel des Benzylidenanilins, $C_6H_5N = CH . C_6H_5$, welches als Typus dieser Verbindungen gelten darf. Dieselben sind meist wohl definirte, krystallisirte Verbindungen, von denen im Laufe der Zeit eine sehr grosse Anzahl dargestellt worden ist, die einzeln aufzuführen hier zu weit führen würde. Geringer ist die Zahl der aus fetten Aldehyden dargestellten Schiff'schen Basen und nur wenige derselben sind wohl definirte krystallisirte Körper. Wir heben davon hervor das Aethylidenanilin von Schiff[4]), das Valeraldehydanilin von Lippmann

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1700.

[2]) Laurent und Gerhard hatten schon vorher das Benzoylanilid (Benzylidenanilin) dargestellt, Compt. rend. des trav. de chim. 1850, 117; ferner Schischkoff das Salicylanilid, compt. rend. 45, 272.

[3]) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 131, 118; Suppl. 3, 343; Ann. Chem. Pharm. 140, 92; 148, 330; 201, 355; 210, 114, sowie diese Berichte IX, 330

[4]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 344. Vergleiche auch Schiff, Ann. Chem. Pharm. 210, 118.

und Strecker[1]) und das Anhydroformaldehydanilin vom Schmelzpunkt 140° von Tollens[2]) und Pratesi[3]).

Ueber die Moleculargrösse dieser Verbindungen war bisher nichts Sicheres bekannt. Wir fanden mittels der Raoult'schen Methode, dass dem Anhydroformaldehydanilin vom Schmelzpunkt 140° die dreifache Formel, dem Anhydrovaleraldehydanilin und dem Acetaldehydanilin die zweifache Formel zukommt. Während aber das Anhydroformaldehydanilin und das Anhydrovaleraldehydanilin sich in ihren Reactionen wie die einfachen Basen verhalten, also leicht in diese gespalten werden, zeigt das Acetaldehydanilin und das demselben entsprechende, im hiesigen Laboratorium dargestellte Derivat des Propylaldehyds ein völlig abweichendes Verhalten. Die nähere Untersuchung zeigte, dass diesen Basen eine ganz andere Structur zukommt. Im Gegensatz zu den ersteren geben sie Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindungen und enthalten somit eine Imidogruppe. Ferner lagern sie Brom an und gehen mit Leichtigkeit in Chinolinderivate über. Fasst man alle diese Momente zusammen, so ergiebt sich als wahrscheinlichster Ausdruck für das Acetaldehydanilin die Formel

$$C_6H_5N : CH . \dot{C}H_2$$
$$C_6H_5 . NH . \dot{C}H . CH_3$$

welche Reaction der Aldolbildung aus Acetaldehyd zu vergleichen ist, und für das Propyladehydanilin die Formel:

$$C_6H_5N : CH . \dot{C}H . CH_3$$
$$C_6H_5 . NH . \dot{C}H . CH_2 . CH_3$$

Beim Erhitzen mit Salzsäure wird unter Anilinabspaltung aus ersterem Chinaldin, aus letzterem α-Aethyl-β-Methylchinolin. Eine gleiche Polymerisation der zunächst einfachen Basis in diese bimoleculare Form von secundärem Charakter konnten wir bisher nur noch bei dem Anilid des Isobutylaldehyds aber hier nur in partieller Weise constatiren, während in allen anderen Fällen die Polymerisation in einfacher Weise d. h. ohne den tertiären Charakter der Basis und der darauf beruhenden Eigenschaften zu ändern, sich vollzieht.

Es gelang uns indess, alle diese Basen ohne Ausnahme in der einfachen Form, wobei sie als Oele auftreten, durch Einwirken der Agentien in der Kälte zu erhalten und durch Blausäureanlagerung in der Form ihrer Nitrile zu fixiren. Lässt man die Basen einige Zeit stehen, so gehen sie in die polymeren meist festen Formen über und zwar die Acet- und Propylaldehydbase in die secundären di-

---

[1]) Lippmann und Strecker, diese Berichte XII, 74.
[2]) Tollens, diese Berichte XVII, 657.
[3]) Pratesi, Gazetta chimica 14, 351.
Vergl. auch Sarokin, Journ. für prakt. Chemie 37, 291.

molecularen Formen, die übrigen in die polymeren Formen vom ursprünglichen tertiären Basencharakter.

Nie konnten wir bei all diesen Versuchen eine isomere Form der Condensationsproducte der Aldehyde mit Anilin und dessen Homologen nachweisen und die von H. Schiff erwähnten isomeren Formen, z. B. des Anhydrobenzaldehydanilins[1]) und des Anhydrobenzaldehydtoluidins[2]) konnten wir auch bei peinlichster Wiederholung der Schiff'schen Versuche nicht bekommen. Desgleichen ist es uns auch in anderen Fällen, wo wir nach Isomeren von Schiff'schen Basen suchten, nicht gelungen solche zu finden.

Die Anlagerungsfähigkeit Schiff'scher Basen haben wir, wie im experimentellen Theil gezeigt werden soll, von Schülern an einer grossen Anzahl dieser Verbindungen, sowie auch an Hydrazonen und Oximen, die ja auch eine doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffgruppe enthalten, prüfen lassen.

Zunächst interessirte uns in Rücksicht auf das Aldehydgrün die Schwefelwasserstoffanlagerung. Am glattesten scheint bezeichnender Weise das Aldolanilin zu reagiren, dessen Atomcomplex wir ja im Aldehydgrün als schwefelbindend annehmen. Hier wie dort sind indess die Producte sämmtlich amorpher Natur und ihre Untersuchung noch nicht ganz fertiggestellt.

Das Anhydroformaldehydanilin giebt ein sehr beständiges krystallinisches Schwefelwasserstoffanlagerungsproduct, während die Thioverbindungen des Benzyliden- und Valerylidenanilins beim Behandeln mit indifferenten Lösungsmitteln in Anilin und Thioaldehyde zerfallen.

Als weitere Anlagerungsversuche wurden Wasserstoffadditionen durchgeführt. Dieselben gelangen vorläufig beim Formaldehydanilin mit Zink und Salzsäure und beim Valeraldehydanilin mit Natrium und Amylalkohol. Schon früher hat übrigens O. Fischer und seine Schüler[3]) in zahlreichen Fällen solche Reductionen mit Natrium und absolutem Alkohol durchgeführt. Es entstehen so monomethylirte aromatische Amine.

Weitaus am interessantesten gestalteten sich indess die Anlagerungsversuche mit Blausäure.

Vereinzelte Fälle von Blausäureaddition an Schiff'sche Basen finden sich bereits in der Literatur verzeichnet. So hat Haarmann[4])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 346.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 140, 96.

[3]) Diese Berichte XIX, 748. Ann. Chem. Pharm. 241, 328. Steinhardt, ebenda 241, 332. Emmerich, ebenda 241, 343. Kohler, ebenda 241, 358. Zaunschirm, ebenda 245, 279. Uebel, 245, 289.

[4]) Diese Berichte VI, 348. Allerdings muss bemerkt werden, dass Haarmann das Product nicht für ein Nitril, sondern ein cyanwasserstoffsaures Salz hielt.

mit Erfolg Blausäure an Anhydrosalicylaldehydanilin, Cech[1]) an Benzylidenanilin, der eine von uns[2]) an Hydrobenzamid angelagert, aber diese Versuche erfreuten sich nur geringer Beachtung und vor Allem keiner Verallgemeinerung, während wir fanden, dass die Blausäureanlagerung geradezu als eine allgemeine Reaction der Schiff-schen Basen bezeichnet werden muss. Die Anlagerung wurde unter Abkühlung manchmal auch bei gewöhnlicher Temperatur mit wässriger, zum Theil wasserfreier Blausäure durchgeführt. Wir haben dieselbe an folgenden zum grossen Theil neu dargestellten Basen erprobt:

An den Anilbasen des Formaldehyds, Acetaldehyds, Propylaldehyds, Normal- und Isobutylaldehyds, Isoamylaldehyds, Oenanthols, Aldols und Tiglinaldehyds. Ferner an der Anil- und Tolylverbindung der Brenztraubensäure, der Anilverbindung des Acetessigesters, den Benzylidenderivaten des Methyl- und Aethylamins, den Anilverbindungen des Benzaldehyds, Salicylaldehyds, *p*-Nitrobenzaldehyds und Zimmtaldehyds, der Benzylidenverbindung des *p*-Toluidins und *p*-Nitroanilins, der Anilverbindung des Benzophenons, des Benzoïns und schliesslich den Anisidinverbindungen des Zimmt- und *m*-Nitrozimmtaldehyds.

Sämmtliche lagern Blausäure an mit Ausnahme der Brenztraubensäurederivate.

Eine interessante Methode der Nitrilbildung, die nie versagte und durch die es, wenn andere Methoden fehlschlugen, immer gelang die einfachen Basen in Form ihrer Nitrile zu fixiren, ehe sie in die polymeren Formen übergingen, bestand darin, dass wir das Anilin oder überhaupt das Amin in Aether lösten, Blausäure hinzufügten und den Aldehyd zutropfen liessen.

Die Nitrile gaben die Ausgangsproducte für die Darstellung zahlreicher, theilweise interessanter Säureamide und Säuren. So liess sich auf diesem Wege die für den Indigo bedeutsame Phenylamidoessigsäure mit Leichtigkeit und quantitativ darstellen.

Bei den meisten Schiff'schen Basen, die wir prüften, erfolgte wie erwähnt die Addition der Blausäure leicht, manchmal sogar unter heftiger Reaction aber zuweilen auch etwas schwieriger. Unausführbar war dieselbe, wie ebenfalls schon erwähnt, nur beim Anilid der Brenztraubensäure. Schwierig war dieselbe beim Anilid des Benzoïns (Voigt, Journ. f. pr. Chem. 34, 2), welches allerdings ein sehr complexes Molekül darstellt.

Von den einfachen Schiff'schen Basen dehnten wir die Reaction auf Hydrazone und Oxime aus. Wir fanden hierbei, dass nur die Hydrazone von Aldehyden und Ketonen der Fettreihe anlagerungs-

---

[1]) Diese Berichte XI, 246.

[2]) Plöchl, diese Berichte XIV, 1139.

fähig sind, die der aromatischen Reihe aber nicht. So lagerten beispielsweise die Hydrazone des Acetaldehyds, Propylaldehyds und Acetons an, nicht aber die des Benzaldehyds, Zimmtaldehyds, Acetophenons und Benzophenons. Genau das gleiche Verhalten zeigten die Oxime, die wir geprüft haben. So lagerten Acetaldoxime, Acetonoxim und das Oxim des Methyläthylketons an, nicht aber die beiden Benzaldoxime und das Benzophenonoxim. Es scheint daher, dass in dieser Beziehung eine vollständige Parallele zwischen Hydrazonen und Oximen besteht.

Im Folgenden geben wir eine Uebersicht der geprüften Hydrazone und Oxime:

Aethylidenhydrazon, Propylidenhydrazon, Oenantholhydrazon, die Hydrazone des Acetons, der Brenztraubensäure und des Acetessigesters, das Aethylidendiphenylhydrazon, Benzylidenhydrazon, Benzophenonhydrazon, Acetophenonhydrazon, die beiden isomeren Formen des Orthonitrophenylglyoxylsäurehydrazons, die Oxime des Acetaldehyds, Propylaldehyds, Acetons und Aethylmethylketons, die beiden isomeren Formen des Benzaldoxims, das Acetophenonoxim und das Benzophenonoxim, die drei isomeren Formen des Benzildioxims, das Oxim der Brenztraubensäuren und das Oxim des Brenztraubensäureesters.

Theoretisches.

Aus dem vorstehenden Bericht unserer Versuchsresultate ergiebt sich eine unzweifelhafte Gesetzmässigkeit in der Anlagerung von Blausäure bei Schiff'schen Basen, Hydrazonen und Oximen.

Die Schiff'schen Basen, d. h. die Condensationsproducte aus Anilin und dessen Homologen mit Aldehyden und Ketonen, lagern an, gleichviel ob die Substituenten an dem die Doppelbindung enthaltenden Kohlenstoff-Stickstoffpaar der fetten oder aromatischen Reihe angehören, mit Ausnahme des Anilids und Toluidids der Brenztraubensäure. Von den Hydrazonen und Oximen zeigen diese Eigenschaft nur die mit Alkylen der Fettreihe, während die mit Alkylen der aromatischen Reihe keine Blausäure anlagern.

Es correspondiren also die Schiff'schen Basen in Bezug auf ihr Anlagerungsvermögen von Blausäure mit den Oximen und Hydrazonen, welche aliphatische Radicale enthalten; es correspondiren andererseits — aber in Bezug auf das Unvermögen Blausäure anzulagern — die Verbindungen des Anilins, Phenylhydrazins und Hydroxylamins mit Brenztraubensäure und die Hydrazone und Oxime, welche aromatische Radicale enthalten.

Wenn man nun nach Gründen sucht für dieses so verschiedene Verhalten analog constituirter Verbindungen, so wird man unwillkürlich zur Betrachtung räumlicher Verhältnisse in denselben geführt.

Die Oxime und Hydrazone der Fettreihe, die ausschliesslich Alkyle resp. Wasserstoff am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom der Gruppe =C=N— haben, sind in stereoisomeren Formen noch nicht erhalten worden, und ebensowenig konnten Raumisomere bei den Schiff'schen Basen aufgefunden werden, trotzdem von verschiedenen Seiten und auch von uns aufs Eifrigste darnach gefahndet wurde. Die Hydrazone und Oxime der aromatischen Reihe dagegen treten in stereoisomeren Formen auf.

Wir glauben demnach, dass die Blausäure anlagernden Verbindungen dieser drei Körperklassen symmetrisch in dem Sinne configurirt sind, dass die drei Valenzen des doppelt gebundenen Stickstoffatomes in einer Ebene liegen. Die nicht anlagernden Verbindungen sind dagegen im entsprechenden Sinne asymmetrisch, die dritte Valenz des doppelt gebundenen Stickstoffs ist also bei ihnen aus der Ebene der beiden anderen Valenzen herausgedrängt.

Bei den Oximen und Hydrazonen mit ihren sehr activen Gruppen —(OH) und —NH . C_6H_5 genügt der Eintritt eines aromatischen Radicals um die dritte Valenz des Stickstoffatoms aus der Ebene der beiden anderen hinauszurücken, während die fetten Alkyle diesen Gruppen gegenüber weniger wirksam zu sein scheinen. Hier bedarf es der Einführung eines mehr wirksamen Radicals der Fettreihe, wie z. B. eines COOH, um Asymmetrie hervorzurufen, so sind beispielsweise die Oximätherbernsteinsäuren[1]) und das Oxim und Hydrazon der Brenztraubensäure asymmetrisch.

Bei den Schiff'schen Basen ist das am Stickstoff sitzende Radical im Vergleich zum —(OH) und —NH . C_6H_5 bei Oximen und Hydrazonen wenig activ; es sind auch deshalb die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Substituenten am Stickstoff und Kohlenstoff keine so ausgeprägten und es bedarf der Einführung eines stark negativen (wohl auch positiven) Radicals, um die dritte Valenz aus der Ebene herauszudrücken.

Was nun unsere Stellung anlangt zu den beiden geistreichen Kämpfern auf dem Gebiete der Stereoisomerie des Stickstoffs, V. Meyer und Hantzsch, so müssen wir zunächst constatiren, dass auch jetzt noch kein Stereoisomeres einer Anilverbindung existirt, das V. Meyer zwänge, seinen Standpunkt aufzugeben. Wir haben uns vielfach, aber immer vergeblich bemüht, ein Isomeres bei der Darstellung solcher Basen selbst, oder durch Umlagerung derselben zu finden. Wir können aber andererseits nach unseren Auseinandersetzungen die Auffindung dieser von so vielen Seiten gesuchten Verbindungen doch nur als eine Frage der Zeit ansehen.

[1]) Cramer, diese Berichte XXIV, 1198.

Hantzsch und Kraft[1]) glaubten in der Verbindung

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3,$$

oder besser noch in der Verbindung:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$$

auf Isomere zu stossen. Ob das Radical —COOH gerade an der Stelle, wo es in der letzteren Verbindung sitzt, activ genug ist, um Asymmetrie zu erzeugen, wissen wir nicht. Dass aber das Methoxyl in der ersten Verbindung nicht activ genug ist, um die Stickstoffvalenz aus der Ebene zu rücken, scheint uns sicher. In dem Anilid der Brenztraubensäure glauben wir das erste sichere Beispiel einer asymmetrischen Anilverbindung zu haben. Wir sind der Ansicht, dass, wenn man in diesem Anilid die Gegensätze der am doppelt gebundenen Kohlenstoff haftenden Gruppen etwas abschwächt, also Methyl durch Phenyl oder gar durch Nitrophenyl ersetzen würde, sich Isomere finden lassen müssten. Bei den Oximen hat ja Hantzsch[2]) bereits die Phenylglyoxylsäure: $C_6H_5 \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot COOH$ bei den Hydrazonen, $\underset{\cdot\cdot}{N}(OH)$

Fehrlin[3]) die *o*-Nitrophenylglyoxysäure in 2 isomeren Formen gefunden. Es erscheint uns also sehr möglich, eine der folgenden Formen: $C_6H_5 \cdot \underset{\cdot\cdot}{C}—COOH$ oder $C_6H_4(NO_2)—\underset{\cdot\cdot}{C} \cdot COOH$, oder eine ähnliche in $\underset{\cdot\cdot}{N} \cdot C_6H_5$ $\underset{\cdot\cdot}{N} \cdot C_6H_5$

2 stereoisomeren Formen aufzufinden.

Wir werden uns gleicherweise freuen, ob wir, oder V. Meyer oder Hantzsch diesen Fund zuerst machen.

Eine weitere Consequenz unserer Ansichten ist, dass auch bei den Oximen und Hydrazonen mit Radicalen der Fettreihe Isomere nur dann gefunden werden, wenn den eben auseinander gesetzten, für die Schiff'schen Basen geforderten Bedingungen genügt ist. Hierfür dürften am Ende schon die isomeren Chlorglyoxime von Hantzsch[4]) ein Beispiel sein. Wenn nun Hantzsch aber auch Oxime der Fettreihe, die diesen Bedingungen nicht entsprechen, ja vielleicht sogar alle für asymmetrisch hält[5]), so können wir dem nicht beipflichten. Die Oxime der Fettreihe, die Blausäure anlagern, also z. B. die Oxime des Acetaldehyds, des Acetons, des Aethylmethylketons halten wir für symmetrisch.

---

[1]) Hantzsch und Kraft, diese Berichte XXIV, 3520 und 3524.
[2]) Hantzsch, diese Berichte XXIV, 41.
[3]) Fehrlin, diese Berichte XXIII, 1574.
[4]) Hantzsch, diese Berichte XXV, 707.
[5]) Hantzsch, dese Berichite XXIV, 4018.

Hantzsch[1]) hat es durch die Beckmann'sche Reaction freilich sehr glaublich gemacht, dass in diesen öligen Oximen, obwohl sie sich nicht trennen lassen, doch 2 Isomere vorliegen, da sie bei der Beckmann'schen Umlagerung immer zweierlei Säureamide geben.

Wir können aber dies gleich V. Meyer und Auwers[2]) als eine vollgültige Beweisführung nicht anerkennen. Wir wissen nicht, was bei dieser noch dunklen Reaction für Zwischenproducte entstehen, die schliesslich zu den beiden Säureamiden führen und glauben nicht, dass sie einen Rückschluss auf den Charakter des in Reaction getretenen Oxims erlauben. Wir könnten uns die Reaction vorstellen, als wenn man z. B. Aethylmethylphenylamin mit Salzsäure spaltete. Auch hier würde das gleichzeitige Auftreten von Chlormethyl neben Aethylphenylamin und von Chloräthyl neben Methylphenylamin keinen Gegenbeweis für den einheitlichen Charakter des Ausgangsproductes bilden.

Unsere Ansicht, dass asymmetrische Stickstoffverbindungen keine Blausäure anlagern dürfen, forderte endlich noch zu Versuchen an einigen uns zugänglichen Stereoisomeren heraus.

Wir verdanken der ausserordentlichen Liebenswürdigkeit des Hrn. V. Meyer die Fehrlin'schen *o*-Nitrophenylglyoxylsäurehydrazone, die wir sofort der Einwirkung von Blausäure unterwarfen. Wir fanden aber, dass dieselben keine Blausäure anlagerten und ebensowenig konnten wir Additionsproducte mit den beiden Benzaldoximen und den drei Benzildioximen erhalten. Wir zweifeln nicht daran, dass auch die in zwei geometrischen Isomeren auftretenden Körper von Hantzsch sich einer Blausäureaddition unzugänglich erweisen werden.

---

[1]) Hantzsch, diese Berichte XXIV, 4018.

[2]) V. Meyer und Auwers, diese Berichte XXIV, 4229.

[3]) Nach Fertigstellung dieser Arbeit erfuhren wir (Chem. Ztg. 1892, 182) die Existenz zweier krystallisirter Acetaldoxime, welche W. R. Dunstan und T. S. Dymond vom Schmelzpunkt 12° und 46.5° dargestellt haben. Die Verfasser lassen es noch unentschieden, ob beide Verbindungen isomer oder polymer sind. Nach unseren Versuchen lagert eines Blausäure an, und wir glauben demnach, dass die zweite Modification jedenfalls nicht stereoisomer ist. Sie könnte aber auch polymer oder physikalisch isomer sein. Um einen ähnlichen Fall zu zeigen, haben der eine von uns und Rohde unsere Erfahrungen an der *α*-Phenylhydrozimmtsäure etwas früher als beabsichtigt publicirt. Wir verweisen indess auch auf die Erfahrungen von Tollens, diese Berichte XVII, 664 und die diesbezüglich dort zusammengestellte Literatur, besonders aber auf die Abhandlung von O. Lehmann Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie Bd. 1, 96 u. ff.

Experimenteller Theil.

J. Hofer: Anlagerungen an Anhydroformaldehydanilin.

Das zu den nachfolgenden Versuchen nöthige Anhydroformaldehydanilin [1]) wurde in der Weise hergestellt, dass man Anilin und die äquimoleculare Menge Formaldehyd (in 40procentiger Lösung angewandt) mit einander vermischte, die hiebei eintretende starke Erhitzung durch Kühlen mässigte und das nach einigen Stunden erstarrte Gemenge durch Zerreiben unter Wasser und Absaugen reinigte. Es erweist sich der so erhaltene Körper wie Tollens und Pratesi angeben, als ein Gemisch, indem durch Benzol eine schön krystallisirende bei 140° schmelzende Substanz, das Anhydroformaldehydanilin von Tollens oder das Methylenanilin von Pratesi, ausgezogen werden konnte, während ein in Benzol fast unlöslicher feinkrystallinischer Körper zurückblieb. Von dem ersteren, der sich in Benzol leicht und vollständig löste, entgegen den von Tollens beobachteten Erscheinungen, wurde eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in genanntem Lösungsmittel vorgenommen, welche die wahrscheinliche Annahme, dass 3 Moleküle der einfachen Formel $C_6H_5 . N : CH_2$ unter Polymerisation zusammengetreten seien, vollkommen bestätigt.

Gefunden	Berechnet
295	315

Von dem zweiten Körper musste seiner Unlöslichkeit halber die Bestimmung des Moleculargewichts unterbleiben, derselbe ist wohl ohne Zweifel ein noch höheres Polymerisationsproduct, das aber alle Reactionen des einfacheren einging.

Addition von Blausäure. In 50 g absoluter Blausäure wurden 50 g gewöhnliches Anhydroformaldehydanilin unter guter Kühlung eingetragen. Erst nach längerer Zeit trat sichtbare Einwirkung ein, und die Schiff'sche Base löste sich nach und nach vollkommen auf. Nach dem Stehen über Nacht liess man die überschüssige Blausäure abdunsten, wobei ein krystallinischer Körper zurückblieb. Dieser wurde auf Thontellern zerrieben und aus einer Mischung hochsiedenden Ligroïns und Aether in Form rein weisser, grosser Blätter erhalten vom Schmelzpunkt 43°. Dieses Nitril löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in Ligroïn und Wasser [2]).

Die Verseifung wurde durch Kochen mit concentrirter Salzsäure ausgeführt. In wenigen Minuten war das Nitril gelöst und in Phenyl-

---

[1]) Tollens, diese Berichte XVII, 657; Wellington & Tollens diese Berichte XVIII, 3309; Pratesi, Gazz. chim. 14, 355.

[2]) Engler, diese Berichte VI, 1004 konnte es auf anderem Wege nur als dickes Oel erhalten.

glycocoll übergeführt. Um diese Säure zu gewinnen, dampfte ich auf dem Wasserbade stark ein, löste dann in möglichst wenig Wasser auf und fällte vorsichtig mit Ammoniak. Die Säure fiel etwas rothgefärbt aus, konnte aber schon bei einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle in weissen, kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 126°, dem der Anilidoessigsäure $C_6H_5 . NH . CH_2 . COOH$ gewonnen werden. Sie stimmte in ihren physikalischen Eigenschaften mit derselben überein, ergab ein schön grünes Kupfersalz, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag und ging leicht in Indigo über. — Auf die Wichtigkeit dieser Darstellungsweise des Phenylglycocolls für die technische Indigofabrikation braucht wohl nicht besonders hingewiesen zu werden.

Addition von Schwefelwasserstoff. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Base, die in Benzol vertheilt war, wurde ein schwefelhaltiger Körper vom Schmelzpunkt 93° gewonnen, dessen vorläufige Untersuchung auf ein Additionsproduct aus Schiff'scher Base und Schwefelwasserstoff hinwies. Bei den Versuchen, ihn wieder herzustellen, konnte er aber nicht mehr erhalten werden, an seine Stelle trat ein anderer schwefelhaltiger schön krystallisirender Körper, dessen Schmelzpunkt von 112—117° schwankte. Der bei 93° schmelzende Körper ergab bei der Analyse Zahlen, die sich auf eine Formel $\begin{matrix} C_6H_5 . NH . CH_2 \\ C_6H_5 . NH . CH_2 \end{matrix}>S$ deuten liessen.

Die Untersuchung beider Körper ist indess noch nicht abgeschlossen.

Addition von Wasserstoff. Während O. Fischer das Benzylidenanilin durch Erhitzen mit Natrium und absolutem Alkohol in Benzylanilin überführte, wendete ich wegen der Schwerlöslichkeit meiner Base in Alkohol Zinkstaub und Salzsäure an. Die Base wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, was ohne sichtbare Zersetzung stattfand, und Zinkstaub in kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Nach genügendem Zusatz wurde alkalisch gemacht und die Basen abgetrieben. Das Wasserdampfdestillat besass einen eigenthümlichen Indolgeruch. Zur Isolirung des erwarteten Monomethylanilins wurde die Nitrosoverbindung hergestellt, diese gereinigt und mit Zinn und Salzsäure zerlegt, und das Monomethylanilin in die Acetylverbindung übergeführt. Dieselbe wurde aus Ligroïn umkrystallisirt und besass den Schmelzpunkt 101°, wie ihn Hepp, diese Berichte X, 329 für diese Verbindung angiebt.

F. Eckstein: Condensation von Anilin mit Acetaldehyd.

H. Schiff erhielt mit Anilin und Acetaldehyd zwei Verbindungen, ein Oel welches er sich durch Wechselwirkung[1]) von zwei Molekülen

[1]) H. Schiff, Lieb. Ann. Suppl. III, 343.

Anilin und einem Molekül Aldehyd unter Austritt eines Moleküls Wasser folgendermaassen entstanden denkt:

$$2\,(C_6H_5NH_2) + C_2H_4O = N_2\begin{matrix}C_2H_4\\2\,C_6H_5\\H_2\end{matrix} + H_2O$$

und einen krystallinischen Körper, welcher sich durch Einwirkung von zwei Molekülen Anilin auf zwei Molekülen Aldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser nach folgender Gleichung bildet:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,C_2H_4O = 2\,N\begin{pmatrix}C_2H_4\\C_6H_5\end{pmatrix} + 2\,H_2O.$$

Nach der Vorschrift Schiff's verfahrend, erhielt ich ebenfalls zwei Verbindungen, welche sich jedoch in Bezug auf ihre empirische Zusammensetzung nicht von einander unterschieden.

Giebt man zu Anilin, welches in der gleichen Menge Alkohol (90 pCt.) gelöst ist, die moleculare Menge Acetaldehyd unter Eiskühlung nach und nach hinzu, so dass die Temperatur nicht über 10° C. steigt, so scheidet sich unter lebhafter Reaction ein dunkelgelbes Oel ab, welches alsbald unter Rothfärbung zu einer mehr oder weniger schmierigen krystallinischen Masse erstarrt. Die ätherische Lösung derselben scheidet besonders auf Zusatz von Petroläther ein weisses Krystallpuver ab. Man erhält so eine Ausbeute von 20 bis 25 pCt. Rohproduct, welches aus Aether in schön ausgebildeten bis einen halben Centimeter grossen Krystallen, nach Angabe von Prof. Haushofer dem rhomboëdrisch-hexagonalen Systeme angehörend, auskrystallisirt.

Der Körper schmilzt bei 126°, siedet bei 300° unzersetzt und löst sich schwierig in Alkohol und Benzol, leichter in Aether.

I. 0.1596 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.1145 g Wasser und 0.4708 g Kohlensäure.

II. 0.202 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 22.2 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° C. und 724 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
H	7.57	7.71	—	pCt.
C	80.67	80.50	—	»
N	11.76	—	11.98	»

Diese Verbindung bildet mit Salzsäure und Essigsäure erhitzt Chinaldin; sie lagert im Gegensatz zum Anhydroformaldehydanilin keine Blausäure und keinen Schwefelwasserstoff an, dagegen bildet sie eine Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindung, woraus sich die Anwesenheit einer Imidgruppe ergiebt. Es liegt demnach die einfache Schiff'sche Base von der Formel $C_6H_5N:CH.CH_3$ nicht vor, welche sich indess bei der Darstellung stets anfangs bildet und

als Oel abscheidet, was die Anlagerung von Blausäure beweist. Es muss deshalb die oben beschriebene feste Base ein Condensationsproduct der einfachen Schiff'schen Base sein und zwar nach einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult aus zwei Molekülen derselben bestehend. Die leichte Ueberführung der Base in Chinaldin und sonstige Erwägungen machen eine der beiden folgenden Formeln wahrscheinlich.

1) $C_6H_5N:CH.CH_2.CH(CH_3).HNC_6H_5$

2) $C_6H_5.NH.CH(CH_3).C_6H_4N:CH.CH_3$.

Acetyl- und Benzoylproduct der dimolecularen Basis vom Schmelzpunkt 126°. Die Acetylirung wurde sowohl durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 120°, als auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler ausgeführt. Das braune ölige Reactionsproduct wurde in beiden Fällen mit Wasser verdünnt, worauf sich ein Oel abschied, welches nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle lösen sich in heissem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt 188°. Die Analyse ergab eine mit der Theorie nicht übereinstimmende Kohlenstoffmenge, was wohl an der schweren Verbrennbarkeit des Körpers liegt.

I. 0.1776 g Substanz gaben mit Kupferoxyd in geschlossener Röhre verbrannt 0.121 g Wasser und 0.4895 g Kohlensäure.
II. 0.197 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei in geschlossener Röhre verbrannt 0.139 g Wasser und 0.5445 g Kohlensäure.
III. 0.167 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 14.25 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C und 721 mm Druck.
IV. 0.2975 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 25 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° C. und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
H	7.14	7.5	7.94	—	—	pOt.
C	77.14	75.21	75.37	—	—	»
N	10.0	—	—	9.46	9.3	»

Das Acetylproduct nimmt Brom auf und bildet ein bei 150 bis 153° schmelzendes Bromproduct, dessen Untersuchung noch aussteht.

Die Benzoylirung der festen Base führte ich nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Schütteln mit Benzoylchlorid in benzolischer Lösung aus. Das sich in weissen seideglänzenden Blättchen abscheidende Benzoylproduct schmilzt bei 218° und ist selbst in siedendem Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich. Gegen Säuren verhält es sich indifferent.

I. 0.190 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.117 g Wasser und 0.56 g Kohlensäure.

II. 0.213 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.1275 g Wasser und 0.6295g Kohlensäure.

III. 0.164 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei 7.5° C. und 726 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
H	6.4	6.8	6.6	—	pCt.
C	80.7	80.36	80.61	—	»
N	8.18	—	—	8.5	»

Die feste Base stellte ich auch in der Weise her, dass ich 21 g Anilin in einem Liter Wasser löste und die berechnete Menge Acetaldehyd auf einmal zugab. Die sich milchig weiss trübende Flüssigkeit schied nach einigen Tagen ein weisses Pulver ab, welches identisch ist mit der bei der Darstellung in alkoholischer Lösung erhaltenen festen Base, sowie ein Oel, welches Blausäure anlagerte und die einfache und wirkliche Schiff'sche Base $C_6H_5N:CH.CH_3$ darstellt, wie das daraus entstehende Nitril gezeigt hat.

Das durch Blausäureanlagerung aus dem Oel sich bildende Nitril hat dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie das von Tiemann durch Einwirkung von Anilin auf Aethylidencyanhydrin hergestellte[1]). Das gleiche Nitril erhielt ich auch durch Einwirkung von concentrirter Blausäure auf das bei der ersten Darstellungsweise sich anfangs abscheidende Oel. Es liegt also in den erwähnten öligen Producten die einfache Aethylidenbase vor.

Eine neue elegante und sehr allgemein anzuwendende Darstellung des Nitrils besteht indess darin, dass man zu einem Gemisch von Anilin und concentrirter Blausäure in ätherischer Lösung die berechnete Menge Acetaldehyd giebt. Unter lebhafter Reaction und Abscheidung von Wasser bildet sich das Nitril quantitativ. Aus Aether oder Benzol krystallisirt dasselbe in monoklinen Blättchen mit dem Schmelzpunkt bei 92°, wie ihn auch Tiemann angegeben hat.

I. 0.249 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.153 g Wasser und 0.672 g Kohlensäure.

II. 0.225 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 41 ccm feuchten Stickstoff bei 25° C. und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_9N_2H_{10}$	Gefunden I.	II.	
H	6.84	6.82	—	pCt.
C	73.97	73.60	—	»
N	19.17	—	19.18	»

[1]) Diese Berichte XV, 2035.

Durch Verseifung des Nitrils mit concentrirter Schwefelsäure erhielt ich wie Tiemann[1]) ein Amid vom Schmelzpunkt 140° und daraus eine Säure vom Schmelzpunkt 163°.

I. 0.1666 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.112 g Wasser und 0.3945 g Kohlensäure.

II. 0.184 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.117 g Wasser und 0.443 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden I.	II.	
H	6.7	7.3	7.1	pCt.
C	65.4	64.6	65.2	»
N	—	—	—	»

L. Sender: Condensation von Propylaldehyd mit Anilin.

Lässt man bei guter Kühlung zu Anilin die auf ein Molekül berechnete Menge Propylaldehyd zutropfen, so entsteht unter Wasserausscheidung ein Oel, wovon ein Theil nach einiger Zeit fest wird. Der so erhaltene Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 103—104°. Denselben Körper erhält man in weit besserer Ausbeute, wenn man den Propylaldehyd zu einer Lösung von 1 Theil Anilin in 2 Theilen Alkohol fliessen und das Gemisch 2—3 Tage stehen lässt. Eine anfangs sich ölig ausscheidende Masse wird dann zum grössten Theile fest und krystallinisch. Das zurückbleibende Oel wird dann von dem festen Körper durch Absaugen getrennt und harrt noch genauerer Untersuchung. Die so erhaltene Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol; aus letzterem wird sie durch Umkrystallisiren in weissen Nädelchen rein erhalten. Sie ist sehr beständig; mit Salzsäure bildet sie ein in dieser Säure schwer lösliches Salz; beim Erhitzen der salzsauren Lösung am Wasserbad entsteht eine Base, die mit dem α-Aethyl-β-methyl-Chinolin identisch ist. Beim Destilliren zerfällt sie, und im Destillate findet sich zum grössten Theile Anilin.

Die Analyse ergab:

I. 0.2362 g Substanz gaben 22.9 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 19.0° C.

II. 0.2332 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 19.5° C.

III. 0.2784 g Substanz gaben 0.8282 g Wasser und 0.2151 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_9H_{11}N$	Gefunden I.	II.	III.	
N	10.53	10.56	10.30	—,—	pCt.
C	81.20	—	—	81.14	»
H	8.27	—	—	8.58	»

[1]) Diese Berichte XV, 2036.

Diese feste Base vom Schmelzpunkt 103° lagert ebenso wenig Blausäure an wie die vorher beschriebene Aethylidenbase.

Die Moleculargewichtsbestimmung wies auch hier auf die doppelte Formel hin. Hofer fand 252, während das Moleculargewicht, auf die einfache Formel berechnet, 133 beträgt. Wie die Aethylidenbase zeigt auch diese Verbindung das Verhalten einer secundären Base, indem sie eine Nitroso- und eine Benzoylverbindung giebt. Letztere ist leicht auf folgende Art rein herzustellen:

5 g Base wurden in 100 g Benzol gelöst, und diese Lösung in einer Schüttelflasche mit 10procentiger Natronlösung zusammengebracht. Dazu wurden im Zwischenraum von 10 zu 10 Minuten 12 g Benzoylchlorid — immer nur 2 — 3 Tropfen auf einmal — zugefügt und beständig gut geschüttelt. Von Zeit zu Zeit hat man zu prüfen, ob die Natronlauge noch wirksam ist, und sie im event. Falle zu erneuern. Ist das Benzoylchlorid vollständig zugesetzt, so trennt man die Natronlauge von der benzolischen Lösung; diese wird, um die Lauge noch vollständig zu entfernen, noch einige Male mit Wasser geschüttelt, dann von demselben getrennt und das Benzol verdunsten gelassen; man erhält so grosse, prächtige, säulenförmige Krystalle, welche immer mit einer gelb- bis grünlichen Färbung behaftet waren, welche von Verunreinigungen des Benzoylchlorids herrührten. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sind die Krystalle leicht zu reinigen; Schmelzpunkt 144 — 145°. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, schwer löslich in Petroläther und kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Aether und heissem Alkohol.

Analyse:

I. 0.2352 g Substanz gaben 16.9 ccm Stickstoff bei 17° C und 709 mm Barometerstand.

II. 0.1263 g Substanz gaben 0.347 g Kohlensäure und 0.0850 g Wasser.

	Ber. für $C_{25}H_{26}ON_2$	Gefunden I	Gefunden II	
N	7.57	7.81	—	pCt.
C	81.08	—	80.91	»
H	7.03	—	7.47	»
O	4.32	—	—	»

Die gleichen Gründe wie bei der entsprechenden Aethylidenbase lassen mich hier analoge, also folgende Formeln aufstellen:

I.

$$C_6H_5N{=}CH{-}\dot{C}H{-}CH_3$$
$$C_6H_5.HN{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_3$$

II.

$$C_6H_5N(H){-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_3$$
$$C_6H_4N{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

Obwohl nun auf die oben beschriebene Weise die einfache Schiff'sche Base das Propylidenanilin nicht erhalten worden war, so

lässt sich deren anfängliche Entstehung beim Vermischen des Anilins mit dem Propylaldehyd nachweisen, wenn man die Darstellung etwas modifizirt, sie ist ein Oel, und geht durch Anlagern von Blausäure in das zugehörige Nitril über.

Man löst das Anilin in überschüssigem Aether und giebt den Aldehyd unter Kühlung zu. Im Laufe der sehr lebhaften Reaction scheidet sich Wasser aus, das man vom Aether trennt. Setzt man nun zu dieser ätherischen Lösung reine Blausäure, so reagirt das Gemisch äusserst lebhaft. Man lässt noch kurze Zeit das Gemisch stehen, den Aether und die überschüssige Blausäure dann verdunsten, wonach ein dickes Oel zurückbleibt. Dasselbe wird nach einigen Tagen rascher beim Abkühlen fest. Es stellt das Nitril der Propylidenbase dar wie unten gezeigt werden soll. Dieses Nitril erhält man bequemer in der Weise, dass man zur Lösung des Anilins in Aether Blausäure und dazu dann tropfenweise den Aldehyd fügt, unter lebhafter Reaction scheidet sich Wasser aus. Den Aether und die Blausäure lässt man verdunsten; das zurückbleibende Oel ist identisch mit dem oben erhaltenen.

Das feste Nitril löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, ist schwer löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser. Man krystallisirt es aus einem Gemisch von 9 Theilen Petroläther und 1 Theil Benzol um; beim Abkühlen der Lösung scheidet es sich in zu Drusen vereinigten Nädelchen aus. Erhitzt man das Nitril mit einer Lösung von Silbernitrat, so entweicht Aldehyd und es entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Schmelzpunkt des Nitrils 39° C.

Analyse:

I. 0.2035 g Substanz gaben 32.9 ccm Stickstoff bei 14° C. und 705 mm Barometerstand.

II. 0.1470 g Substanz gaben 0.4048 g Kohlensäure und 0.1007 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$		Gefunden I	II	
N	17.50	17.92	—	pCt.
C	75.00	—	75.10	»
H	7.50	—	7.61	»

Verseifung des Nitrils. Verwendet man das feste Nitril, so trägt man es vorsichtig in concentrirte Schwefelsäure ein, ohne dass letztere sich erwärmen darf, da sonst Zersetzung eintritt; auf 1 Theil Nitril nimmt man 12—15 Theile Schwefelsäure; auch kann man, falls das Oel nicht fest wird, dasselbe für sich anwenden, man verfährt dann so, dass man zu überschüssiger Schwefelsäure das Oel vorsichtig zugiebt; es entsteht beim Eintragen eine harzartige, schwammige Masse, die sich jedoch bald löst. Die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe der schwefelsauren Lösung mit Wasser keine Trübung mehr giebt. Ist dies der Fall, dann verdünnt man die Lösung mit

viel Wasser und sättigt mit Ammoniak; es fällt dann das Säureamid in glänzenden Schuppen aus. Man saugt ab und krystallisirt aus heissem Alkohol um; aus demselben fällt dasselbe in schön irisirenden Schuppen aus; in heissem Wasser ist es etwas löslich, und löst sich auch in Benzol und Aether. Schmelzpunkt 122—123°.

Die Analyse ergab die dem Säureamid der α-Anilido-buttersäure entsprechenden Resultate:

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$		Gefunden I	II	
N	15.73	16.19	—	pCt.
C	67.42	—	67.44	»
H	7.86	—	8.20	»
O	8.98	—	—	»

I. 0.1599 g Substanz gaben 23.1 ccm Stickstoff bei 16° C und 728 mm Barometerstand.

II. 0.1406 g Substanz gaben 0.3477 g Kohlensäure und 0.1038 g Wasser.

Dampft man das Säureamid mit der 15fachen Menge concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so löst es sich bald auf; die Lösung wird beim Eindampfen rosaroth gefärbt, und es bleibt eine Krystallmasse zurück, die in Wasser aufgenommen wird. Durch essigsaures Natron oder vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wird die α-Anilido-buttersäure gefällt, abgesaugt und aus sehr verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt. Sie wurde auf anderem Wege schon von Duvillier[1]) und Nastvogel[2]) dargestellt und zeigt alle von diesen Forschern angegebenen Eigenschaften. Schmelzpunkt 140 — 141° C.

Analyse:

I. 0.1324 g Substanz gaben 9.4 ccm Stickstoff bei 17° C. und 723 mm Barometerstand.

II. 0.1728 g Substanz gaben 0.4230 g Kohlensäure und 0.1178 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$		Gefunden I	II	
N	7.82	7.87	—	pCt.
C	67.04	—	66.76	»
H	7.26	—	7.57	»

Darstellung des Hydrazons, $C_6H_5NH—N=CH—CH_2—CH_3$ und Anlagerung von Blausäure.

1. 20 g Phenylhydrazin werden in der doppelten Menge Aether gelöst, und zu der ätherischen Lösung Blausäure gesetzt; hierzu lässt man unter Kühlung den Aldehyd tropfen; bei lebhafter Reaction scheidet sich Wasser ab; das Gemenge liess ich noch einige Stunden stehen und dann unter einem Abzuge die überschüssige Blausäure ver-

[1]) Ann. de Ch. et Ph. Ser. 5, 20 pag. 203.

[2]) Diese Berichte XXII, 1793.

dampfen. Dabei krystallisirt das Oel bald, viel leichter als bei dem entsprechenden Nitril der Propylidenanilinbase.

2. 20 g Phenylhydrazin wurden in Aether gelöst, und hierzu unter Kühlung der Aldehyd tropfenweise zugegeben. Unter lebhafter Reaction tritt Wasser aus, welches dann von der ätherischen Lösung getrennt wurde. Zu dieser Lösung des Hydrazons wurde Blausäure gefügt, wobei schwache Erwärmung eintritt. Ich liess einige Stunden das Gemenge stehen und dann wie vorher den Aether und die Blausäure verdampfen. Alsbald scheidet sich ein Krystallbrei ab, den man zum Zweck vollständiger Krystallisation noch 1—2 Tage stehen lässt. Das Nitril wird so in schönen Krystallen erhalten, welche behufs Reinigung in Aether gelöst werden; die Lösung wird bis zu eintretender Trübung mit Petroläther versetzt, worauf der Körper nach einiger Zeit in schönen, grossen Krystallen sich abscheidet. In Wasser ist das Nitril unlöslich, wird hingegen von Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform leicht aufgenommen. Schmelzpunkt 37° C.

Analyse:

I. 0.1657 g Substanz gaben 36.2 ccm Stickstoff bei 16° C. und 720 mm Barometerstand.

II. 0.2930 g Substanz gaben 0.7340 g Kohlensäure und 0.2037 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3$	Gefunden I	II	
N	24.00	24.20	—	pCt.
C	68.57	—	68.32	»
H	7.43	—	7.73	»

Verseifung des Nitrils. Dasselbe wird mit der 12fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure übergossen und 2 Tage stehen gelassen. Hierauf wird mit Natronlauge neutralisirt, wobei das Säureamid der α-Phenylhydrazido-buttersäure sich als Oel abscheidet, das jedoch nur kurzer Zeit bedarf, um fest zu werden. In Aether wird es dann aufgenommen, und bis zu eintretender Trübung die Lösung mit Petroläther versetzt; in feinen Nädelchen setzt sich das Amid ab. Schmelzpunkt 79°; in Alkohol, Aether und Benzol ist es löslich, in letzterem schwieriger. Eine ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduzirt.

Analyse:

I. 0.0987 g Substanz gaben 19.5 ccm Stickstoff bei 16° C. und 720 mm Barometerstand.

II. 0.3210 g Substanz gaben 0.7327 g Kohlensäure und 0.2290 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{15}ON_3$	Gefunden I	II	
N	21.76	21.89	—	pCt.
C	62.17	—	62.25	»
H	7.77	—	7.89	»

Um nun zur zugehörigen Säure $CH_3.CH_2.CH.NH(NH.C_6H_5).COOH$ zu gelangen, wird das Amid mit einer 5procentigen Natronlösung am Rückflusskühler erhitzt. Die Verseifung ist in kaum einer Stunde beendet; es wird lebhaft Ammoniak entwickelt und nebenbei auch etwas Anilin abgespalten. Durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Salzsäure fällt die Säure in Flocken aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden; beim Erhitzen zeigt sie dieselben Eigenschaften, welche Japp und Klingemann[1]), die sie auf anderem Wege darstellten, angeben. Fehling'sche Lösung, ebenso ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte reducirt.

Analyse:

I. 0.1059 g Substanz gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 19° C. und 720 mm Barometerstand.

II. 0.1230 g Substanz gaben 0.2799 g Kohlensäure und 0.0830 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_2N_2$	Gefunden I	II	
N	14.43	14.77	—	pCt.
C	61.86	—	62.06	»
H	7.22	—	7.49	»

Rampini: Einwirkung von Normalbutylaldehyd auf Anilin.

Zur Darstellung des Butylidenanilins wurden 1 Molekül Anilin und 1 Molekül normaler Butylaldehyd zusammengebracht; es trat Wasserabspaltung unter starker Erwärmung ein, so dass mit Eis gekühlt wurde. Das Reactionsproduct stellte ein dickflüssiges gelbes Oel dar, das bei 10° noch nicht erstarrte und auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator nicht fest wurde. Beim Versuch die Base zu acetyliren wurde Acetanilid erhalten.

Blausäureanlagerung.

Die Blausäure wurde zu frisch bereiteter Anhydroverbindung gebracht, die in ätherischer Lösung dargestellt worden war; Erwärmung liess den Eintritt der Reaction erkennen. Nach dem Verdunsten des Aethers und der überschüssigen Blausäure blieb ein gelbes Oel zurück, das auch nach langem Stehen nicht erstarrte, sich aber zum Amid der α-Anilido-*n*-valeriansäure vom Schmelzpunkt 99° verseifen liess. Dieses Amid verschaffte ich mir aber in grösserer Menge aus Nitril, das ich auf dem schon oft erwähnten Umwege in guter Ausbeute und in fester Form in folgender Weise erhalten hatte: Zu Anilin in ätherischer Lösung wurde Blausäure gegeben und dann liess ich unter Kühlung mit Schneewasser langsam die berechnete Menge normalen Butylaldehyds

[1]) Ann. 247, pag. 217.

zufliessen. Nach dem Verdunsten des Aethers und der überschüssigen Blausäure blieb ein schwach gelbgefärbtes Oel zurück, das nach längerem Stehen zum grossen Theil fest wurde. Dieses feste Nitril krystallisirt aus Petroläther in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 51°.

0.1050 g Substanz gaben 16.2 ccm Stickstoff bei 18° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$
N	16.95	16.09 pCt.

Amid der α-Anilido-*n*-valeriansäure.

Sowohl das krystallinische als auch das ölige Nitril wurde in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich die beiden Nitrile in der Säure lösten. Nach 12 Stunden wurde die Schwefelsäure verdünnt und in der Kälte (Schneekühlung) mit Ammoniak übersättigt. In beiden Fällen schied sich das Amid krystallinisch aus.

Product vom öligen Nitril Schmp. 87°
» » kryst. » Schmp. 92°.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether-Petroleumäther wurde der Schmelzpunkt beider Producte auf 99° gebracht.

0.2166 Substanz gaben 30.4 Stickstoff bei 19° und 711 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$
N	15.02	14.58 pCt.

α-Anilido-*n*-valeriansäure. Das Amid wurde mit verdünnter Salzsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt und hierauf die Salzsäure am Wasserbad vollständig vertrieben. Aus der zurückgebliebenen Krystallmasse wurde der Salmiak mit Wasser ausgelaugt. Die in Wasser unlösliche Säure wurde aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure schmilzt zwischen 147 und 148°.

0.1086 Substanz gaben 0.2732 Kohlensäure und 0.0788 Wasser.
0.0958 Substanz gaben 7.0 ccm Stickstoff bei 25° und 712 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$
C	68.60	68.39 pCt.
H	8.01	7.77 »
N	7.58	7.25 »

L. Lettenmayer: Ueber Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Anilin.

Moleculare Mengen von Anilin und Isobutylaldehyd (letzterer in geringem Ueberschuss) ergaben unter Wasserabscheidung ein öliges Condensationsproduct, aus dem sich nach längerem Stehen Krystalle absetzten. Das frisch dargestellte Oel lagert direct Blausäure an und bildet das der einfachen Base entsprechende Nitril.

Die feste Base dagegen ist secundärer Natur und enthält wahrscheinlich ein doppeltes Molekül. Sie krystallisirt aus Ligroïn und

Benzol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 140°; ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser und bildet mit verdünnter Salzsäure ein schwer lösliches Salz. Die Base giebt mit Essigsäureanhydrid behandelt eine Acetylverbindung, welche mit salpetriger Säure die Nitrosoreaction zeigt. Obwohl es kaum einem Zweifel unterliegt, dass die feste Base den von Eckstein und Sender dargestellten Aethyliden- respective Propylidenverbindungen entspricht, so gelang es mir doch bisher nicht genügend hierfür stimmende analytische Zahlenwerthe zu erhalten, und liegt der Grund offenbar in der Schwerverbrennlichkeit der Substanz.

Die Reductionsversuche der öligen Base mit Natrium in alkoholischer Lösung ergaben Anilin und Aldehyd, liessen jedoch das gewünschte Isobutylanilin nicht mit Sicherheit erkennen.

Nitril. Das Nitril entsteht in bester Ausbeute nach folgender, auch in den vorhergehenden Arbeiten mit bestem Erfolg angewendeten Methode.

Anilin wird mit dem doppelten Volumen Aether versetzt und hierzu die dreifache Menge der berechneten Blausäure gegeben und zu der in Eiskühlung befindlichen Mischung die moleculare Menge Aldehyd tropfenweise gebracht. Es trat starke Erwärmung ein, Wasser schied sich ab und nach eintägigem Stehen erstarrte die Masse zu weissen Nadeln, welche aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt 54° zeigten. Das Nitril ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, in der Wärme auch in Ligroïn. Beim Erwärmen mit Wasser wird Blausäure abgespalten.

Das Nitril wurde auch erhalten durch Anlagerung von Blausäure an das Oel der Base, wie es auf dem ursprünglichen Wege dargestellt worden war. Auch hier wollte das Oel nicht fest werden, aber nach Destillation mit Wasserdampf erstarrte es schon in der Vorlage nach kurzer Zeit. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 54°.

Das Nitril lässt sich trotz aller Vorsicht schwer verbrennen.

Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$	Gefunden
C_{11}	75.86	76.17 pCt.
H_{14}	8.04	8.6 »
N_2	16.1	16.8 »

Säureamid. Das Nitril wurde mit sehr viel concentrirter Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen, die Lösung hierauf in viel Wasser gegossen und die Schwefelsäure durch Ammoniak abgestumpft. Zunächst entstand Trübung und in der Kälte schied sich das Amid in weissen Blättchen aus. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man gleichfalls Blättchen vom Schmelzpunkt 102—103°.

Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, schwer löslich in Ligroïn, zum Theil löslich in warmem Wasser.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$		Gefunden
C_{11}	68.75	68.84 pCt.
H_{16}	8.33	8.65 »
N_2	14.58	14.65 »
O	8.33	—

Säure. Die Säure wurde anfangs durch Verseifung des Amids mit concentrirter Salzsäure darzustellen versucht, gelang aber, wie auch mit verdünnter Salzsäure unter Druck im geschlossenen Rohr bei 110—120°, nur mit geringer Ausbeute. Ein weiterer Versuch mit alkoholischem Kali misslang gleichfalls, da sich dieses Verseifungsmittel als zu schwach erwies. Besseren Erfolg erzielte ich durch Schmelzen des Säureamids mit wässrigem Aetznatron.

Die Säure krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 135°, bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich, und beim Stehen an der Luft wird sie gebräunt. Sie ist leicht löslich in Methyl-Aethylalkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Essigsäure, löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem, leicht im warmem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Diese α-Anilidoisovaleriansäure ist von M. E. Duvillier[1]) durch Einwirkung der Bromisovaleriansäure auf Anilin erhalten und ihr Verhalten gegen Silber-, Quecksilbernitrat und ihr Chlorhydrat charakterisirt worden, Angaben die ich bestätigen kann.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden
C_{11}	68.39	68.05 pCt.
H_{15}	7.77	8.09 »
N	7.26	7.92 »
O_2	16.58	—

Eibner: Ueber Anhydrovaleraldehydanilin.

Zur Darstellung dieses Körpers diente die Vorschrift von E. v. Lippmann und Strecker[2]).

Die Reinigung wurde etwas abweichend in der Weise durchgeführt, dass der feste Krystallkörper zerrieben und mit absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt auf dem Trichter abgesaugt wurde. Durch Decken mit jenem erhält man in kurzer Zeit ein rein weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 97°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., Ser. 5 21, S. 445.

[2]) Diese Berichte XII, 72.

Die Ausbeute beträgt 46—48 pCt. Demnach bleibt ein grosser Theil des Reactionsproductes in Lösung. Durch Anwendung von Kühlung oder Verdünnen des Anilins mit Aether erhält man keine besseren Resultate.

Die Base ist in Aether, Benzol und Chloroform in der Kälte sehr leicht, in Toluol und Aceton leicht, in Petroläther in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, in kaltem absolutem Alkohol fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich.

Bei längerem Stehen an der Luft zersetzt sich die nicht absolut reine Base unter Gelbfärbung und Auftreten von Isonitrilgeruch.

Sie siedet bei 227° und lässt sich ohne merkliche Zersetzung destilliren.

Nach längerem Stehen in Kältemischung erstarrt sie wieder zu grossen tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 97°.

Die Base verträgt anhaltendes Kochen mit Wasser, ohne sich zu zersetzen.

Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, wahrscheinlich unter Dissociation.

Der feste Aggregatzustand dieses Körpers liess vermuthen, dass hier keine einfache Anhydrobase vorlag, sondern ein Polymeres derselben und die Bestimmung des Moleculargewichtes nach Raoult ergab in der That die doppelte Formel.

Die Verbindung konnte nun analog dem Anhydroformaldehydanilin zusammengesetzt sein, oder dem Aethyliden- und Propylidenanilin gleichen. Letzteres war nicht der Fall, denn die Base erwies sich als eine tertiäre.

Sie bildet weder ein Acetyl- noch Benzoylderivat, sondern wird durch Behandlung mit den betreffenden Agentien in beiden Fällen gespalten und resultiren in fast quantitativer Ausbeute Acetanilid und Benzanilid.

Ebenso wenig konnte ein Nitrosoproduct erhalten werden.

Die Base hat demnach die Constitution:

$$[C_6H_5N:CH.CH_2.CH:(CH_3)_2]_2.$$

Ueber die Einwirkung von concentrirter Salzsäure wurde bereits a. a. O. [1]) berichtet. Es entstand das α-Isobutyl-β-Isopropylchinolin von Spady [2]).

Die Chinaldisirung der Base gelang auch mit Chlorzink.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1725 ff.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3376 und Inaug.-Dissertation.

Reduction zu Isoamylanilin.

Es war zu erwarten, dass die Base sich bei Anwendung geeigneter Reductionsmittel in das Hofmann'sche Isoamylanilin[1]) würde verwandeln lassen.

Zinkstaub und Salzsäure lieferten der Hauptsache nach Chinaldinbase; Zinkstaub und Essigsäure gaben Acetanilid neben einer geringen Menge obiger Base.

Es konnte daher nicht zweifelhaft sein, dass saure Reductionsmittel nicht zum Ziele führen würden.

Glatt gelang die Ueberführung durch Anwendung von Natrium in amylalkoholischer Lösung.

20 g Base wurden in der Wärme in 200 g Amylalkohol gelöst und zur kochenden Lösung 20 g Natrium in Scheiben gegeben. Die Anfangs gelbe Lösung wurde farblos.

Beim Destilliren ging nach Entfernung des Alkohols die grösste Menge zwischen 240—260° über, die letzten Antheile bis 320°.

Die erste Fraction löste sich in Salzsäure klar auf.

Zur Reinigung wurde das Nitrosoproduct dargestellt und dieses mit Wasserdampf dargestellt.

Die durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure daraus regenerirte Base hatte den von Spady angegebenen Siedepunkt 242—244°.

0.1305 g Substanz lieferten 10.4 ccm Stickstoff bei 17° und 720 mm.

Ber. für $C_{11}H_{17}N$	Gefunden
N 8.72	8.75 pCt.

Aus einem Theil der Base wurde die Acetylverbindung dargestellt und der bei 278° übergehende Antheil zur Analyse gebracht.

0.1560 g Substanz lieferten 9.7 ccm Stickstoff bei 15° und 722 mm.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO$	Gefunden
N 6.82	6.89 pCt.

Reductionsversuche mit Natrium und Aethylalkohol.

Es entstand hierbei nicht das erwartete Amylanilin, oder etwa Diamylanilin, sondern eine complexe Verbindung, die nachfolgend beschrieben werden soll.

Die Darstellung geschah in der Weise, dass man zu 24 g in 200 g absol. Alkohol suspendirter Base 25 g Natrium in dünnen Scheiben gab.

Das Reductionsproduct wurde mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Basengemisch der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74, 153.

Im Rückstand blieb ein dickes, basisches Oel, das mit Salzsäure ein krystallisirtes Salz bildete, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man dasselbe als schneeweisse Krystallmasse.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{22}H_{32}N_2.2(HCl)$	Gefunden I	II	III	
C		73.44	73.83	—	pCt.
H		9.07	9.15	—	»
N		7.99	7.94	—	»
Cl		9.94	10.04	9.96	»

Die aus dem Salz frei gemachte Base ist ein fast farbloses Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sie lässt sich ohne Zersetzung destilliren und geht zwischen 300 und 315° über.

Folgende Versuche erweisen ihren secundären Charakter.

1. Acetylderivat.

Dasselbe scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Wasser alsbald als krystallinische hellbraune Masse ab. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther erhält man farblose, grosse, kurze Prismen vom Schmelzpunkt: 132°.

0.1929 g Substanz lieferten 0.5441 g Kohlensäure und 0.1630 g Wasser.
0.2080 g Substanz lieferten 13.78 ccm Stickstoff bei 28.8° und 717 mm.
0.2794 g Substanz lieferten 17.5 ccm Stickstoff bei 13.5° und 724 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{36}N_2O_2$	Gefunden I	II	
C	76.47	76.92	—	pCt.
H	8.82	9.33	—	»
N	6.86	7.11	7.044	»

2. Benzoylderivat.

Nach der Methode von Schotten-Baumann konnte ein aus der benzolischen Lösung in harten Krusten krystallisirender Körper erhalten werden, welcher aus Petroläther umkrystallisirt, wasserhelle Tafeln vom Schmelzpunkt 132—134° darstellte.

0.2440 g Substanz gaben 0.7276 g Kohlensäure und 0.19675 g Wasser.
0.2500 g Substanz gaben 15.4 ccm Stickstoff bei 14° und 720 mm.

	Ber. für $C_{29}H_{36}N_2O$	Gefunden
C	81.308	81.31 pCt.
H	8.81	8.95 »
N	6.54	6.87 »

Diese Verbindung giebt mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung, die anfangs ölig, nach einiger Zeit, schnell aber auf Zusatz von

Petroläther, in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 118° erhalten wird.

Der Körper giebt die Liebermann'sche Reaction.

3. Nitrosoproduct.

Eine Lösung des salzsauren Salzes der Base giebt mit Natriumnitrit ein grüngelbes Oel, dem durch Ausschütteln mit Petroläther ein hellgelber, in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 83—84° entzogen werden kann.

Derselbe giebt die Liebermann'sche Reaction.

0.0773 g Substanz gaben 10,0 ccm Stickstoff bei 17° und 724 mm Bar.

Ber. für $C_{22}H_{30}N_4O_2$		Gefunden
N	14.62	14.359 pCt.

Während bei der Reduction der Base in amylalkoholischer Lösung eine Spaltung des Doppelmoleküles unter Bildung von Isoamylanilin stattfindet, verläuft die Reduction in äthylalkoholischer Lösung in der Weise, dass dasselbe erhalten bleibt, indem die Doppelbindung der Stickstoff-Kohlenstoff-Gruppen unter Aufnahme von je zwei Atomen Wasserstoff gelöst wird, so dass eine doppelsecundäre Base resultirt, der wahrscheinlich folgende Structurformel zukommt:

$$C_6H_5NH.CH_2.CH.CH.(CH_3)_2.C_6H_5NH.CH.CH_2.CH.(CH_3)_2.$$

Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Brom, Jod und Jodäthyl.

Die beiden ersten Agentien lieferten keine Additionsproducte, es zerfiel vielmehr das Molekül und bildete mit ersterem schon in der Kälte Thioaldehyd und Anilin, mit letzterem beim Erhitzen im Rohr auf 110° nur Sulfocarbanilid.

Brom und Jod wirken in Chloroformlösung sehr energisch ein. Die Producte sind jedoch infolge starker Halogenwasserstoffentwicklung bald schmierig und es gelang nicht, reine Körper zu erhalten.

Ebenso wenig konnte man durch Einwirkung von Jodäthyl ein einheitliches Product erhalten.

Einwirkung von Blausäure.

1. Behandeln der Base mit absoluter Blausäure.

Trägt man in überschüssige absolute Blausäure die Base portionenweise ein, so löst sich dieselbe ziemlich rasch auf.

Die farblose Lösung setzt beim Verdunsten eine reichliche Menge langer, verfilzter Nadeln ab, welche durch kalten Alkohol leicht zu reinigen sind. Aus Benzol erhält man lange, dünne Prismen vom Schmp. 67°.

0.23195 g Substanz lieferten 0.6533 g Kohlensäure und 0.1868 g Wasser.
0.12489 g Substanz lieferten 15.8 ccm Stickstoff bei 20° und 718 mm.
0.10961 g Substanz lieferten 11.7 ccm Stickstoff bei 18.8° und 722 mm.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_2$		Gefunden
C	76.59	76.78 pCr.
H	8.51	8.94 »
N	14.89	14.95 »

Es lag also das Nitril von der Zusammensetzung

$$C_6H_5 - N - CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2 . H . CN$$ vor.

Dieses Nitril ist sowohl für sich als auch mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

Bei 210° beginnt es zu sieden und geht bis 230° über. In der Vorlage erstarrt das Oel nach einigen Minuten von selbst.

Der Schmelzpunkt des gereinigten Productes ist 67°.

Verseifung des Nitrils.

Die Ueberführung in das Amid gelingt leicht nach der Methode von Tiemann[1]), indem das gepulverte Nitril in conc. Schwefelsäure gelöst einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird. Sobald sich eine Probe in Wasser gegossen klar auflöst, bringt man das Ganze in viel Wasser und neutralisirt mit Ammon.

Es fällt dann ein rein weisser Niederschlag, der theilweise zu einem Oele zusammenschmilzt, welches an der Oberfläche des Wassers in grossen Schollen erstarrt.

Dieser Körper ist in Alkohol und Chloroform in der Kälte leicht, in Aether und Benzol beim Erhitzen leicht, in Petroläther schwer löslich.

Der Schmelzpunkt des aus Benzol umkrystallisirten Productes ist 106—107°.

0.32045 g Substanz lieferten 0.8206 g Kohlensäure und 0.2639 g Wasser
0.0745 g Substanz lieferten 9,8 ccm Stickstoff bei 15° und 707 mm.

Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	69.90	69.83 pCt.
H	8.73	9.14 »
N	13.59	13.48 »

Es war also das Säureamid

$$C_6H_5 . N . CH . CH_2 . CH . (CH_3)_2 . H . CONH_2$$

entstanden.

Darstellung der Säure.

Die Ueberführung des Amids in Säure gelingt leicht durch Kochen mit conc. Salzsäure. Man erhält eine klare, farblose Lösung, die sich mit Wasser ohne Ausscheidung verdünnen lässt.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2030.

Zur Abscheidung der Säure wurde die verdünnte salzsaure Lösung mit essigsaurem Natron versetzt. Es fiel ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Derselbe löst sich in der Kälte sehr leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, leicht in heissem Benzol und krystallisirt daraus in sehr kleinen quadratischen Tafeln, oder wenn rasch ausgefallen in wetzsteinartigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 168—170°.

Oefteres Umkrystallisiren scheint die Säure zu zersetzen.

0.1850 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 14.5° und 718 mm.

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$		Gefunden
N	6.76	7.08 pCt.

Es liegt demnach die Säure

$C_6H_5 . N . CH . CH_2 . CH . (CH_3)_2 . H . COOH$ vor.

Indirecte Darstellung des Nitrils.

Ausserordentlich leicht und in fast quantitativer Ausbeute wurde das Nitril in der Weise erhalten, dass man 1 Mol. Anilin mit dem doppelten Volumen Aether verdünnte, überschüssige Blausäure zusetzte und unter Kühlung ein Mol. Aldehyd zutropfen liess.

Schmelzpunkt des gereinigten Körpers 67°.

Einwirkung von wässriger Blausäure auf das Valerylidenanilin.

Der Versuch, das Nitril auch mit wässriger Blausäure zu erhalten, führte nicht zum eben beschriebenen, sondern zu einem neuen interessanten Körper.

Reine, aus Aether umkrystallisirte Base wurde in 40 pCt. Blausäure eingetragen. Nach ½ Stunde wurde sie bei öfterem Umschütteln teigig und schmolz zuletzt zu einem, dickem Stärkekleister nicht unähnlichem Brei zusammen, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte.

Die feste Masse mit wenig Alkohol angerieben und abgesaugt lieferte rein weisse, stark lichtbrechende Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 136° zeigten.

Der Körper ist im Gegensatz zum vorerwähnten Nitril mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

I. 0.2243 g Substanz lieferten 0.6515 g Kohlensäure und 0.1950 g Wasser.

II. 0.2440 g Substanz lieferten 26.0 ccm Stickstoff bei 11° und 722 mm.

III. 0.1340 g Substanz lieferten 14.5 ccm Stickstoff bei 15° und 720 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{31}N_3$	Gefunden I	II	III	
C	79.03	79.21	—	—	pCt.
H	9.60	9.63	—	—	»
N	12.03	—	12.13	12.04	»

Die Mutterlauge von den erwähnten Krystallen schied auf Zusatz von Petroläther nach einander noch drei Krystallisationen von den abnehmenden Schmelzpunkten 128—130°, 120° bezw. 107° ab.

Als diese drei Producte, vereinigt mit Wasserdampf, destillirt wurden, ging eine beträchtliche Menge von Nitril vom Schmelzpunkt 67° über.

Es war also nebenbei eine geringe Quantität des einfachen Nitrils entstanden. Der fragliche Körper unterscheidet sich von diesem noch dadurch, dass er in der Kälte in Salzsäure löslich ist.

Es wurde versucht, ihn durch Erhitzen mit absoluter Blausäure im Rohr in das Nitril zu verwandeln. Er krystallisirte jedoch unverändert aus.

Bei der Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure wurde eine geringe Menge eines in gut ausgebildeten, farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 106—107° krystallisirenden Körpers erhalten, welcher das Säureamid darstellte.

Leicht löste sich die Frage nach der Constitution des Körpers durch Destillation desselben. Er geht zwischen 200 und 230° über und entwickelt dabei starken Aldehydgeruch.

Das hellgelbe Oel erstarrt sehr bald zu einer festen Krystallmasse, welcher massenhaft Anilin anhaftet.

Die gereinigten Krystalle besassen den Schmelzpunkt 67°, waren also das normale Nitril.

0.1015 g Substanz lieferten 14.0 ccm Stickstoff bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$		Gefunden
N	14.89	15.05 pCt.

Erwägt man noch, dass der fragliche Körper, in Chloroform gelöst, sehr energisch Brom aufnimmt, so ergiebt sich seine Constitution als die eines Mononitrils des bimolecularen Valerylidenanilins von der empirischen Formel:

$$C_6H_5N{:}CH.CH_2.CH.(CH_3)_2.C_6H_5.N.CH.CH_2.CH.(CH_3)_2.H.CN.$$

Bei der Destillation zerfällt dasselbe in das einfache Nitril und in Schiff'sche Base, welch letztere gespalten wird.

Die verdünnte Blausäure war demnach nicht im Stande, das Doppelmolekül des Valerylidenanilins zu spalten.

Bei der Reduction in äthylalkoholischer Lösung war die Temperatur des siedenden Alkoholes nicht hoch genug, um das Molekül zu zerlegen.

War durch diese Versuche schon mit Sicherheit die Annahme bestätigt, dass das feste Valerylidenanilin ein Complex von 2 Molekülen der Anhydrobase ist, so wurde dies durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult über allen Zweifel gestellt.

Die einfache Base läßt sich am besten dadurch erhalten, dass man das Anilin mit dem doppelten Volumen Aether versetzt und unter guter Kühlung Aldehyd zugiebt.

Das Product bleibt mehrere Tage flüssig und liefert mit wässriger Blausäure in sehr guter Ausbeute das einfache Nitril.

Die Eingangs erwähnte unbefriedigende Ausbeute an festem Valerylidenanilin rührt daher, dass ein grosser Theil der einfachen Base sich nicht polymerisirt hatte. Jenes Oel giebt in der That mit wässriger Blausäure das Nitril vom Schmelzpunkt 67°.

Julius Friedländer: Ueber die Einwirkung von Isovaleraldehyd auf *p*-Toluidin.

Isovalerylidentoluidin. *p*-Toluidin wurde im doppelten Volumen Aether gelöst und hierzu die äquivalente Menge Isovaleraldehyd unter starkem Schütteln allmählich zugesetzt. Die Reaction äusserte sich durch Wärmeentwickelung und Wasserbildung. Nach dem Erkalten des Reactionsgemisches wurde von der öligen Flüssigkeit getrennt, welch' letztere alsbald zu einer festen, hellgelben, krystallinischen Masse erstarrte, die von einem dunkelbraunen Oel durchtränkt war. Die von der öligen Mutterlauge getrennten Krystalle erschienen bei zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol als wasserhelle, glasglänzende Individuen vom Schmelzpunkt 99°. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_7N:C_5H_{10}$		Gefunden
C	82.28	82.16 pCt.
H	9.71	9.95 »
N	8.00	7.89 »

Blausäureanlagerung. Die directe Anlagerung findet nur statt bei Anwendung eines grossen Ueberschusses frisch hergestellter concentrirter Blausäure und die nach dem Verdunsten der Blausäure restirenden Krystalle müssen rasch gereinigt werden. Auf dem in den vorhergehenden Arbeiten erwähnten indirecten Wege geht die Nitrilbildung sicher und glatt vor sich. Das ausgeschiedene Nitril wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether vom Schmelzpunkt 62 bis 63° gefunden.

Ber. für $C_7H_7NH.C_5H_{10}CN$		Gefunden
C	77.23	76.70 pCt.
H	8.91	9.04 »
N	13.86	13.00 »

Säureamid. Eine bestimmte Menge Nitril wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange stehen gelassen, bis eine Probe der schwefelsauren Lösung, in Wasser gegossen, keine Trübung mehr zeigte. Dann wurde die ganze sehr verdünnte Lösung mit Am-

moniak neutralisirt, worauf sich ein voluminöser, fein krystallinischer Körper ausschied. Aus Aether umkrystallisirt, zeigte er den Schmelzpunkt 131°.

Ber. für $C_7H_7NH.C_5H_{10}CH_2NO$		Gefunden
C	70.91	70.44 pCt.
H	9.09	9.31 »
N	12.73	12.88 »

Säure. Das Amin wurde mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei es sich vollständig löste. Nach dem Erkalten schied sich eine krystallinische Masse aus, die, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 192° zeigte. Bei weiterem Umkrystallisiren schien Zersetzung einzutreten.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$		Gefunden
C	70.59	70.12 pCt.
H	8.60	8.76 »

v. Krempelhuber: Condensation von Oenanthol mit Anilin.

Oenanthol und Anilin wurden in molecularen Mengen bei gewöhnlicher Temperatur zusammengemischt, wobei unter starker Erwärmung eine Emulsion entstand, die sich bald in ein klares, gelbes Oel und einige Tropfen Wasser schied. Es wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, vom Wasser getrennt, mit kohlensaurem Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Man erhielt so die Base als gelbes, eigenthümlich riechendes Oel, das im wasserfreien Zustand schon nach einigen Stunden Neigung zu Zersetzung (Polymerisation) zeigte. Dasselbe war auch durch Kälte und langes Stehenlassen nicht zum Erstarren zu bringen.

Blausäureanlagerungsversuche.

Ein Theil der Base wurde mit dem gleichen Volum concentrirter Blausäure versetzt und heftig geschüttelt. Eine Erwärmung war dabei nicht wahrnehmbar. Nach 24stündigem Stehen hatte sich die Flüssigkeit in zwei gelb bis braun gefärbte Schichten geschieden. Diese wurden von einander getrennt, und die überschüssige Blausäure verdampfen gelassen. In keiner der beiden Schichten, die übrigens sehr viele harzige Zersetzungsproducte zu enthalten schienen, war die Bildung von Nitril nachzuweisen, weder durch sehr langes Stehenlassen, noch durch Einwirkung von Kälte, noch durch Impfen mit krystallisirtem Nitril, noch indirect durch Verseifung.

Anlagerung von Blausäure an die in statu nascendi befindliche Schiff'sche Base. Anilin wurde mit dem gleichen Volum Aether verdünnt, ebensoviel concentrirte Blausäure dazu gegeben und unter Abkühlung die berechnete Menge Oenanthol zutröpfeln gelassen. Nach

dem Abrauchen der Blausäure und des Aethers erstarrte das Nitril zu einem Krystallkuchen. Derselbe wurde auf einem Thonteller getrocknet und dann aus starkem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Schmelzpunkt des Nitrils: 39.8°.

Analysen:

	Berechnet	Gefunden
C	77.78	77.40 pCt.
H	9.26	9.74 »
N	12.96	12.78 »

Säureamid.

Ein Theil des Nitrils wurde in concentrirte Schwefelsäure unter Abkühlung allmählich eingetragen. Dann wurde einige Tage stehen gelassen, bis beim Zusatz von Wasser zu einer Probe keine bleibende Ausscheidung mehr erfolgte. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak das Amid ausgefällt, abgesaugt und aus wenig starkem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so ein Pulver von weissen Krystallnadeln. Schmelzpunkt des Amids: 105.3°.

Analysen:

	Berechnet	Gefunden
C	71.79	71.33 pCt.
H	9.40	9.47 »
N	11.79	12.21 »

Säure.

Ein Theil des Amids wurde einige Stunden mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler bis zur völligen Lösung erhitzt. Dann wurde heiss filtrirt, auskrystallisiren gelassen, abgesaugt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so die Säure als krystallinisches, in feuchtem Zustand sehr leicht zersetzliches, weisses Pulver. Schmelzpunkt 147.3°.

Analysen:

	Berechnet	Gefunden
C	71.49	71.11 pCt.
H	8.94	9.19 »
N	5.96	6.41 »

Anlagerung von Blausäure an Oenantholhydrazon.

Das Oenantholhydrazon ist bereits bekannt; ich stellte es mir nach den Angaben von H. Reisenegger [1]) dar.

Ein Theil des Hydrazons wurde mit Aether verdünnt, mit einem Ueberschuss von concentrirter Blausäure versetzt, geschüttelt und einige Zeit im verschlossenen Gefäss stehen gelassen. Dann wurde der

[1]) Diese Berichte XVI, 663.

Aether und die überschüssige Blausäure abrauchen gelassen. Nach acht Tagen krystallisirte das Nitril aus, jedoch in verhältnissmässig geringer Menge, identificirt mit Hülfe des Schmelzpunktes.

Anlagerung in statu nascendi: Phenylhydrazin wurde mit dem gleichen Volum Aether verdünnt, concentrirte Blausäure im Ueberschuss zugegeben und unter Abkühlung die berechnete Menge Oenanthol zutröpfeln gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit 24 Stunden im verschlossenen Gefäss stehen gelassen (was sich als wesentlich zur Erzielung einer guten Ausbeute erwies) und dann die Blausäure und der Aether abgeraucht. Am vierten Tag krystallisirte das Nitril aus. Der entstandene Krystallkuchen wurde abgesaugt und dann aus einer Mischung von verdünntem Alkohol und Aether wiederholt umkrystallisirt.

Schmelzpunkt des Nitrils: 50.8°. Dasselbe krystallisirt in grossen, farblosen Blättchen.

Analysen:

	Berechnet	Gefunden
C	72.72	72.73 pCt.
H	9.09	9.59 »
N	18.18	18.36 »

Eine weitere Fortsetzung der eben beschriebenen Arbeiten bleibt vorbehalten.

E. Jungmann: Anlagerung von Blausäure an Zimmtanilid.

Das Zimmtanilid[1]) gewann ich, indem ich zu 20 g Anilin 20 g Alkohol und 28 g Zimmtaldehyd setzte. Die Flüssigkeit erstarrt hierbei fast momentan zu einer gelben Masse, welche, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, das schwach gelb gefärbte Anilid lieferte; die Ausbeute beträgt 90—95°.

Behufs Anlagerung von Blausäure setzte ich zu 35 g 90 pCt. Blausäure allmählich 30 g Anilid unter Eiskühlung; es trat hierbei Lösung des Anilids ein; fast ebenso rasch schied sich aber das gebildete Nitril als weisser Körper ab. Nach dem Verdampfen der Blausäure und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol wurde dasselbe in farblosen Nadeln, die zu Warzen vereinigt waren, erhalten vom Schmelzpunkt 131° C.; Ausbeute quantitativ. Das Nitril ist identisch mit dem von Peine[2]) auf anderem Wege erhaltenen Phenyl-α-Anilidocrotonsäurenitril, $C_6H_5NH.CH.CH:CH.C_6H_5.CN$. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

---

[1]) Döbner und Miller, diese Berichte XVI, 1665; Peine, diese Berichte XVII, 217.

[2]) Peine, diese Berichte XVII, 21175.

0.1163 g Substanz gaben 12.6 ccm Stickstoff bei 18° und 714 mm.

Ber. für $C_{14}H_{44}N_2$		Gefunden
N	11.96	11.60 pCt.

Verseifung zur Säure. Zur Verseifung des Nitrils wurden 20 g desselben mit conc. Salzsäure versetzt, wobei nach 2 stündigem Kochen, indem sich die Flüssigkeit dunkelroth färbte, Lösung eintrat; es schied sich nun beim Verdampfen der Salzsäure ein gelblicher krystallinischer Körper ab, während die noch vorhandene Flüssigkeit von Harzmassen, die sich auch am Rande absetzten, dunkel gefärbt war. Es wurde nun abgesaugt und zur Entfernung des Harzes mit kaltem Alkohol gewaschen; dann mit Wasser zur Entfernung des Salmiaks und schliesslich wieder mit Alkohol; hierdurch wurde ein fast weisses Product erhalten, das aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt farblose, seidenglänzende Nadeln bildete von den Eigenschaften, wie sie Peine[1]) der von ihm auf anderem Wege erhaltenen Phenyl-α-Anilidocrotonsäure beilegt.

0.13377 g Substanz gaben 7.6 ccm Stickstoff bei 17° C. und 724 mm.

Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$		Gefunden
N	5.53	5.92 pCt.

Rohde: Anlagerung von Blausäure an einige Schiff'sche Basen.

1. Benzyliden-*p*-Nitroanilin.

Dasselbe ist noch nicht beschrieben worden[1]). Es wird dargestellt, indem man *p*-Nitroanilin mit etwa dem Doppelten der theoretischen Menge Benzaldehyd 4—5 Stunden auf 120—130° erhitzt. Hierbei geht Wasser fort und man erhält eine bräunlich-gelbe Schmelze die beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. Dieselbe wird zerrieben und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds und der färbenden Theile wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Filtrirt man dann ab und wäscht mit Aether nach, so erhält man ein schwach gelb gefärbtes Product, welches beim Umkrystallisiren aus Aceton in gelblichen Prismen vom Schmp. 117—118° erhalten wird. In diesem Product liegt das gesuchte Benzyliden-*p*-Nitroanilin vor.

Die Analyse ergab:

I. bei Anwendung von 0.2828 g Substanz 0.7116 g Kohlensäure und 0.1305 g Wasser.

II. bei Anwendung von 0.1481 g 17 ccm Stickstoff Barom. = 707 mm Temp. = 17 pCt.

[1]) Die von Lagorenko, Jahresberichte für Chemie 1870, 759 und Zeitschrift für Chemie 1871, 126 und 287 beschriebene, aus Benzaldehyd und einem nicht näher bezeichneten Nitroanilin dargestellte Anhydrobase ist Benzyliden-*m*-Nitroanilin.

Gefunden	I.	II.	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2$
C	68.64	—	69.03 pCt.
H	5.12	—	4.42 »
N	—	12.35	12.39 »

Das Benzyliden-*p*-Nitroanilin ist in Alkohol, Aceton und Benzol in der Wärme reichlich löslich, erheblich weniger in der Kälte namentlich in Alkohol, Aether löst es ziemlich schwierig; desgleichen bei gewöhnlicher Temperatur Ligroïn. In Petroläther ist es so gut wie unlöslich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt sofort intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf, es tritt also Spaltung ein. Wasser ist dagegen bei kurzem Kochen ohne merklichen Einfluss. Beim Erhitzen für sich allein ist Benzyliden-*p*-Nitroanilin sehr beständig. Ein die Umlagerung in ein geometrisch Isomeres bezweckender Versuch ergab nach 48-stündigem Erhitzen auf 120—130° ein völlig unverändertes Product.

Die Addition von Blausäure vollzieht sich glatt und leicht. Uebergiesst man Benzyliden-*p*-Nitroanilin mit überschüssiger, annähernd wasserfreier Blausäure, so löst es sich je nach der Menge derselben ganz oder theilweise auf und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Nitrils in glänzenden, gelblichen Krystallen. Geht das Benzyliden-*p*-Nitroanilin wegen eines nicht genügend grossen Ueberschusses von Blausäure nur theilweise in Lösung, so erfolgt gleichwohl die Umwandlung in Nitril durch seine ganze Masse hindurch. Ueber Nacht hatte sich dieselbe stets vollzogen.

Das Nitril schmilzt bei 129°. Eine Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0.1118 g Substanz 17.4 ccm Stickstoff Temp. = 15° Barom. = 704 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2$
N	16.81	16.60 pCt.

In Alkohol und Benzol ist das Nitril in der Wärme reichlich löslich, weniger in Aether, schwierig in Ligroïn. Aceton und Chloroform lösen schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht. Beim Kochen mit Wasser erfährt es eine allmähliche Zersetzung. Verdünnte Säuren wirken dagegen unter denselben Bedingungen nicht oder doch viel langsamer ein. Durch Alkalien wird das Nitril rasch zersetzt.

Anhangsweise sei hier noch ein zweites Product erwähnt, welches sich bildet, wenn man *p*-Nitroanilin in überschüssigem Benzaldehyd löst und die filtrirte Lösung stehen lässt. Ohne dass sich eine Wasserabspaltung bemerklich macht, beobachtet man dann nach einiger Zeit — je nach der Concentration der Lösung mehr oder weniger bald — die Ausscheidung eines gelben krystallinischen Niederschlages, dessen Menge nach und nach erheblich zunimmt. Derselbe besteht unter dem Mikroskop gesehen aus gelben Prismen, die einen einheitlichen

Eindruck machen. Abgesaugt und auf einem Thonteller getrocknet, schmilzt er im Mittel zwischen 85—86° zu einer klaren gelben Flüssigkeit. Versucht man aber das Product durch Umkrystallisiren oder auch durch blosses Waschen mit Aether oder anderen Lösungsmitteln zu reinigen, so beobachtet man eine fortwährende Veränderung unter Ansteigen des Schmelzpunktes, ohne dass es bisher gelungen wäre, auf diese Weise zu einem einheitlichen, scharf schmelzenden Product zu gelangen.

In dem primären Körper liegt anscheinend ein Additionsproduct von *p*-Nitroanilin und Benzaldehyd vor. Hierfür spricht 1. Die Entstehung desselben ohne merkbare Wasserabspaltung und 2. die Leichtigkeit, mit der das Product schon beim Kochen mit Wasser wieder in seine Componenten gespalten wird. Vielleicht liegt in dem Körper ein Anlagerungsproduct vom Typus der von Hantzsch und Kraft [1]) aus Metamidobenzoësäure und Benzaldehyd erhaltenen Verbindung $C_6H_5 . CH<^{OH}_{NH} . C_6H_4 . COOH$ vor. Die Analysen ergaben allerdings einen für eine derartige Verbindung um 1.5 pCt. zu hohen Kohlenstoffgehalt. Indessen ist zu bedenken, dass das Product wegen der Unmöglichkeit, dasselbe ohne Zersetzung umzukrystallisiren, oder auch nur zu waschen, in rohem Zustande analysirt werden musste und sicher kleine Mengen fremder Körper enthielt. Als eine wahrscheinliche Beimengung ist neben Benzoësäure etwas Anhydrobase zu betrachten, da das Product beim Stehen mit Blausäure eine kleine Menge Nitril vom Schmp. 129° gab.

Analytische Ergebnisse: [2])

I. 0.2084 g Substanz gaben 0.4881 g Kohlensäure und 0.0953 g Wasser
II. 0.2295 g Substanz gaben 0.5502 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser
III. 0.1644 g Substanz gaben 17.6 ccm Stickstoff bei 16° und 720 mm Druck.

	Gefunden I	II	III	Ber. f. $C_{13}H_{12}N_2O_3$	Ber. f. $C_{13}H_{10}N_2O_2$
C	65.44	65.38	—	68.92	69.03 pCt.
H	5.21	5.32	—	4.92	4.42 »
N	—	—	11.78	11.47	12.39 »

2. Anlagerung von Blausäure an Diphenylmethylenanilin (Anhydrobenzophenonanilin).

Das Anhydrobenzophenonanilin wurde nach der Vorschrift von Pauly [3]) aus Benzophenonchlorid und Anilin dargestellt und durch Um-

---

[1]) Hantzsch und Kraft, diese Berichte XXIV, 3521.

[2]) Die Analysen I und II wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

[3]) Pauly, Lieb. Ann. 188, 199.

krystallisiren aus absolutem Alkohol in gelben Blättchen erhalten, die unter vorheriger Sinterung bei 112—113° schmelzen.

Mit überschüssiger annähernd wasserfreier Blausäure übergossen und geschüttelt bleibt es zunächst unverändert. Sehr bald aber beobachtet man, wie das Product immer heller wird und dann kommt ein Moment, wo die Blausäure plötzlich reichliche Flocken weisser Nädelchen absetzt. Die Umwandlung in diesen Körper vollzieht sich nach und nach durch die ganze Masse des ungelöst gebliebenen Ausgangsmaterials hindurch.

Das Reactionsproduct ist völlig weiss. Abfiltrirt und auf einem Thonteller getrocknet schmilzt es bei 146.5°. Ein bis zwei Grade höher beginnt die Schmelzflüssigkeit unter Aufsteigen sich zu zersetzen. Die Löslichkeit des Productes in Blausäure ist nur sehr gering, sodass man durch Verdunstenlassen des Filtrates nur noch ganz wenig davon erhält. Krystallisirt man es aus heissem Alkohol so erhält man feine conc. gruppirte Nadeln, die denselben Schmelzpunkt wie die unmittelbar abfiltrirte Verbindung haben, aber etwas gefärbt sind. Aus heissem Ligroïn erhält man das Product dagegen völlig weiss in concentrisch gruppirten Büscheln äusserst feiner Nadeln.

Eine Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0.0967 g Substanz 8.8 ccm Stickstoff; Temp. = 16°, Barom. 717 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$
N	10.0	9.86 pCt.

Das erhaltene Product ist also das erwartete Nitril. Dasselbe ist in Aether, Aceton, Chloroform und Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht, bezw. sehr leicht löslich. Alkohol und Ligroïn erfordern dagegen zur Aufnahme reichlicherer Mengen erhöhte Temperatur. In Petroläther ist das Product auch in der Wärme sehr schwer löslich.

Mit Wasser und verdünnten Säuren erleidet das Nitril bei kurzem Kochen keine merkliche Veränderung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoller Carminfarbe, die beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung weisslicher Flocken wieder verschwindet.

3. Anlagerung von Blausäure an Anhydrozimmtaldehydanisidin.

Das Anhydrozimmtaldehydanisidin tritt als Zwischenproduct der Darstellung von *p*-Methoxy-*α*-phenylchinolin beim Erhitzen von salzsaurem *p*-Anisidin und Zimmtaldehyd mit concentrirter Salzsäure auf. Als solches wurde es vor einigen Jahren von Hrn. Dr. Zsigmondy im hiesigen Laboratorium erhalten und rein dargestellt. Es bildet

gelbe Blätter vom Schmp. 122° und besitzt basische Eigenschaften. Seine Salze sind lebhaft orange gefärbt.

Uebergiesst man die Base mit überschüssiger, annähernd wasserfreier Blausäure, so beginnt sie nach wenigen Augenblicken von oben her weiss zu werden, und diese Umwandelung vollzieht sich bei öfterem Umschütteln allmählich durch die ganze Masse hindurch. In Lösung geht nur ganz wenig. Das neue Product ist das zu erwartende Nitril. Eine Stickstoffbestimmung des Hrn. Rampini ergab in 0.1565 g Substanz 15.6 ccm Stickstoff bei 16.5° und 710 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O$
N	10.78	10.6 pCt.

Das Nitril bildet kleine, völlig weisse Krystallblättchen, die bei 126—127° schmelzen. In Lösungen ist es bei erhöhter Temperatur etwas empfindlich, färbt sich rasch gelb und krystallisirt beispielsweise aus Alkohol etwas gefärbt aus. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren tritt Geruch nach Zimmtaldehyd auf. Mit conc. Schwefelsäure färbt es sich nach einiger Zeit dunkelroth. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur Aceton und Chloroform leicht, weniger leicht Alkohol und Benzol. In Aether, Ligroïn und Petroläther ist es schwer löslich, bezw. fast unlöslich.

4. Anlagerung von Blausäure an Anhydro-*m*-nitrozimmtaldehydanisidin.

Das Anhydro-*m*-nitrozimmtaldehydanisidin tritt in analoger Weise wie das entsprechende Derivat des Zimmtaldehyds als Zwischenproduct der Darstellung von *p*-Methoxy-*α*-Metanitrophenylchinolin auf. Es wurde ebenfalls von Hrn. Dr. Zsigmondy isolirt und rein dargestellt. Es bildet gelbe Blätter vom Schmp. 127° und theilt mit dem Derivat aus Zimmtaldehyd die Eigenschaft, lebhaft orange gefärbte Salze zu bilden.

Beim Stehenlassen mit conc. überschüssiger Blausäure verhält es sich ganz ähnlich wie das Anhydrozimmtaldehydanisidin. Das Nitril bildet gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 106°. Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1480 g Substanz 19.6 ccm Stickstoff bei 20°. Barom. 720 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_3$
N	14.27	13.59 pCt.

G. Rohde: Anlagerung von Blausäure an Hydrazone.

Die Anlagerungsfähigkeit der Hydrazone für Blausäure wurde in der Weise geprüft, dass dieselben zunächst bei gewöhnlicher Temperatur bezw. unter Kühlung mit überschüssiger, annähernd wasserfreier

Blausäure über Nacht stehen gelassen wurden. Fand hierbei keine Einwirkung statt, so wurde das Hydrazon mit der Blausäure 3 bis 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 70—80° erhitzt, der Maximaltemperatur, welcher man Blausäure obiger Concentration ohne Zersetzung längere Zeit aussetzen kann.

Hierbei zeigte sich, dass, wenn eine Anlagerung stattfand, dieselbe stets schon bei gewöhnlicher Temperatur verlief. In keinem Falle wurde dieselbe erst durch das Erhitzen bewirkt.

Die zur Prüfung gekommenen Hydrazone sind folgende:

1. Benzaldehydphenylhydrazon — lagert nicht an
2. Acetylbenzaldehydphenylhydrazon [1]) — » » »
3. Zimmtaldehydphenylhydrazon — » » »
4. Dihydrobenzaldehydphenylhydrazon [2]) — » » »,
   soweit die geringe zur Verfügung gewesene Quantität einen Schluss erlaubt.
5. Aethylidenphenylhydrazon — lagert an
6. Aethylidendiphenylhydrazon — » »
7. Propylidenphenylhydrazon — » » (Hr. Sender)
8. Benzophenonphenylhydrazon } lagern nicht an (Hr. Jungmann)
9. Acetophenonphenylhydrazon }
10. Die beiden Formen des Phenylhydrazons des *o*-Nitrophenylglyoxylsäure — lagern nicht an
11. Brenztraubensäurephenylhydrazon — » » »
12. Acetonphenylhydrazon — lagert an (Hr. Eckstein).

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dass mit Ausnahme des Brenztraubensäurehydrazons, sämmtliche Hydrazone von Aldehyden und Ketonen mit aliphatischem Charakter anlagerten, diejenigen von Aldehyden und Ketonen der aromatischen Reihe aber nicht. Die Ursache dieses Verhaltens ist im theoretischen Theil erörtert worden.

Anlagerung von Blausäure an Aethylidenphenylhydrazon.

Uebergiesst man Aethylidenphenylhydrazon [3]) mit überschüssiger, annähernd wasserfreier Blausäure und lässt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beobachtet man nach einiger Zeit, dass das Hydrazon anfängt in Lösung zu gehen und sich bei öfterem Umschütteln dann bald ganz löst. Die schwach gelb gefärbte Lösung liefert beim Verdunsten der überschüssigen Blausäure eine gelbliche krystallinische Masse, die nach dem Aufstreichen auf einen Thon-

[1]) V. Schröder, diese Berichte XVII, 2097.

[2]) Den Dihydrobenzaldehyd hat Hr. Prof. Einhorn freundlichst überlassen.

[3]) E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 136 und Ann. 236, 137. Der Schmelzpunkt dieses sehr zersetzlichen Körpers wurde zu 100° gefunden.

teller fast weiss ist und unter vorheriger Sinterung gegen 58° schmilzt. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn erhält man den Körper als ein Oel, das beim Reiben mit einem Glasstab zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Versetzt man eine ätherische Lösung des Körpers eben bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther, filtrirt dann und lässt stehen, so erhält man das Product in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Für die Analyse war eine Probe des Körpers aus viel heissem Ligroïn umkrystallisirt worden. Die erhaltenen weissen Nädelchen schmolzen bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 58—59°.

0.1623 g dieser Substanz gaben 0.1069 g Wasser und 0.3977 g Kohlensäure.

0.1403 g gaben 33.7 ccm N von 19° Barom. = 718 *mm*.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_{11}N_3$
C	66.82	—	67.08 pCt.
H	7.31	—	6.83 »
N	—	26.17	26.08 »

In dem erhaltenen Product liegt somit das Blausäureanlagerungsproduct des Aethylidenphenylhydrazons vor. Dasselbe muss nach den herrschenden Anschauungen über die Constitution der Hydrazone das Nitril der symmetrischen[1]) Phenylhydrazidopropionsäure sein:

$$C_6H_5NH.N:CH.CH_3 + H.CN = C_6H_5NH.NH.CH(CN).CH_3$$

und thatsächlich ist dies auch der Fall, wie die weiter unten beschriebene Verseifung lehrt.

Die Bildung des Nitrils erfolgt nahezu quantitativ. Aus 25 g Aethylidenphenylhydrazon wurden beispielsweise 28.5 g annähernd reines Nitril erhalten. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, leicht in Benzol, sehr schwer dagegen in Ligroïn und Petroläther, selbst bei Siedehitze. In kaltem Wasser ist es wenig oder gar nicht löslich. Heisses Wasser löst es etwas und scheidet es beim Erkalten in Oeltröpfchen aus. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure nehmen es auf und lassen es beim Uebersättigen mit Alkalien unverändert wieder fallen, kocht man aber mit diesen Säuren, so beobachtet man Zersetzung unter Abspaltung von Blausäure. Fehling'sche Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam reducirt, äusserst rasch dagegen beim Kochen.

---

[1]) Das Wort symmetrisch ist hier und in den entsprechenden Fällen nicht im Sinne der theoretischen Entwickelungen von W. v. Miller und Plöchl (vgl. oben) zu verstehen, sondern bezeichnet nur ein Hydrazinderivat von der Form: $C_6H_5NH.NHR$, im Gegensatz zu einem (asymmetrischen) Derivat der Form: $C_6H_5NR.NH_2$.

Handelt es sich um eine bequemere Darstellung des Nitrils, so geht man zweckmässig nicht von fertigem Aethylidenphenylhydrazon aus, welches seiner grossen Zersetzlichkeit wegen ein unangenehm zu handhabender Körper ist, sondern man lässt in eine Lösung von Phenylhydrazin in überschüssiger Blausäure unter Kühlung die berechnete Menge Acetaldehyd eintropfen und nach längerem Stehen in geschlossenem Gefäss die überschüssige Blausäure verdunsten. Das Nitril hinterbleibt dann als eine gelbliche krystallinische Masse und kann wie oben gereinigt werden. Auch hier vollzieht sich übrigens der Vorgang in 2 deutlich getrennten Phasen. Zunächst erfolgt die Bildung von Aethylidenphenylhydrazon, das sich isoliren lässt, wenn man die Reactionsflüssigkeit unmittelbar nach dem Eintropfen des Aldehyds zur Verdunstung stellt. Die Nitrilbildung erfolgt secundär und ist erst nach einigem Stehen der Reactionsflüssigkeit vollendet.

Die Verseifung des Nitrils zum Säureamid konnte sehr glatt durch concentrirte Salzsäure bewirkt werden. Uebergiesst man das Nitril mit überschüssiger rauchender Salzsäure (es wurde die 10-fache Menge vom Gewicht des Nitrils angewendet), so geht es beim Umschütteln rasch in Lösung. Lässt man nun diese Flüssigkeit 14—16 Stunden stehen (über Nacht) und neutralisirt dann mit Ammoniak, so fällt das Säureamid als weisser, krystallinischer Körper aus, der unter vorheriger Sinterung gegen 124° schmilzt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden harte, lanzettförmige Krystalle erhalten, die bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 124—125° schmolzen.

Die Analyse derselben ergab:

I. Bei Anwendung von 0.1741 g Substanz 0.1187 g Wasser und 0.3847 g Kohlensäure.

II. Bei Anwendung von 0.1051 g 23.4 cc N von 24°. Barom. = 617.5 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_9H_{13}N_3O$
C	60.26	—	60.33 pCt.
H	7.57	—	7.26 »
N	—	23.66	23.46 »

In Ligroïn ist das Säureamid fast unlöslich; schwer löslich ist es in Benzol und Aether, mässig in Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton und heissem Wasser. Auf Fehling'sche Lösung wirkt es rasch schon in der Kälte ein.

Die Verseifung des Säureamids wurde durch Erhitzen mit einer mit dem 2-fachen Vol. Wasser verdünnten Natronlauge vom spec. Gewicht 1.26 bewirkt[1]). Sie ergab die von E. Fischer u. Jourdan[2]) und später von Japp und Klingemann[3]) beschriebene symmetrische

[1]) Auch mit verd. Salzsäure lässt sich die Verseifung durchführen.

[2]) E. Fischer und Jourdan, diese Berichte 16, 2244.

[3]) Japp u. Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 212.

Phenylhydrazidopropionsäure: $C_6H_5NH.NH.CH(CH_3)COOH$. Daneben beobachtet man das Auftreten von Anilin und bisweilen sehr kleine Mengen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Die Natronlauge kam nur in ganz geringem Ueberschuss und in hinreichend genau abgewogener Menge zur Anwendung, um später nach Bedarf genau neutralisirt werden zu können.

Die Verseifung wurde auf dem Drahtnetz unter Rückfluss vorgenommen. Das Säureamid löst sich hierbei in der Natronlauge mit gelber Farbe auf, während gleichzeitig eine reichliche Ammoniakabspaltung erfolgt und ein farbloses — Anilin — in den Kühler hinaufdestillirt.

Man kocht, bis die Ammoniakentwickelung nachgelassen hat, was in ca. 1/4 Stunde geschehen ist, lässt dann erkalten und schüttelt die alkalische, von ausgeschiedenem Anilin trübe Flüssigkeit zur Entfernung des letzteren mit Aether aus. Neutralisirt man nun mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure (spec. Gew. = 1.1), so fällt entweder sofort, oder je nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger bald, ein weisser krystallinischer Niederschlag von symmetrischer Phenylhydrazidopropionsäure aus. Um in derselben etwa vorhandene Phenylhydrazinbrenztraubensäure zu entdecken, löst man den abfiltrirten und mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag in einer bekannten Menge überschüssiger verdünnter kalter Salzsäure. Die Phenylhydrazinbrenztraubensäure bleibt unter diesen Bedingungen ungelöst und kann durch Filtration getrennt werden. Durch Neutralisiren mit der genauen Menge Natronlauge erhält man dann die Phenylhydrazidopropionsäure zurück. War von einem frisch dargestellten, reinen Säureamid ausgegangen worden, so wurde das Auftreten von Phenylhydrazinbrenztraubensäure nicht bemerkt.

Die durch Fällung gewonnene Phenylhydrazidopropionsäure schmilzt nach dem Trocknen auf einem Thonteller, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas verschieden. In der Regel wurden Temperaturen zwischen 165 und 169° gefunden. Das Schmelzen erfolgt unter lebhafter Gasentwickelung, die ein Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit bedingt.

Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man die Säure in weissen Wärzchen, die sich aus conc. gruppirten sehr kleinen Nädelchen zusammensetzen. Sie schmilzt dann in der Regel bei Temperaturen zwischen 169 und 172°. Bei sehr raschem Erhitzen wurde sogar 174° erreicht. Japp und Klingemann geben als Schmelzpunkt 172° an.

Aus heissem Wasser erhält man die Säure in ansehnlichen Nadeln, doch scheint hierbei stets eine kleine Zersetzung stattzufinden. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte fast momentan reducirt. Eine Verbrennung einer Probe vom Schmelzpunkt 171—171.5°

ergab bei Anwendung von 0.1360 g Substanz 0.3011 g Kohlensäure und 0.0896 g Wasser. Eine Stickstoffbestimmung mit einem anderen Präparat vom Schmelzpunkt 173° (bei sehr raschem Erhitzen abgelesen) ergab in 0.0933 g Substanz 14.5 ccm N. Temp. 20°. Barom. = 722 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_{12}N_2O_2$
C	60.36	—	60 pCt.
H	7.32	—	6.66 »
N	—	15.79	15.55 »

Um die gefundene Phenylhydrazidopropionsäure noch weiter zu identificiren, wurde sie nach der von E. Fischer und Jourdan[1]) angewendeten Methode durch ammoniakalische Kupferlösung zu Phenylhydrazinbrenztraubensäure oxydirt.

Die Säure wurde mit einem Ueberschuss von Kupfersulfatlösung übergossen und nun soviel Ammoniak hinzugesetzt, bis eine klare blaue Lösung entstanden war. Diese Lösung blieb bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Am nächsten Morgen wurde von einer Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit und einem grauen Absatz abfiltrirt und eine Probe des erhaltenen blauen Filtrates mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der ausfallende, fast weisse Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es schmolz zwischen 178—180° unter Aufsteigen. Nunmehr wurde die gesammte ammoniakalische Flüssigkeit in der beschriebenen Weise behandelt und der resultirende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirten dann 4-seitige, gelbliche, glänzende, lange Nadeln aus, welche völlig denen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure glichen. Das Schmelzen erfolgt wie bei dieser je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei verschiedenen Temperaturen. Die Extreme liegen weit aus einander und so erklären sich wohl die verschiedenen Angaben, welche im Lauf der Zeit über den Schmelzpunkt der Phenylhydrazinbrenztraubensäure gemacht wurden. Bei sehr raschem Erhitzen wurde in Uebereinstimmung mit den Angaben von E. Fischer[2]) ein Schmelzpunkt bis zu 192° gefunden.

Erhitzt man Phenylhydrazinbrenztraubensäure bis zum Aufhören der Gasentwickelung einige Grade über den Schmelzpunkt, so entsteht neben öligen Substanzen eine kleine Menge eines gelblichen, krystallinischen Körpers, das Osazon des Diacetyls[3]). Derselbe Körper wurde beim Erhitzen der obigen Säure erhalten. Schmelzpunkt desselben bei raschem Erhitzen 243°.

---

[1]) E. Fischer u. Jourdan, diese Berichte 16, 2244.
[2]) E. Fischer, diese Berichte XXI, 987.
[3]) Japp u. N. Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 211.

Anlagerung von Blausäure an Aethylidendiphenylhydrazon.

Das Aethylidendiphenylhydrazon ist noch nicht beschrieben worden. Es wurde ähnlich wie das Aethylidenmonophenylhydrazon dargestellt, indem eine Lösung von Diphenylhydrazin in dem doppelten Gewicht Aether unter Kühlung mit einem Ueberschuss von Acetaldehyd versetzt wurde und dann stehen blieb. Die Reaction erfolgt unter Erwärmung und Trübung der Mischung durch ausgeschiedenes Wasser, das sich allmählich zu grösseren Tropfen verdichtet. Sie ist in kurzer Zeit beendet. Man filtrirt dann vom ausgeschiedenen Wasser ab und lässt den Aether verdunsten. War das angewandte Diphenylhydrazin farblos[1]), so hinterbleibt das Hydrazon als ein schwach gelbliches Oel, welches beim Rühren mit einem Glasstab zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. War das Diphenylhydrazon gefärbt (röthlichblau), so ist es auch das entstehende Hydrazon. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther kann es aber auch dann nahezu farblos erhalten werden. Das Hydrazon krystallisirt aus Petroläther in farblosen, dicken Tafeln oder kurzen Prismen, die bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 60—61° unter vorheriger Sinterung schmelzen.

Eine von Herrn Rampini ausgeführte Analyse ergab:

I. Bei Anwendung von 0.2235 g Substanz 0.657 g Kohlensäure und 0.1405 g Wasser.

II. Bei Anwendung von 0.0955 g 12.1 ccm N von 18°. Barom. = 712 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_{14}N_2$,
C	81.18	—	80 pCt.
H	6.98	—	6.66 »
N	—	13.63	13.33 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode, welche Hr. Hofer ausführte, ergab die einfache Formel.

Das Aethylidendiphenylhydrazon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht, bezw. sehr leicht löslich; am relativ schwierigsten noch in Petroläther, der daher auch zum Umkrystallisiren benutzt wurde. In Wasser ist es wenig oder gar nicht löslich.

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich das Hydrazon in der Kälte nicht oder nur ganz wenig; beim Kochen wird es von etwas concentrirterer Salzsäure mit gelber Farbe gelöst. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Erstere giebt eine gelbe Lösung, aus der das Hydrazon beim Verdünnen mit viel Wasser unverändert gefällt wird; letztere löst das

[1]) Siehe über das Diphenylhydrazin Stahel, Inauguraldissertation Würzburg 1891.

Hydrazon zunächst ebenfalls mit gelber Farbe, dann erfolgt aber rasch eine Farbenwandlung durch Gelbgrün und Grün in Blaugrün, das schliesslich fast rein blau wird. Durch Wasser werden aus dieser Lösung blaue, etwas grünstichige Flocken gefällt. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure zeigt das Hydrazon jedenfalls in Folge von Oxydationsvorgängen ebenfalls Farbenwandlungen. Zunächst wird es violet, aber diese Farbe schlägt fast momentan in Blau um, das dann durch Grünblau und Grün in Gelb übergeht. Die in der Flüssigkeit suspendirten Flocken lassen dieselbe beim Schütteln blaugrün erscheinen.

Die Anlagerung von Blausäure erfolgt glatt und leicht. Uebergiesst man das Product mit starker Blausäure (dieselbe war annähernd wasserfrei) so löst es sich je nach der Menge derselben mehr oder weniger rasch auf. Die zunächst vollkommen farblose Lösung färbt sich bei längerem Stehen etwas gelblich. Beim Verdunsten der überschüssigen Blausäure hinterbleibt ein schwachgelblicher Syrup, der nach einigem Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt.

Zur Reinigung löst man das Product in Aether, versetzt die Lösung mit Petroläther bis zur Trübung und filtrirt. Beim Stehen krystallisirt dann das Nitril in farblosen, dünnen Stäbchen bezw. Täfelchen heraus.

Das Nitril schmilzt unter vorheriger Sinterung bei 65°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1585 g Substanz 26 ccm Stickstoff, Temp. = 19°, Barom. — 709 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}N_3$
N	17.51	17.72 pCt.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Nitril mit Ausnahme von Wasser, Ligroïn und Petroläther leicht löslich. In Ligroïn und Petroläther ist es nur schwierig löslich. In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, färbt sich diese sofort dunkelblau. Concentrirte Salzsäure löst das Nitril und lässt es beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfallen. Fehling'sche Lösung wird, wie zu erwarten ist, von dem Nitril selbst bei minutenlangem Kochen nicht reducirt.

W. v. Miller und G. Rohde: Ueber das aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin entstehende Nitril von Reissert.

Die auffallende Uebereinstimmung, welche das bei der Anlagerung von Blausäure an Aethylidenphenylhydrazon erhaltene Nitril der Phenylhydrazidopropionsäure sowie dessen Säureamid in seinen Eigenschaften mit den entsprechenden, von Reissert[1]) aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin erhaltenen Körpern zeigten, gab Veran-

[1]) Reissert, diese Berichte XVII, 1453.

lassung, diese Verbindungen, welche nach Reissert asymmetrisch constituirt sein sollen, noch einmal darzustellen und mit den aus Aethylidenhydrazon erhaltenen Producten zu vergleichen. Hierbei ergab sich eine absolute Uebereinstimmung in den Eigenschaften beider Reihen. Das aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin wiederholt dargestellte Nitril resp. dessen Säureamid lieferte nämlich bei der Verseifung mit Natronlauge neben Anilin und zuweilen auftretenden, sehr kleinen Mengen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure[1]) als Hauptproduct stets dieselbe, symmetrische Phenylhydrazidopropionsäure, wie das Nitril aus Blausäure und Aethylidenphenylhydrazon. Es ist somit nicht asymmetrisch constituirt, wie Reissert glaubt, sondern symmetrisch, und bildet sich nach der Gleichung:

$$CH_3.\underset{CN}{CH}(OH) + NH_2.NH.C_6H_5 = H_2O + CH_3.\underset{CN}{CH}.NH.NH.C_6H_5$$

Darstellung des Phenylhydrazidopropionitrils.

Blausäure von 45 pCt., welche sich in einer Sodawasserflasche mit Patentverschluss befand und in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz auf — 17° abgekühlt worden war, wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge frisch destillirtem, ebenfalls auf — 17° abgekühltem Acetaldehyd vermischt und die Flasche sodann verschlossen[2]). Das Reactionsgemisch blieb in der Kältemischung sich selbst überlassen, bis wieder Zimmertemperatur erreicht war. Sodann wurde ca. 5 Stunden im Wasserbade erwärmt und dabei Sorge getragen, dass sich die Temperatur ganz allmählich auf Siedehitze steigerte. Nach dem Erkalten wurde geöffnet.

Es war kein Druck vorhanden und der Flascheninhalt stellte eine wasserklare, homogene Flüssigkeit dar. Zu dieser wurde nun die auf den angewendeten Acetaldehyd berechnete Menge Phenylhydrazin gegeben und langsam bis auf Siedetemperatur erhitzt. Hierbei trennte sich die ursprünglich (nach dem Mischen) ganz homogene, klare gelbe Flüssigkeit in eine obenauf schwimmende wässrige Schicht und ein darunter befindliches trübes röthliches Oel. Die ganze Dauer des Erhitzens betrug 6 Stunden, wovon etwa 2 auf die Maximaltemperatur entfallen waren.

Nach der Beendigung des Erhitzens blieb die Flüssigkeit noch bis zum nächsten Morgen sich selbst überlassen. Sodann wurde das Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zunächst mit

---

[1]) Vgl. die Verseifung des Säureamids aus dem durch Anlagerung von Blausäure und Aethylidenphenylhydrazin entstandenen Nitril.

[2]) Bei einem früheren bei 0° vorgenommenen Versuch hatte beim Zusammengeben der Componenten eine so stürmische Reaction stattgefunden, dass der Flascheninhalt herausgeschleudert wurde.

sehr verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen und darauf zur Verdunstung gestellt. Als Rückstand hinterblieb eine bräunliche, aus Prismen bestehende Krystallmasse, die nach dem Zerreiben und Trocknen auf einem Thonteller fast weiss war und bei 56—58° unter vorheriger Sinterung schmolz. Durch Lösen in Aether und vorsichtiges Fällen mit Petroläther wurde die Substanz vollends gereinigt und nun mit dem Nitril aus Aethylidenphenylhydrazon verglichen. Sie entsprach demselben in allen ihren Eigenschaften in vollkommenster Weise. Aus Ligroïn krystallisirte sie wie dieses in feinen weissen Nädelchen, die bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 58—59° schmolzen. Wie dieses reducirte sie — abweichend von den Angaben Reissert's, — Fehling'sche Lösung langsam schon in der Kälte. Ein Isomeres konnte in den Mutterlaugen nicht aufgefunden werden.

Verseifung des Nitrils.

Das Säureamid wurde wie bei dem Nitril aus Aethylidenhydrazon und Blausäure durch Stehenlassen mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Salzsäure gewonnen. Der Process verlief genau wie bei jenem Nitril und lieferte ein in allen Eigenschaften mit dem entsprechenden Säureamid vollkommen übereinstimmendes Product. Die Ueberführung desselben in die zugehörige Säure geschah ebenfalls genau so, wie bei dem entsprechenden Säureamid, weshalb hier auf jenen Versuch verwiesen sei. Auch hier entstand als Hauptproduct die symmetrische Phenylhydrazidopropionsäure; daneben Anilin und bisweilen kleine Mengen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Die Analyse der erhaltenen Phenylhydrazidopropionsäure ergab:

I. Bei Anwendung von 0.1919 g Substanz 0.1233 g Wasser und 0.4216 g Kohlensäure.

II. Bei Anwendung von 0.2061 g Substanz 30.0 CcN Temp. 18.5; Barom. 716 mm.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	
C	59.91	—	60.— pCt.
H	7.14	—	6.66 »
N	—	15.86	15.55 »

Identificirt wurde die Säure durch Vergleich mit Phenylhydrazidopropionsäure, welche durch Reduction von Phenylhydrazinbrenztraubensäure mittels Natriumamalgam (3 pCt.) unter Kühlung gewonnen worden war[1]). Sie stimmte sowohl mit dieser Säure, wie mit der aus dem Anlagerungsproduct von Blausäure an Aethylidenphenylhydrazon gewonnenen in allen Eigenschaften überein. Durch Oxydation mittels ammoniakalischer Kupferlösung wurde aus ihr, wie aus jener, Phenylhydrazinbrenztraubensäure erhalten.

[1]) Vgl. E. Fischer und Jourdan, diese Berichte XVI, 2243.

Noch auf einem zweiten Wege wurde die symmetrische Constitution des Phenylhydrazidopropionitrils aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin erwiesen.

Oxydirt man dasselbe nämlich in ätherischer Lösung mit Quecksilberoxyd, so erhält man einen zunächst gelben, durch Umkrystallisiren aber fast weiss werdenden Körper (Blätter) vom Schmelzpunkt 150°, welcher durch Kochen mit verdünnter Salzsäure glatt in Phenylhydrazinbrenztraubensäure übergeführt werden kann. Eine Stickstoffbestimmung ergab in

0.093 g Substanz 23 CcN. Temp. 16.5 pCt., Barom. 710 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_9N_3H_9$
N	26.5	26.41 pCt.

In dem Oxydationsproduct liegt somit entweder die Azoverbindung $C_6H_5N:N.CH.CH_3.CN$ vor, oder vielleicht das durch Umlagerung daraus entstandene Nitril der Phenylhydrazinbrenztraubensäure. Die Erledigung dieser Frage bleibt vorbehalten.

Nachdem nunmehr die symmetrische Constitution des Nitrils aus Aethylidencyanhydrin und Phenylhydrazin erwiesen war, erschien es wünschenswerth aufzuklären, was Reissert's sogenannte asymmetrische Phenylhydrazidopropionsäure eigentlich war.

Reissert beschreibt dieselbe als eine farblose (?) beständige Säure, die bei 187° schmolz und aus der sehr zersetzlichen Rohsäure durch Kochen des Kalksalzes mit Thierkohle von ihm erhalten worden war. Da auch bei den eigenen Versuchen zuweilen eine kleine Menge Säure von etwa diesem Schmelzpunkt — Phenylhydrazinbrenztraubensäure — erhalten worden war, so ergab sich der Gedanke, dass die von Reissert beschriebene Säure nichts anderes sei als Phenylhydrazinbrenztraubensäure, welche durch die oxydirende Wirkung der Thierkohle aus ursprünglich gebildeter Phenylhydrazidopropionsäure entstanden sein konnte. Es wurde deshalb eine wässrige Lösung des Kalksalzes dieser Säure mit etwas Thierkohle gekocht und dabei in der That Phenylhydrazinbrenztraubensäure erhalten. Der Versuch fiel aber insofern ungünstig aus, als die Thierkohle den grössten Theil des Kalksalzes zurückgehalten hatte und die Ausbeute an Phenylhydrazinbrenztraubensäure daher sehr gering war. Befriedigender ist dagegen die Ausbeute, wenn man eine wässrige Lösung des Natronsalzes der Hydrosäure mit Thierkohle kocht. Der Versuch lässt sich in wenigen Minuten im Reagensrohr ausführen. Mit Berücksichtigung der oben bewiesenen symmetrischen Structur des Phenylhydrazidopropionitrils erscheint es nach diesen Versuchen zweifellos, dass die Reissert'sche Säure vom Schmelzpunkt 187° Phenylhydrazinbrenztraubensäure war. Dieselbe ist erst secundär unter dem oxydirenden Einfluss der Thierkohle aus zuvor gebildeter symmetrischer Phenylhydrazinpropionsäure entstanden.

Auffallend bleiben die Ergebnisse, welche Reissert bei der Reduction des Amids und Esters der Phenylhydrazidopropionsäure mittels Zinn und Salzsäure erhalten haben will. Er giebt an[1]), dass er hierbei Anilidopropionsäure und Ammoniak erhielt, während man a priori doch Anilin und Alanin erwarten sollte. In der That haben Japp und Klingemann[2]) — allerdings mit Natriumamalgam — aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure resp. deren Hydroderivat Anilin und Alanin erhalten; es wäre daher interessant, wenn Herr Reissert den Vorgang bei seiner Reduction etwas näher beleuchten würde.

Die gleichen Verhältnisse bezüglich der Symmetrie liegen zweifellos bei dem Nitril des Acetonphenylhydrazons von Reissert[3]) vor. Wir haben Herrn Eckstein mit der Untersuchung desselben betraut.

R. Strauss: Anlagerung von Blausäure an den Anilacetessigester.

Der nach Conrad[4]) hergestellte Anilacetessigester wurde mit dem gleichen Volumen absoluter Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, wobei letztere bis 30° C. stieg. Das Anlagerungsproduct, ein dickes, gelbgefärbtes Oel, wurde am 2. Tag mit verdünnter Natronlauge gewaschen, hierauf 1 Tag mit concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen.

Das Verseifungsproduct gab nach dem Verdünnen mit Wasser mit Ammoniak einen gelblich gefärbten Körper, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als blendend weisser, in glänzenden Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 163° C. erhalten wurde.

Eine Stickstoffbestimmung ergab nachfolgendes Resultat:

0.1001 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 16.82 ccm Stickstoff bei 722 mm Druck und 19° C. Temperatur.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_{18}N_2O_3$: $CH_3.C(NH_2OC).CH_2.COOC_2H_5$ / (NHC_6H_5)		
N	11.2	11.8 pCt.

Es lag somit das Säureamid des Anlagerungsproductes vor[5]).

---

[1]) Reissert, diese Berichte XVII, 1456.

[2]) Japp und Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 213.

[3]) Reissert, diese Berichte XVII, 1458.

[4]) Diese Berichte XX, 944.

[5]) Der Anilacetessigäther wird von vielen Autoren als Phenylamidocrotonsäureäther aufgefasst und demgemäss geschrieben:

$$CH_3.C(.NHC_6H_5):CH.COOC_2H_5.$$

Wir erblicken in seinem Verhalten gegen Blausäure, worin er ganz den Schiff'schen Basen gleicht, ein gewichtiges Argument, ihn als Anilbuttersäureäther anzusprechen:

$$CH_3.C(:NC_6H_5).CH_2.COOC_2H_5.$$

Die Verfasser.

Anlagerung von Blausäure an Anilbenzoïn.

Anilbenzoïn vom Schmelzpunkt 99° C., dargestellt nach Voigt [1]), wurde mit absoluter Blausäure im geschlossenen Rohr einen Tag lang auf 40—60° erhitzt. Der Inhalt des Rohres hatte sich vollkommen verflüssigt und hinterliess nach dem Verdunsten der Blausäure ein syrupdickes, gelbes Product, von welchem ein Theil sofort mit concentrirter Schwefelsäure verseift wurde. Nach einem Tage wurde die smaragdgrüne Lösung mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein weisser Körper erhalten wurde, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 166° C. zeigte.

Eine Stickstoffanalyse ergab nachstehendes Resultat:

0.1008 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 8.58 ccm Stickstoff bei 720.5 mm Druck und 21.5° C. Temperatur.

	Ber. für $C_{21}H_{20}O_2N_2$	Gefunden
N	8.43	8.91 pCt.

Es lag somit das Säureamid des (Anilbenzoïn) Anlagerungsproductes vor.

Benzaldoxim, Anil- und Toluylbrenztraubensäure, sowie die drei isomeren Benzildioxime wurden ebenfalls mit grösster Sorgfalt der Behandlung mit Blausäure unterworfen; es konnte jedoch bei keiner dieser Verbindungen ein Anlagerungsproduct gewonnen werden. Die Anlagerungsversuche wurden in jeder Weise ausgeführt, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur. Die Verbindungen blieben theilweise unverändert, theilweise traten Zersetzungen urd Rückbildungen ein.

Aethylmethylketoxim nach den Angaben von Janny [2]) dargestellt, wurde mit absoluter Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht und ca. 24 Stunden stehen gelassen. Eine Temperaturerhöhung konnte nicht wahrgenommen werden. Nach dem Verdunsten der Blausäure hinterblieb ein dickliches gelbgefärbtes Oel, das beim Erhitzen intensive Blausäuredämpfe ausstiess. Es konnte bis jetzt nicht in festem Zustand erhalten werden. Ein Verseifungsversuch ergab eine kleine Menge eines krystallisirten Körpers vom Schmelzpunkt ca. 57°. Die genauere Untersuchung des Nitrils sowie seiner Zersetzungsproducte ist noch im Gang.

G. Rohde: Anlagerung von Blausäure an das Oxim des Acetaldehyds.

Das Oxim des Acetaldehyds wurde nach der von Petraczek [3]) angegebenen Methode dargestellt. Zur Anwendung kam die Fraction

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 34, 2.
[2]) Diese Berichte 15, 2779.
[3]) Petraczek, diese Berichte XV, 2784.

110—113° (unc.). Bringt man dieselbe in eine Kältemischung, so erstarrt sie zu einer eisähnlichen, aus strahligen Blättern sich zusammensetzenden Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur grösstentheils wieder schmilzt. Der Schmelzpunkt einer isolirten Probe der festen Substanz wurde nach dem Trocknen auf einem Thonscherben zu 47 bis 48° gefunden. Franchimont[1]), der das Acetaldoxim ganz kürzlich zuerst fest dargestellt hat, giebt 47° an.

Mit überschüssiger, annähernd wasserfreier Blausäure übergossen, löst sich das Aldoxim spielend zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf. Lässt man dieselbe über Nacht stehen und verdunstet dann die Blausäure, so hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches von den Rändern her asbestartig zu krystallisiren beginnt, aber auch bei mehrstündigem Stehen theilweise flüssig blieb und sich ziemlich rasch röthlichbraun färbte. Saugt man die öligen Antheile ab, bevor eine Färbung der Masse eingetreten ist und trocknet dann auf einem Thonteller, so erhält man ein weisses Product vom Schmelzpunkt 95—96°. Durch Lösen in viel Aether und Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther kann dasselbe umkrystallisirt werden. Es schmilzt dann bei 97°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.0555 g Substanz 16.7 ccm Stickstoff von 20°. Barom. 722 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_3N_2H_6O$
N	32.53	32.55 pCt.

Der erhaltene Körper ist also das gesuchte Nitril. Die Ausbeute an demselben war vorläufig nur gering.

Das Nitril ist in Alkohol, Aceton und Wasser leicht löslich, schwierig dagegen in Aether und Benzol und fast ganz unlöslich in Petroläther. Die weitere Untersuchung, speciell die Verseifung, ist im Gang.

Gustav Münch: Anlagerung von Blausäure an Acetoxim.

Das Acetoxim wurde nach den Angaben von V. Meyer[2]) vom richtigen Schmelzpunkt 59° dargestellt.

Die Anlagerung der Blausäure geschah in folgender Weise:

35 g Acetoxim wurden mit 20 g concentrirter Blausäure versetzt und 6 Tage stehen lassen.

Nach dem Verdunsten der Blausäure blieben gegen 30 g feste Substanz.

Eine Probe derselben lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Aether gut ausgebildete monokline Tafeln neben Prismen und eisblumenähnlichen, strahligen Gebilden, die beim Erhitzen Blausäure entwickelten, während das Acetoxim keine Blausäure entwickelt und

---

[1]) Franchimont, Chemiker-Zeitung 1892 (Ref.).

[2]) Diese Berichte XV, 1324.

in Prismen krystallisirt. Die Substanz schmolz indess sehr ungleichmässig von 42—43° und war offenbar ein Gemisch zweier Substanzen: Durch Petroleumäther liess sich unverändertes Acetoxim ausziehen, während das gesuchte Nitril unlöslich zurückblieb. Dasselbe liess sich aus Aether leicht umkrystallisiren und krystallisirte daraus in grossen, gut ausgebildeten monoklinen Tafeln in Combination mit dem Pinakoïd. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Auspressen zwischen Filtrirpapier wurde die Substanz gereinigt und schliesslich rein weiss erhalten. Nach dem Trocknen zeigte sie einen Schmelzpunkt von 98.5°.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	48.09	48.00 pCt.
H	8.47	8.00 »

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet
28.40	28.00 pCt.

Es liegt also offenbar das Nitril von der Form $CN.CH_3.C.CH_3.H.NOH$ vor.

Die Versuche mit Acetophenonoxim, dargestellt nach den Angaben von A. Janny [1]) vom richtigen Schmelzpunkt 59° und Benzophenoxim, dargestellt nach den Angaben von A. Janny [2]) vom Schmelzpunkt 139°, Blausäure anzulagern, gaben ein negatives Resultat.

Anlagerung von Blausäure an Phenylhydrazinacetessigester.

Der Phenylhydrazinacetessigester wurde nach den Angaben von E. Fischer [3]) dargestellt und mit überschüssiger Blausäure versetzt. Es trat sofort Erwärmung ein. Nach 24stündigem Stehen wurde die Blausäure verdunsten lassen, es hinterblieb eine braune, zähe Masse, die Neigung zur Krystallisation zeigte. Aus Benzol wurde die Substanz in nadelförmig verzweigten Krystallen erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet
16.83	17.08 pCt.

Es liegt also ein Nitril vor, von der Form:

$$CN.C(CH_3).NH.NHC_6H_5$$
$$CH_2.CO_2H.$$

[1]) Diese Berichte XV, I, 2782.
[2]) Diese Berichte XV, I, 2781.
[3]) Diese Berichte XVI, 661.

297. W. v. Miller: Zur Chinaldinsynthese.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 20. Juni.)

Unter dem gleichen Titel habe ich (diese Berichte XXIV, S. 1720) eine kritische Zusammenstellung der verschiedenen Theorieen »über die Chinaldinsynthese« gebracht und habe dann meinerseits eine Ansicht aufgestellt, welche die mannigfachen und scheinbar widersprechenden Erscheinungen bei dieser Synthese erklären sollte.

Auf Grund meiner Auseinandersetzungen musste man beispielsweise bei der Einwirkung von Butylchloral auf Anilin ein β-Chlorchinaldin erwarten, keineswegs aber ein Lepidinderivat und da wie A. Busch und W. Königs[1]) gezeigt haben, auch wirklich ein Chinaldin entsteht, so dürfte diese Thatsache nicht wie A. Busch[2]) glaubt, zur Aufklärung der Chinaldinsynthese, sondern zur Bestätigung der von mir angenommenen Art und Weise ein Beitrag sein.

Die in der vorigen Abhandlung »über Schiff'sche Basen« mitgetheilten Versuche zwingen indess noch zu einer Erweiterung der früheren Erklärung.

Wenn auch bei Einhaltung der erforderlichen Bedingungen die einfachen Formen des Aethyliden- und Propylidenanilins sich bilden werden, für deren Uebergang in die zugehörigen Chinolinderivate die frühere Erklärung volle Geltung hat, so ist es doch wohl sicher, dass sich unter den Bedingungen der Chinaldinsynthese nach Döbner und v. Miller sowohl als nach Schultz auch die dimolecularen secundären Basen:

$$C_6H_5N:CH.CH_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5N:CH.CH.CH_3$$
$$C_6H_5.NH.CH.CH_3 \qquad\qquad C_6H_5.NH.CH.CH_2.CH_3$$

bilden können.

Hr. Eibner hat dieses experimentell nachgewiesen. Ein kalt gehaltenes Gemisch von salzsaurem Anilin, überschüssiger Salzsäure, und Aldehyd wurde nach kurzem Stehen alkalisch gemacht und aus dem ausgefallenen Oel durch Lösen in Aether und nachher in Alkohol ein bei 126° schmelzender krystallinischer Körper von der Zusammensetzung des Aethylidenanilins (gef. C 80.45, H 7.84, N 11.85, ber. C 80.67, H 7.56, N 11.76) gefunden.

Dieselbe Base konnte auch isolirt werden, wenn man ähnlich dem Schultz'schen Verfahren zu salzsaurem Anilin in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, unter Vermeidung von Erwärmung Al-

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3962.

[2]) Inaug.-Dissertation pag. 15.

dehyd gab und dann sofort alkalisch machte. Aus dieser Lösung konnte man die Basis wie oben ausziehen.

Hr. Eckstein hat nun für das Aethylidenanilin, Hr. Sender für das Propylidenanilin nachgewiesen, dass diese Basen beim Erhitzen mit Salzsäure in Chinaldin resp. α-Aethyl-β-methylchinolin übergehen, wohl in folgenden Phasen:

I. $C_6H_5N:CH.CH_2$
$HC.CH_3$
C_6H_5NH

II. $C_6H_5N(H).CH{-}CH_2$
$CH.CH_3$
$C_6H_4{-}NH$

III. $C_6H_5NH_2 + CH{\cdots}CH$
$C_6H_4.NH.CH.CH_3$

IV. $CH{=}CH$
$C_6H_4.N:C.CH_3 + 2H$
Chinaldin.

Diese neue Art der Chinaldinsynthese gilt indess nur für die Anilide des Acet- und Propylaldehyds, aus anderen Aldehyden liessen sich solche secundäre Basen nicht darstellen.

Dass indess diese Reactionen bei der Chinaldinsynthese nicht die Hauptreactionen bilden, darauf deuten die schlechten Ausbeuten an Chinolinbasen aus diesen Körpern hin.

Hr. Eckstein hat aus reiner dimolecularer Aethylidenbase nur 22 pCt. der theoretischen Ausbeute an Chinaldin erhalten können.

Bezüglich der Schultz'schen Chinaldinsynthese sei Folgendes erwähnt: Wenn Hr. Eibner das Gemisch nach Schultz, welches bei rascher Alkalisirung die Aethylidenbase ausziehen liess, längere Zeit, wenigstens über 24 Stunden stehen liess, so bräunte sich die Lösung stark und die Aethylidenbase konnte nicht mehr gefunden werden, dagegen war ein Product entstanden, das wie Schultz beschrieben hat, mit Salzsäure nicht, wohl aber mit Chlorzink Chinaldin gab. Andererseits gab dimolecularer Aethylidenanilin beim Stehen mit Acetaldehyd auch eine amorphe Base, die, wie die Schultz'sche Base, mit Salzsäure absolut kein Chinaldin, beim Schmelzen mit Chlorzink aber fast die gleichen Ausbeuten wie die Schultz'sche Basis giebt. Eine Analyse entscheidet natürlich bei so hochmolecularen, noch dazu amorphen Verbindungen, wie auch Schultz gezeigt hat, nichts. Bei dem Interesse aber, das der Schultz'schen Basis in der Literatur entgegengebracht wurde und bei der Wichtigkeit, die ihr als Ausgangsproduct zur technischen Chinaldindarstellung zukommt, möge eine vergleichende Zusammenstellung der einerseits aus Aethylidenanilin und Aldehyd erhaltenen und der Schultz'schen Basis andererseits erlaubt sein:

Schultz'sche Base	Base, aus secundärem Aethylidenanilin und Aldehyd.
Ockergelbes, amorphes Pulver, beim Reiben elektrisch werdend. Schmelzpunkt 170 — 175°.	Gelbes, amorphes Pulver, beim Reiben elektrisch werdend. Schmelzpunkt 168 — 172°.
Löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol; fällbar mit Petroläther; schwer löslich in Aether.	Löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol; fällbar mit Petroläther; schwer löslich in Aether.
Liefert ein anfangs grünes, später orangegelbes Bromproduct.	Liefert ein anfangs grünes, später orangegelbes Bromproduct.
Löst sich in Salzsäure ohne Rückstand.	Ebenso.
Giebt mit conc. HCl 8 Stunden im Wasserbade erhitzt, keine Spur von Chinaldin.	Giebt unter gleichen Bedingungen keine Spur von Chinaldin.

10 g Base und 20 g $ZnCl_2$	10 g Base und 20 g $ZnCl_2$
liefern bei der Schmelze: Chinaldin in Form des Pikrinsalzes.	
2.7 g reines Pikrat	2.2 g reines Pikrat.

Beide Basen sind tertiär; sie geben weder Benzoyl- noch Acetyl- oder Nitrosoderivate.

Es scheint demnach, dass die dimoleculare Aethylidenbase das Durchgangsproduct zur Schultz'schen Base ist.

298. Marco T. Lecco: Zur Glycerinbestimmung im süssen Weine.

(Eingegangen am 14. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei Anwendung grösserer Mengen Kalk lässt sich die Glycerinbestimmung auch im süssen Weine nach der von mir beschriebenen Methode [1]) leichter und genauer als nach dem üblichen Verfahren ausführen.

Zu den Versuchen der Glycerinbestimmung wurde ein Cyprischer Cowanderie-Wein angewandt, welcher folgende Zusammensetzung zeigte:

[1]) Chem. Ztg. 14. 504. Diese Berichte XXV 389 c.

Alkohol . . .	17.3	Vol.-Proc. oder 14 Gew.-Proc.
Extract . . .	13.2	pCt.
Zucker . . .	0.4	»
Säure (Weinsäure)	0.686	»
Glycerin . . .	1.4	»
Asche	0.41	»
Phosphorsäure .	0.043	»

Spec.-Gew. bei 15° C . . . . . 1.040 pCt.
» » des desalkohol. Weines 1.061 »

Für die Glycerinbestimmung wurden von diesem Weine 10 ccm angewandt, und bei Zusatz von 0.1 g trocknen pulverigen Kalkhydrat (wie bei nicht süssen Weinen) erhielt ich 0.261 g »Glycerin«, welches sich aber stark zuckerhaltig zeigte, ebenso bei Zusatz von 0.3 g Kalkhydrat war das erhaltene Glycerin (0.222 g) stark zuckerhaltig, erst bei Anwendung von 1 g Kalkhydrat auf 10 ccm Wein wurde vollkommen zuckerfreies Glycerin erhalten und die Menge desselben betrug 0.14 g oder 1.4 pCt.

Die Glycerinbestimmung im süssen Weine wird also auf folgende Weise ausgeführt. »Es werden 10 ccm Wein mit 1 g trockenen pulverigen Kalkhydrats gut vermischt, 10 g Quarzsand hinzugesetzt und auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft. Der eingedampfte Rückstand wird mit heissem absoluten (ebensogut mit 96procentigem) Alkohol 4—5 Mal extrahirt und der Alkoholauszug in einen kleinen 100 ccm fassenden Kolben filtrirt. Man erhält auf die Weise etwa 40—50 ccm Filtrat. Dieses wird auf dem Wasserbade eingedampft und der syrupdicke Rückstand in demselben Kolben in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst, 7.5 ccm (besser 10 ccm) Aether zugesetzt, der Kolben gut verkorkt, einige Stunden, bis sich die Lösung klärt, stehen gelassen, die klare äther-alkoholische Lösung abgegossen, nöthigenfalls abfiltrirt, eingedampft, eine Stunde im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen«.

Nach dieser Methode lässt sich also die Glycerinbestimmung im süssen Weine auf dieselbe Weise wie in gewöhnlichen nicht süssen Weinen ausführen, nur hat man bei süssen Weinen je nach der Menge des Zuckers grössere Mengen, überschüssigen Kalkhydrats anzuwenden.

Das aus süssen Weinen erhaltene Glycerin ist stets auf Zucker zu prüfen.

Belgrad im Mai 1892. Kgl. serb. Staatslaboratorium.

299. P. Friedländer und St. Szymanski: Ueber die Nitrirung von β-Naphtylamin.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Nitrirung aromatischer Basen liefert bekanntlich sehr verschiedene Resultate hinsichtlich der Bildung isomerer Nitroproducte je nach den Bedingungen, unter denen man die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben vor sich gehen lässt. Während aus den Acetylverbindungen vorwiegend Para- (und Ortho-) Derivate erhalten werden, tritt die Nitrogruppe beim Nitriren der freien Basen in viel überschüssiger Schwefelsäure wesentlich in die Metastellung zur Amidogruppe [1]). Dasselbe Resultat soll nach einem (erloschenen) Patent von J. Levinstein [2]) erhalten werden, wenn man die trockenen Nitrate von Anilin, Toluidin und Naphtylamin bei niedriger Temperatur in concentrirte Schwefelsäure einträgt. Wir fanden indess, dass bei Anwendung von Anilin sich durchaus nicht »fast ausschliesslich« *m*-Nitranilin bildet, sondern daneben beträchtliche Mengen der Paraverbindung entstehen. α-Naphtylamin lieferte nur sehr wenig Nitroverbindung neben grossen Mengen Harz; dagegen theilte uns Dr. R. Hirsch in Huddersfield mit, dass bei Verarbeitung von β-Naphtylamin nach dieser Methode bessere Resultate erhalten werden (vergl. dessen D. R.-P. 57491), und wir haben deshalb im Einverständniss mit demselben den Verlauf der Nitrirung näher untersucht.

Von den bisher bekannten vier Nitronaphtylaminen wurden die Ortho- und Paraverbindung des α-Naphtylamins (2, 1- und 4, 1-Nitronaphtylamin) durch Nitriren von Acet-α-naphtalid [3]) erhalten. Acet-β-naphtalid liefert unter denselben Bedingungen wesentlich 1, 2-Nitronaphtylamin [4]), während das vierte 1, 5-Nitronaphtylamin durch partielle Reduction des 1, 5-Dinitronaphtalins dargestellt wurde [5]). Wir haben nun gefunden, dass beim Eintragen von β-Naphtylaminnitrat in concentrirte Schwefelsäure sich wesentlich zwei neue Nitronaphtylamine bilden, deren Constitution sich durch Ueberführung in die entsprechenden Dichlornaphtaline leicht festellen liess. Auch hier tritt die Nitrogruppe nicht nach den Angaben von Levinstein in die

---

[1]) Mears, diese Berichte IX, 744; Hübner und Frerichs, ebenda X, 1716; Noelting und Collin, ebenda XVII, 261.

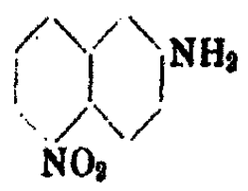
[2]) D. R.-P. 30889.

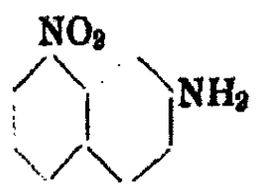
[3]) C. Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 228; Lellmann und Remy, diese Berichte XIX, 236.

[4]) C. Liebermann und P. Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 211, 64; Wittkampf, diese Berichte XVII, 393; Meldola, Soc. 47, 520.

[5]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 169, 87.

Metastellung zur Amidogruppe; die beiden Nitronaphtylamine sind vielmehr als 2, 5- und 2, 8-Derivate aufzufassen:





Nitrirung des β-Naphtylamins.

Aus Wasser krystallisirtes β-Naphtylaminnitrat wurde bei ca. 100° sorgfältig getrocknet (bei höherer Temperatur tritt leicht Verbrennung ein), durch Verreiben und Sieben in ein möglichst feines Pulver verwandelt und allmählich in die 10fache Menge stark abgekühlter concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die Menge der beim Nitriren angewandten Schwefelsäure (10 Th.) lässt sich ohne Nachtheil für die Ausbeute auf fast die Hälfte vermindern, wenn man die durch den Nitrirungsprocess verursachte Verdünnung durch Zusatz entsprechender Mengen rauchender Schwefelsäure von Zeit zu Zeit compensirt. Man sorgt durch gutes Rühren für eine möglichst schnelle und gleichmässige Vertheilung und hält durch eine Kältemischung die Temperatur der Schwefelsäure möglichst niedrig, jedenfalls unter + 5°. Nachdem sich alles Nitrat zu einer braungelben Flüssigkeit gelöst hat, wird dieselbe in die 6—8fache Menge Wasser gegossen und die heisse Lösung durch Filtration oder Abschöpfen von etwas schwarzem Harz befreit. Die Menge desselben ist um so grösser, je höher die Temperatur während des Nitrirens stieg. So wurden beispielsweise bei einer Operation, die zwischen — 22° und — 12° ausgeführt wurde, nur 10 pCt. Harz erhalten (in Bezug auf das angewandte Nitrat), zwischen — 11° und + 2° schon 18 pCt., zwischen — 5° und + 6° 26 pCt., zwischen — 7° und + 10° 31 pCt. und beim Nitriren zwischen 0 und 11° 42 pCt. Dementsprechend ist die Ausbeute an Nitroproducten, welche sich als Sulfate beim Erkalten der verdünnten Nitrirungsflüssigkeit zum grössten Theil als bräunlich gelbe krystallinische Masse abscheiden. Aus der sauren Mutterlauge lassen sich durch Neutralisiren noch geringere Mengen unreiner Producte gewinnen.

Aus dem so erhaltenen Sulfatgemenge werden die Nitrobasen durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Schmelzen auf dem Wasserbade und Erstarrenlassen von Wasser befreit. Die Menge derselben beträgt durchschnittlich 60 pCt. der Theorie. Die Trennung dieses dunkelrothbraunen, unter 100° schmelzenden Basengemenges erfolgt zunächst durch fractionirte Krystallisation aus Benzol oder Alkohol. Es gelingt so leicht ein schwerer lösliches Product in grösserer Menge zu isoliren, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus den genannten Lösungsmitteln den constanten Schmelzpunkt 143.5° besitzt und sich als 2, 5-Nitro-β-naphtylamin erwies (s. u.). Schwieriger

gestaltet sich die Isolirung einer in geringerer Menge auftretenden, leichter löslichen Verbindung. Durch systematisches, oft wiederholtes Umkrystallisiren der in den Mutterlaugen enthaltenen Producte vom Schmelzpunkt 80—90° lassen sich allerdings Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 103.5° erhalten, jedoch nur in geringer Menge; auch ein Umkrystallisiren der gelblich weissen, einheitlich aussehenden salzsauren Salze aus Wasser führte nicht zum Ziel. Es empfiehlt sich vielmehr, das gesammte Basengemenge mittels Essigsäureanhydrid in Acetylverbindungen überzuführen und letztere unter Zusatz von etwas Thierkohle so oft (4—5mal) aus viel Alkohol umzukrystallisiren, bis sich unter dem Mikroskop einheitlich erscheinende Nadeln vom Schmelzpunkt 195.5° ausscheiden. Dieselben werden durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) verseift und aus den beim Erkalten sich ausscheidenden Nadeln des Sulfats das 2,8-Nitronaphtylamin durch Ammoniak abgeschieden, welches nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist.

Neben diesen beiden Producten sind in den alkoholischen Mutterlaugen noch Acetylverbindungen von niedrigerem Schmelzpunkt vorhanden, die vorläufig noch nicht näher untersucht sind.

2,5-Nitro-β-naphtylamin.

In vorstehender Weise gereinigt, stellt die Verbindung schön rothe, glänzende Nadeln dar, welche bei 143.5° schmelzen, leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Eisessig, schwierig in heissem Wasser und fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn sind. Die Lösung in Benzol ist hellgelb gefärbt, während die alkoholische eine dunkelrothe Farbe besitzt. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_6NO_2NH_2$		Gefunden
N	14.89	14.90 pCt.

Das salzsaure Salz der Base ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in fast farblosen Nadeln, das schwer lösliche Sulfat scheidet sich bei langsamer Krystallisation in gelblich-weissen Blättchen aus. Beide Salze dissociiren theilweise beim Erwärmen mit viel Wasser oder Alkohol. Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylverbindung ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in dicken gelbbraunen Rhomben, aus Benzol in sternförmig gruppirten gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 185.5°.

Ber. für $C_{10}H_6NO_2NHCOCH_3$		Gefunden
C	62.60	62.96 pCt.
H	4.34	4.59 »

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid wurde ein in Nadeln vom Schmelzpunkt 181.5° krystallisirendes Nitro-β-benzoylnaphtalid erhalten.

2, 5-Nitro-β-naphtol.

Nitro-β-Naphtylamin lässt sich bei Gegenwart überschüssiger Säure durch Natriumnitrit in normaler Weise in eine leicht lösliche Diazoverbindung überführen, die sich mit Naphtolsulfosäuren zu rothbraunen bis braunvioletten Azofarbstoffen vereinigt. Zur Darstellung von Nitronaphtol wurde die mit Schwefelsäure angesäuerte stark verdünnte Lösung der Diazoverbindung nach Zusatz von etwas Harnstoff bis zur Beendigung der lebhaften Stickstoffentwicklung gekocht. Die heisse Flüssigkeit wird durch Filtration durch ein nasses Filter von etwas Harz befreit und scheidet dann beim Erkalten den grössten Theil des gebildeten Nitronaphtols in Form voluminöser, hellgelber, verfilzter Nädelchen ab.

Durch Extraction der Mutterlauge mit Aether lassen sich noch verhältnissmässig unbedeutende Mengen gewinnen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bildet die Verbindung hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 147°, die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in verdünnten Alkalien lösen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_6NO_2OH$		Gefunden
N	7.41	7.72 pCt.

Die Salze des Nitronaphtols sind in Wasser mit hellgelbrother Farbe leicht löslich; das Kaliumsalz fällt auf Zusatz von etwas überschüssiger Kalilauge vollständig in flimmernden, rothen Blättchen aus. Durch halbstündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Kalisalzes mit Jodäthyl entsteht Nitro-β-naphtoläthyläther, der durch Behandeln mit Alkalien von unangegriffenem Naphtol befreit, aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° krystallisirt und bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferte:

Ber. für $C_{10}H_6NO_2OC_2H_5$		Gefunden
C	66.35	66.27 pCt.
H	5.07	5.11 »

2, 5-Amido-β-naphtol.

Die Reindarstellung der freien Verbindung misslang in Folge ihrer leichten Oxydationsfähigkeit an der Luft. Durch vorsichtige Reduction des Nitronaphtols mit überschüssigem Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure lässt sich das Zinndoppelsalz des Amidokörpers in Form weisser Nädelchen erhalten, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure fast völlig in das salzsaure Salz umgewandelt werden können, das in überschüssiger Salzsäure in der Kälte schwer löslich ist. Durch Zersetzen desselben mit Natriumbicarbonat und Extraction der filtrirten wässrigen Lösung lässt sich das Amidonaphtol daraus als weisse krystallinische Masse isoliren, die in den ge-

bräuchlichen Lösungsmitteln, in Alkalien und Säuren leicht löslich ist und sich in trockenem Zustande, schneller in Lösung, unter Dunkelfärbung an der Luft oxydirt. Die wässrige und alkoholische Lösung fluoresciren schön violetblau.

2, 5-Naphtylendiamin.

Nitro-β-naphtylamin wird von verschiedenen Reductionsmitteln leicht und glatt in das entsprechende Diamidonaphtalin übergeführt; wir verfuhren in folgender Weise:

Die Verbindung wird allmählich in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von Eisenfeilspähnen mit wenig Essigsäure eingetragen und unter Erwärmen durchgeführt, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Der entstandene Brei von Eisenoxydhydrat etc. wird hierauf mit viel Wasser ausgekocht und die Lösung der Base in verdünnte Schwefelsäure filtrirt. Hierbei scheidet sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Sulfat in schwach bräunlichen Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle rein weiss erhalten werden.

Das freie Naphtylendiamin, durch Natronlauge hieraus abgeschieden, wird durch Umkrystallisiren aus Benzol, dann aus Wasser gereinigt. Es löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwierig in kaltem Wasser und Aether und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kurzen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 77.5°, die sich an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande leicht dunkel färben. Seine wässrige Lösung fluorescirt stark blau und wird durch Eisenchlorid oder Chlorkalk dunkel violetbraun gefärbt. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2$		Gefunden
C	75.94	75.54 pCt.
H	6.33	6.40 »

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in überschüssiger Salzsäure. Die stark saure Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Das Sulfat bildet schwer lösliche weisse Nadeln, die sich an der Luft oberflächlich violet färben. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_6(NH_2)_2H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden
SO_4H_2	38.28	38.66 pCt.

Beim Erwärmen des Sulfats auf dem Wasserbade mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine (oder mehrere) schwer lösliche Sulfosäure.

Die Diacetylverbindung bildet farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. ca. 257°.

Ueber das 2, 5-Naphtylendiamin liegt bereits eine sehr unvollständige Beschreibung in der Patentliteratur vor. Durch Schmelzen der

1, 6- = 2, 5-Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron erhielten Ewer und Pick ein 2, 5-Dioxynaphtalin vom Schmp. 135.5° (D. R.-P. 45229), welches durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck auf höhere Temperatur in das entsprechende Naphtylendiamin übergehen soll (D. R. P. 45788 erloschen). Letzteres wird indessen als ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes Oel beschrieben und dürfte nach dieser Methode nicht in reinem Zustande erhalten worden sein. Auch die Angabe, dass die von diesem Naphtylendiamin sich ableitenden Disazofarbstoffe von ungebeizter Baumwolle fixirt werden wie die Azoderivate des 1.5-Naphtylendiamins haben wir nicht bestätigt gefunden. Die Verbindung lässt sich in stark saurer Lösung durch Zusatz der berechneten Menge Nitrit (2 Mol.) in eine leicht lösliche Tetrazoverbindung überführen, die sich mit Naphtolsulfosäuren in normaler Weise zu braunvioletten Disazofarbstoffen vereinigt. Letztere färben indessen ungebeizte Baumwolle kaum an.

2, 5-Dichlornaphtalin.

Zur Ueberführung des Diamidonaphtalins in das entsprechende Dichlorderivat bedienten wir uns der Methode von Gattermann, diese Berichte XXIII, 1218. Die stark salzsaure Lösung der Tetrazoverbindung wurde in der Kälte mit Kupferpulver versetzt und nach beendigter Stickstoffentwicklung mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Dichlornaphtalin krystallisirte aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 48° und besass alle Eigenschaften der von Erdmann und Kirchhoff, Ann. Chem. Pharm. 247, 379, beschriebenen Verbindung.

Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$		Gefunden
Cl	36.04	35.94 pCt.

2, 8-Nitro-β-naphtylamin.

Die neben 2.5-Nitronaphtylamin in geringerer Menge entstehende isomere Verbindung bildet nach völliger Reinigung durch fractionirte Krystallisation oder mit Hülfe ihrer Acetylverbindung schön rothe glänzende Nadeln vom Schmp. 103.5°, die sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in heissem Wasser (in welchem die Substanz schmilzt), fast gar nicht in Ligroïn lösen.

Das schwefelsaure und salzsaure Salz der Base sind etwas schwerer löslich, als die der entsprechenden 2.5-Verbindung und werden ebenfalls durch Wasser und Alkohol partiell dissociirt. Die Acetylverbindung krystallisirt in langen gelben Nadeln, die bei 195.5° schmelzen und sich schwer in Benzol und Alkohol, leichter in Eisessig lösen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_6NO_2NHCOCH_3$		Gefunden
N	12.17	12.49 pCt.

Die Benzoylverbindung krystallisirt aus Alkohol in grünlich gelben Nadeln vom Schmp. 162°.

2,8-Nitro-β-naphtol.

Die Verbindung wurde aus der Diazoverbindung des Nitronaphtylamins in derselben Weise dargestellt wie die isomere, doch ist hier die Ausbeute unter denselben Verhältnissen eine bedeutend bessere. Aus 10 g Nitronaphtylamin wurden 8 g Nitronaphtol erhalten. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen tiefgelben Nadeln, die bei 142° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich sind. Die Lösungen in Alkalien und alkalischen Erden sind tief dunkelroth gefärbt. Der Farbenunterschied zwischen den entsprechenden Lösungen des 2.5-Nitronaphtols ist fast ebenso prägnant wie bei *o*- und *p*-Nitrophenol. Das Kaliumsalz des 2.8-Nitronaphtols fällt erst auf Zusatz von viel überschüssiger Kalilauge in rothvioletten Nadeln aus.

2,8-Amido-β-naphtol

wurde in derselben Weise isolirt wie die 2,5-Verbindung. Es löst sich leicht in Alkalien und Säuren, sowie in Wasser, Alkohol und Aether. Aus letzterem krystallisirt es in weissen kleinen Nädelchen, die sich an der Luft dunkel färben, bei 180° schwärzen und bei 212 bis 218° ohne zu schmelzen völlig zersetzt werden.

2,8-Naphtylendiamin.

Die Reduction des Nitronaphtylamins erfordert einige Vorsicht, um direct ein gut krystallisirendes Product zu erhalten, was nothwendig ist, da eine Reinigung des leicht zersetzlichen Diamins nachträglich *nicht mehr gut gelingt*. Behufs feiner Vertheilung trugen wir eine alkoholische Lösung des 2,8-Nitronaphtylamins in einen grossen Ueberschuss einer Mischung von Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure sehr allmählich ein, verjagten nach beendeter Reduction den Alkohol und versetzten mit concentrirter Salzsäure.

Die ausgeschiedene gelblich weisse Krystallmasse wird in wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Salzsäure versetzt und aus der wässrigen Lösung des abgeschiedenen und abgesaugten salzsauren Salzes die Base in der Wärme durch Soda abgeschieden [1]). Beim Erkalten

---

[1]) Es ist zu bemerken, dass sich häufig bei Reductionen mit Zinn und Salzsäure das lästige Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff vermeiden lässt, wenn man das abgeschiedene Zinndoppelsalz scharf absaugt, in möglichst wenig Wasser löst und warm mit concentrirter Salzsäure ausfällt. Bei 2—3maliger Wiederholung dieser Operation geht das Zinn ins saure Filtrat und zwar nach meinen Erfahrungen leichter aus Zinnchlorür- als aus Zinnchloriddoppelsalzen. Das Verfahren empfiehlt sich namentlich bei Substanzen, welche sich beim Eindampfen ihrer Lösungen leicht zersetzen, wie Amidophenolen etc. und ist natürlich ohne grosse Verluste nur ausführbar bei Verbindungen, deren salzsaure Salze in Salzsäure schwer löslich sind. Es ist dies aber bei sehr vielen aromatischen Basen der Fall. Friedlaender.

der filtrirten alkalischen Lösung krystallisirt dieselbe grossentheils in schwach bräunlichen Nadeln aus.

2,8-Naphtylendiamin löst sich leicht in Essigsäure, Alkohol und Benzol, schwieriger in Wasser, sehr schwer in Aether und Ligroïn. Es krystallisirt aus Benzol in weissen Blättchen, aus Wasser in federförmig gruppirten Nadeln, die leicht 1 cm Länge erreichen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 117.5°. An der Luft färben sich die Krystalle oberflächlich dunkel, die wässrige Lösung fluorescirt kaum merklich und wird durch Eisenchlorid schön violet gefärbt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2$		Gefunden
C	75.94	75.73 pCt.
H	6.33	6.48 »

Das Sulfat und Hydrochlorat sind in Wasser leicht löslich, letzteres schwieriger in concentrirter Salzsäure, doch werden verdünntere Lösungen durch Salzsäure nicht gefällt. Die Diacetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen Rhomboëdern vom Schmp. 213°.

Ber. für $C_{10}H_6(NHCOCH_3)_2$		Gefunden
C	69.42	69.18 pCt.
H	5.78	5.86 »

Gleich der isomeren 2.5-Verbindung lässt sich auch 2,8-Naphtylendiamin in stark saurer Lösung in eine leicht lösliche Tetrazoverbindung umwandeln, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu braunvioleten, Baumwolle nicht anfärbenden Disazofarbstoffen vereinigt und durch Kupferpulver und Salzsäure in

2,8-Dichlornaphtalin

übergeführt werden kann. Die Isolirung des letzteren erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen verfilzten Nädelchen vom Schmp. 61° und dürfte mit dem von Erdmann und Kirchhoff (l. c.) beschriebenen 2,8-Dichlornaphtalin identisch sein.

Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$		Gefunden.
Cl	36.04	36.01 pCt.

300. Wilhelm Wislicenus: Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung der Curtius'schen Stickstoffwasserstoffsäure schlagen alle den Umweg über organische Stickstoffverbindungen ein. Die Synthesen von Curtius [1]) und von Thiele [2]) lassen sich zwar auf die einfache Reaction zwischen Hydrazin und salpetriger Säure zurückführen

$$NH_2.NH_2 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O,$$

indessen ist das Hydrazin selbst bisher nur aus organischen Verbindungen gewonnen worden und kann auch nur in Verbindung mit organischen Resten in Stickstoffwasserstoffsäure übergeführt werden.

Als Vorläufer dieser Reactionen muss die Synthese des Diazobenzolimids aus Phenylhydrazin und salpetriger Säure von E. Fischer [3]) angesehen werden:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + HNO_2 = C_6H_5.N_3 + 2H_2O$$

und es hat, besonders nach den Curtius'schen Entdeckungen, gewiss nicht an Versuchen gefehlt, aus dem lange bekannten Diazobenzolimid Azoimid (Stickstoffwasserstoffsäure) abzuspalten. Erst auf dem Umweg über das Dinitrodiazobenzolimid kamen Noelting [4]) und Grandmougin auch hier zum Ziele.

In den nachfolgenden Zeilen soll eine sehr einfache Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben werden, bei der es möglich ist, die ganze Reaction auf dem Gebiete der anorganischen Chemie verlaufen zu lassen. Sie beruht im Wesentlichen auf der Einwirkung von Ammoniak auf Stickstoffoxydul (Lachgas) im Sinne folgender Gleichung:

$$NH_3 + N_2O = HN_3 + H_2O.$$

Die beiden Gase wirken freilich nicht unmittelbar auf einander ein, selbst nicht, wenn man ihr Gemenge über starke und wasserentziehende Basen, wie Natronkalk, leitet. Sehr leicht erfolgt aber die Einwirkung bei Gegenwart von metallischem Natrium. Es entsteht dabei zunächst das von Gay-Lussac und Thenard [5]) entdeckte

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3023; XXIV, 3345.

[2]) Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte, 1891, II. Theil, S. 82.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 190, 92.

[4]) Diese Berichte XXIV, 2546.

[5]) Recherches physico-chimiques, Paris 1811, pag. 346. (Das Citat ist der Arbeit von Baumert und Laudolt, Ann. Chem. Pharm. 111, 1, entnommen.

Natriumamid, das sich beim Erhitzen mit Stickoxydul in folgender Weise verbindet:

$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O.$$

Das bei der Reaction entstehende Wasser braucht dann natürlich die Hälfte des Natriumamids wieder auf:

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3.$$

Für die theoretische Darstellung des Vorgangs ist daher folgende Gleichung der zutreffendste Ausdruck:

$$2\,NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$$

Dass hier das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure entsteht, ist eine grosse Annehmlichkeit, da dieses eine ziemlich beständige und ungefährliche Substanz ist, die sich erst bei sehr hoher Temperatur und in nicht sehr heftiger Weise zersetzt. In der That traten bei richtiger Leitung der Reaction niemals Explosionen ein und auch bei fehlerhaftem Operiren kamen nur locale Verpuffungen vor, die nicht einmal Glasgefässen gefährlich wurden und die, wie ich vermuthe, ganz andere Ursachen hatten, als die Zersetzung des Stickstoffnatriums. Selbstverständlich soll durch diese Bemerkung durchaus nicht die Nothwendigkeit grosser Vorsicht beim Arbeiten geleugnet werden. Die Wahl der Gefässe bietet einige Schwierigkeit: Glas und selbst Porzellan werden stark angegriffen und Eisen verhindert das genaue Beobachten der Reaction. Ueber diesen Punkt behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Die Ausbeute betrug bisher bei den Versuchen im Kleinen 50 pCt. der Theorie, so dass z. B. aus 1 g Natrium 1.5 g Stickstoffsilber erhalten werden konnten.

In gleicher Weise wie Natriumamid reagirten auch Kaliumamid und Zinkamid:

$$Zn(NH_2)_2 + 2N_2O = Zn(N_3)_2 + 2H_2O.$$

Die Reaction ist also den Metallamiden im Allgemeinen eigenthümlich.

Experimentelles.

Metallisches Natrium wird in Portionen von etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ g in grosse Porcellanschiffchen vertheilt und diese in einem Glasrohr, aus dem die Luft durch einen Strom von getrocknetem Ammoniakgas verdrängt ist, durch die Flammen eines Verbrennungsofen mässig erhitzt. Das Natrium schmilzt und verwandelt sich im Ammoniakstrom allmählich in Natriumamid. Man kann dabei sehr schön die charakterischen Erscheinungen beobachten, die von Geuther und Beilstein[1]) beschrieben werden. Ist das metallische Natrium verschwun-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 108, 88.

den, so ersetzt man den Ammoniakstrom durch einen Strom von getrocknetem Stickoxydul. Die nun einzuhaltende Temperatur ist etwas niedriger als diejenige, die zur Bildung des Natriumamids am günstigsten ist. Sie liegt zwischen 150 und 250°; bei letzterer Temperatur erfolgt die Einwirkung am schnellsten. Ich lege das Glasrohr dabei in ein angeheiztes Luftbad (Kanonenofen). Die Bildung des Stickstoffnatriums vollzieht sich langsam unter schwachem Aufblähen der Reactionsmasse, es entwickelt sich Ammoniak, das Product hat schliesslich das Aussehen einer etwas blasig erstarrten Schmelze. Wenn unter den ausströmenden Gasen kein Ammoniak mehr wahrgenommen werden kann, ist die Reaction beendigt.

Auch beim Ueberleiten eines Gemenges von Ammoniak und Stickoxydul über geschmolzenes Natrium erhält man beträchtliche Mengen von Stickstoffnatrium, die Ausbeute ist aber weniger günstig und es sind beim Zusammentreffen von Stickoxydul mit Natrium Entzündungen nicht ausgeschlossen. Da hierbei auch Wasserstoff unter den Gasen ist, kommen sogar kleine Explosionen vor.

Die Bildung von Stickstoffzink aus Zinkamid [1]) und Stickoxydul erfolgt bei derselben Temperatur, die Ausbeuten sind aber schlecht. Das Verfahren ist also nicht zu empfehlen, ganz abgesehen davon, dass Zinkamid kein wohlfeiles Ausgangsmaterial ist.

Die experimentelle Festlegung des Resultates bestand von nun an naturgemäss in einer genauen Befolgung der von Curtius gegebenen Vorschriften zur Isolirung der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze. Die Reactionsproducte wurden in Wasser gelöst, die Lösung von einem flockigen Rücksand abfiltrirt und unter Zufliessenlassen von verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat besass den Geruch und die Reactionen einer reinen wässrigen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure; es gab Niederschläge mit den Nitraten von Silber, Quecksilberoxydul und Blei, löste Goldstaub mit röthlicher Farbe u. s. w. Die Eigenschaften der dargestellten Salze entsprachen völlig der Curtius'schen Beschreibung, vor allem zeigten sie die erstaunlich heftige Explosion mit den charakteristischen Lichterscheinungen.

Ich brauche wohl kaum anzuführen, dass wir — mein Assistent, Herr Dr. Rudolf Stahel und ich — uns gewissenhaft der Vorsichtsmaassregeln bedienten, die der Pionier auf diesem gefährlichen Gebiete, Herr Prof. Curtius, anempfiehlt.

Vom Stickstoffsilber wurde auf nassem Wege eine Silberbestimmung ausgeführt, während wir nach den von Curtius veröffentlichten Erfahrungen auf eine Stickstoffbestimmung verzichteten.

---

[1]) Frankland, Philosophical Magazin [4] 15, 159 (1859).

0.2341 g gaben 0.2231 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für AgN_3
Silber	71.7	71.8 pCt.

Das Natriumsalz gab einen etwas zu niedrigen Stickstoffgehalt, sei es, dass das Präparat nicht ganz rein war, sei es, dass wir derselben Schwierigkeit begegneten, die Curtius bei dieser Bestimmung erwähnt. Statt 64.6 pCt. wurden nur 62.5 pCt. gefunden; doch beweist dieser enorme Stickstoffgehalt schon genug.

Die hier beschriebene Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure fordert zu einer Reihe weiterer Versuche auf, die ich theilweise bereits in Angriff genommen habe. Die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome des Natriumamids ist nicht neu, doch wenig benutzt. Ich erinnere nur an die von Wöhler und Kolb, Geuther und Beilstein [1]) studirte Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamid, bei der Cyantrium gebildet wird. Ich beabsichtige andere Oxyde, insbesondere Stickstoffsauerstoffverbindungen, auf Natriumamid einwirken zu lassen. Stickoxyd z. B. wirkt sehr leicht ein, doch treten schon bei gelinder Wärme Entzündungen ein. Neu scheint mir die Reactionsfähigkeit des Stickoxyduls zu sein. Ob es gelingen wird, auch in anderen Fällen zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe N:N zu ersetzen, werden weitere Versuche lehren.

---

301. J. W. Brühl: Ueber Camphen und Camphersäure; eine Antwort an Hrn. Wallach.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte hat Hr. Wallach einen 11 Seiten langen Aufsatz über Camphen und Camphersäure geliefert [2]), in welchem etwas Neues nicht enthalten ist. Das Schriftstück bildet vielmehr nur eine Fortsetzung der seit einer Reihe von Jahren gegen mich, wie fast gegen Jedermann, der sich erlaubt hat in der Terpenchemie thätig zu sein, geführten Polemik. Zu diesen beharrlichen Angriffen habe ich bisher geschwiegen und nur gelegentlich meiner Versuche über die Camphene [3]) mit ein paar Worten auf die ein wenig über die Ufer tretenden Wogen der Wallach-schen Polemik hingewiesen. Ich halte jedoch jetzt die Zeit für ge-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 108, 88.
[2]) Diese Berichte XXV, 916.
[3]) Loc. cit. 167.

kommen, um an der Hand der neuesten Abhandlung des Hrn. Wallach ein Mal des näheren darzulegen, wie der genannte Herr den Beruf eines wissenschaftlichen Kritikers auffasst.

Zunächst bezüglich des Bornecamphens macht Hr. Wallach die sehr bezeichnende Aeusserung, dass er zwar die besondere Reinheit des von mir untersuchten Präparates nicht im geringsten bestreiten wolle, aber — bei der Analyse sei doch der Wasserstoffgehalt nur zu 11.70 anstatt 11.76 pCt. gefunden worden. — Für diejenigen Chemiker, welchen ein Manco von 0.06 pCt. Wasserstoff weniger Beschwerden verursacht, wird wohl die von mir nachgewiesene sehr nahe Uebereinstimmung der specifischen Gewichte, der Brechungsindices für vier Lichtstrahlen, der Dispersionsconstanten und endlich auch der Verbrennungswärmen für das aus Terpentinöl dargestellte Terecamphen und für das auf anderem Wege aus Borneol gewonnene Bornecamphen in Bezug auf die Reinheit beider Präparate auch von einigem Werthe sein [1]).

Hr. Wallach hatte früher zur Darstellung von Bornecamphen eine kleine Verbesserung angegeben, indem er Bornylchlorid nicht mit alkoholischem Kali oder dergleichen, sondern mit Anilin erhitzte, das von Lauth und Oppenheimer zu demselben Zwecke bei anderen Terpenchloriden schon vor 25 Jahren angewandt worden ist [2]). In der betreffenden Abhandlung sagt nun Hr. Wallach [3]) von dieser wichtigen Entdeckung: »Man kann beliebige Quantitäten Bornylchlorid in wenigen Minuten in Camphen verwandeln, wenn man das Chlorid mit Anilin zerlegt«. Ich hatte bei Wiederholung dieser Versuche gefunden, dass dies keineswegs so leicht geht wie es nach Wallach's Angaben den Anschein hat, sondern dass bei der Verarbeitung von 130 g Bornylchlorid die Salzsäureabspaltung selbst nach vierstündigem Kochen im Oelbade noch keine vollständige

---

[1]) Die Schmelz- und Erstarrungspunkte sind um etwa 3° höher gefunden worden als frühere Beobachter angaben. Hr. Wallach macht hierzu die Ausstellung, dass der Schmelzpunkt des Camphens durch Verunreinigungen ansteigen könne, wie dies bei seinen, stark durch Bornylchlorid verunreinigten Präparaten der Fall war. Das ist freilich kein Wunder, da der Schmelzpunkt des Bornylchlorids um ca. 100° höher liegt. Hr. Wallach hätte aber beachten sollen, dass ich bei meinen Präparaten gerade für die vollkommene Befreiung von chlor- und auch von sauerstoffhaltigen Beimengungen durch Digestion mit Natrium gesorgt und die Verbindungen in der That absolut chlorfrei erhalten habe. Durch ölige Beimengungen wird der Schmelzpunkt der Camphene herabgedrückt und da meine Präparate auch von diesen vollkommen frei waren, so mag vielleicht hierin die Ursache des ein wenig erhöhten Schmelzpunktes liegen.

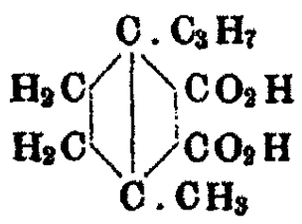
[2]) Bull. soc. chim. [2] 8, 6 (1867).

[3]) Lieb. Ann. 230, 233.

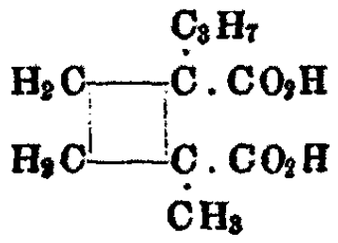
war [1]). Die Richtigkeit meiner Beobachtung behauptet jetzt Herr Wallach durch eine erneute Wiederholung des Versuches widerlegt zu haben. Er nimmt nämlich 20 g Bornylchlorid und findet wie früher beim Erhitzen mit Anilin eine heftige Reaction — was ich gar nicht bestritten habe. Als er dann zur Befreiung von den unzersetzten chlorhaltigen Producten zwei Mal mit Wasserdampf destillirt — wobei diese Producte grösstentheils zurückbleiben — alsdann fractionirt und in drei Portionen auffängt, ergiebt die erste Spuren, die zweite 0.72 pCt. und die dritte 4.13 pCt. Chlor! Bornylchlorid enthält beilaufig 20 pCt. Chlor. Ueber die Ausbeute und das Mengenverhältniss der drei Fractionen, die, man beachte es wohl, schon durch Wasserdampf von dem Hauptantheile unzerlegter Chlorverbindung getrennt worden sind, wird von Hrn. Wallach leider auch dies Mal nichts näheres mitgetheilt.

Das soll die Widerlegung meiner Angabe, dass die Chlorwasserstoffentziehung beim Bornylchlorid auch durch Anilin nicht mit einem Schlage, sondern nur allmählich erfolge, sein. Es ist unnöthig, hier auf die grundlose Unterstellung einzugehen, dass ich mit unreinem Bornylchlorid gearbeitet habe. Denn aus den eigenen Versuchen Wallach's ergiebt sich zur Genüge, dass seine Polemik gegenstandslos ist.

Wir kommen jetzt zur Camphersäure. Hier wird die Discussion von Hrn. Wallach durch folgende freundliche Bemerkung eingeleitet. Weil ich für die Camphersäure neben einander die Formelbilder



und



gebrauchte, wird mir nämlich die Ansicht insinuirt, »dass es etwas verschiedenes sei, ob man im Tetramethylenring die Kohlenstoffatome in die Ecken eines regelmässigen oder eines unregelmässigen Vierecks setzt«. (Seite 920). Das passt recht gut zu den 0.06 pCt. Wasserstoff bei dem Camphen! Aber ich bedarf auch hier solcher Mittel nicht und werde im Folgenden ganz sachlich nachweisen, dass die Einwände Wallach's gegen meine Auffassung von der Structur der Camphersäure ohne Bedeutung sind.

Mein geehrter Gegner sagt, meine Versuche kritisirend: »Es erscheint als selbstverständlich, dass Camphersäureester Brom so wenig addiren kann, wie es die freie Säure thut und dass der für die Molecularrefraction gefundene Werth des Esters ganz dem entspricht, was

[1]) Diese Berichte XXV, 148.

man von einer gesättigten Verbindung von der empirischen Zusammensetzung erwarten sollte«. So viel Behauptungen, so viel Irrungen. Hätte Hr. Wallach meine und die von ihm so hoch geschätzten Arbeiten Wreden's etwas aufmerksamer gelesen, so hätte er gefunden, dass im Gegentheil sowohl die Camphersäure als auch ihr Anhydrid nach Wreden's [1]) Angaben Brom addiren und dass ich, eben um festzustellen, ob hier moleculare Additionsproducte oder atomistische Verbindungen vorliegen, die Einwirkung von Brom auf den Ester der Camphersäure untersuchte. Er hätte dann ferner ersehen, dass die von mir bestimmte Molecularrefraction der beiden Camphersäureester gleichfalls durchaus kein selbstverständliches und mit Sicherheit zu erwartendes Resultat ergeben musste. Denn von Kanonnikoff war früher schon die Molecularrefraction der Camphersäure gemessen worden und er hatte daraus auf die Anwesenheit einer Aethylenbindung geschlossen, während Bestimmungen von Gladstone einen überhaupt nicht zu deutenden, weil unmöglich kleinen Zahlenwerth ergeben hatten. Durch meine Beobachtungen erst war die Irrigkeit der früheren Resultate nachgewiesen und gezeigt worden, dass der Camphersäure die von der Theorie verlangte, einer gesättigten Verbindung entsprechende Molecularrefraction zukommt. Es war dies der erste physikalische Nachweis der alicyclischen Natur der Camphersäure, welcher die von mir ebenfalls durchgeführte chemische Prüfung sicherlich in sehr erwünschter Weise unterstützte.

Nachdem Hr. Wallach sich über meine bescheidenen Verdienste so absprechend geäussert hatte und in meinen Arbeiten nichts wesentlich Neues gefunden haben will, durfte man wohl erwarten, dass er selbst über die Camphersäure etwas ganz Neues und wirklich Bedeutendes mitzutheilen haben würde. Das ist nun aber leider nicht der Fall gewesen. Hr. Wallach wiederholte lediglich einen Versuch Wreden's, welcher Camphersäure mittels Jodwasserstoff zu C_8H_{14} und C_8H_{16} reducirte, und er will glauben machen, dass die von ihm bestätigten Wreden'schen Befunde mit der von mir vertretenen Tetramethylenformel der Camphersäure nicht vereinbar seien.

Selbstverständlich habe ich die Wreden'schen Beobachtungen gekannt, da ich sie selbst citire [2]), allein ich war nicht geneigt, ihnen in Betreff der Zulässigkeit oder Nichtzulässigkeit der Tetramethylenformel eine Wichtigkeit beizumessen und dieser Ansicht bin ich auch jetzt noch. Hierbei befinde ich mich in sehr guter Gesellschaft, denn kein geringerer als Kekulé [3]) hat bei seiner denkwürdigen Discussion der Campher- und Camphersäureformel die damals schon bekannten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 330 (1872).
[2]) Diese Berichte XXIV, 3407 (1891).
[3]) a. a. O. VI, 932 (1873).

Wreden'schen Versuche [1]) ebenfalls unberücksichtigt gelassen, offenbar von demselben Gedanken geleitet: dass nämlich diese Wreden'schen Versuche seine Schlussfolgerungen nicht genügend begründen und daher für die Frage nach der Atomconfiguration in der Camphersäure ohne wesentliche Bedeutung sind.

Wreden hat, wie gesagt, bei der Reduction der Camphersäure zwei Kohlenwasserstoffe, C_8H_{14} und C_8H_{16} erhalten, welche ihm bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure neben Verbrennungsproducten Trinitrometaxylol ergaben. In welcher Ausbeute der letztere Körper gewonnen wurde, davon ist nichts mitgetheilt und auch Hr. Wallach macht leider hierüber keine anderen Angaben, als dass die Ausbeute eine »*sehr schlechte*« sei. Aus diesem Resultate zieht nun Wreden den kühnen Schluss: »*jene Kohlenwasserstoffe seien Tetrahydrometaxylol und Hexahydrometaxylol und es sei als endgiltig entschieden zu betrachten, dass die Camphersäure eine Tetrahydrometaxylolbicarbonsäure darstelle*« [2]).

Kekulé hat sich an diesen apodictischen Ausspruch nicht gekehrt und dafür hatte er allerdings seine guten Gründe. Denn es ist wie in Wreden's Abhandlungen nachgelesen werden kann, weder damals, noch ist auch jemals später durch eine anderweitige, glatt verlaufende Reaction bestätigt worden, dass in jenen beiden Kohlenwasserstoffen thatsächlich reine, hydrirte Metaxylole vorlagen. Dagegen geht aber aus anderen Mittheilungen Wreden's mit aller Bestimmtheit hervor, dass er in Wirklichkeit gar keine einheitlichen Körper in Händen hatte. Denn durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_8H_{14} mit Chromsäuremischung erhielt er ein Gemenge von Isophtalsäure und von Terephtalsäure [3]), freilich wieder in unbekannter Ausbeute. Es erscheint hiernach keineswegs ausgeschlossen, dass in dem Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung C_8H_{14} und C_8H_{16} auch, und vielleicht sogar als Hauptantheil, Tetramethylenderivate enthalten sind, welche bei Einwirkung von Chromsäure oder von Salpeterschwefelsäure vollständig verbrennen mögen — worauf gerade die »sehr schlechte« Ausbeute an Trinitrometaxylol hindeuten könnte.

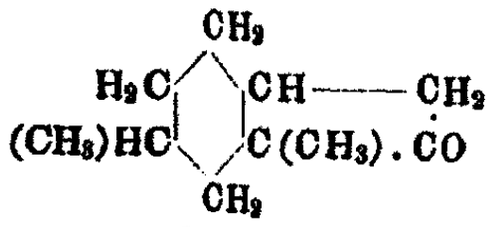
Auf alle Fälle beweisen aber die Wreden'schen Beobachtungen nichts weniger, als dass die Camphersäure ein Metaxylolderivat ist, wie es die von Wallach angeführten Armstrong'schen Formeln

---

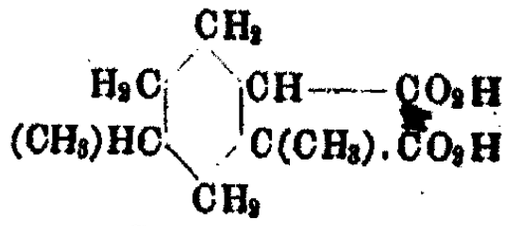
[1]) Zeitschr. f. Chem. 1871, 94 und 419; Ann. Chem. Pharm. 163, 323 (1872); diese Berichte V, 764 und 1106 (1872); ferner noch diese Berichte VI, 1379 (1873); loc. cit. X, 712 (1877); Ann. Chem Pharm. 187, 153 und 168 (1877).

[2]) Diese Berichte V, 764 und 1106 (1872).

[3]) Diese Berichte V, 764 (1872); VI, 1379 (1873); Ann. Chem. Pharm. 187, 174 (1877).



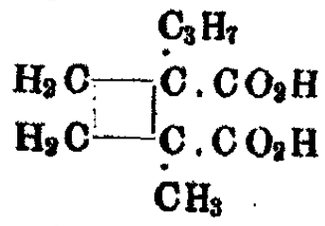
Campher



Camphersäure

ausdrücken sollen. Abgesehen davon, dass diese Formeln vor der Hand nicht ersehen lassen, wie der Campher durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid fast quantitativ in Cymol übergeht, noch wie er Carvacrol zu liefern im Stande ist, dass sie auch eben so wenig eine einfache Erklärung für die leichte Umwandlung des Menthols und der Terpene in Cymol geben, würde, falls jene Formeln der Wahrheit entsprechen sollten, allem was Hr. Wallach bisher über die Constitution der Terpene und ihrer Abkömmlinge gelehrt hat, jeder Boden entzogen sein.

Hr. Wallach meint, es erscheine auf den ersten Blick schwer möglich, dass die Camphersäure, wenn ihr die Formel



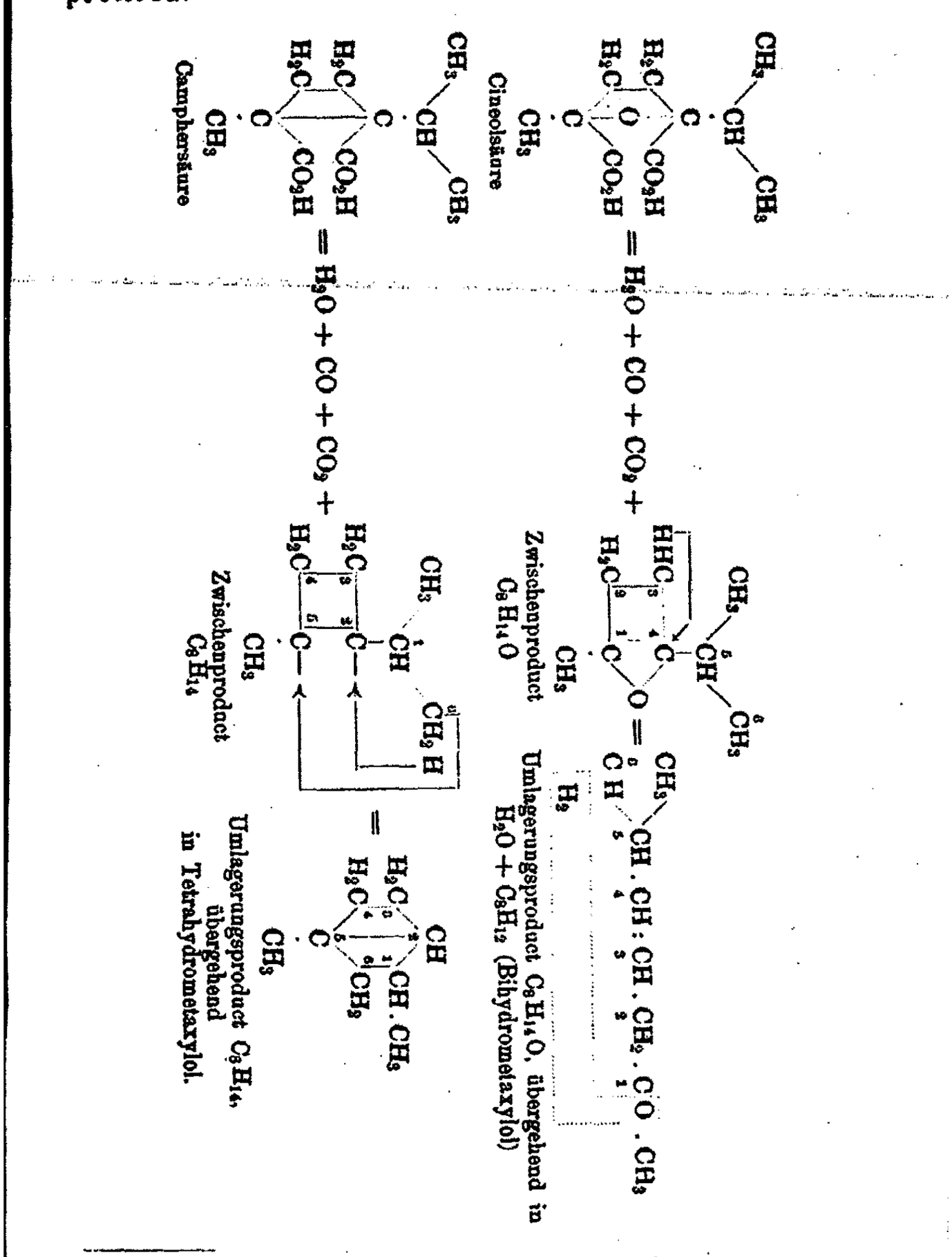
zukäme, bei der Reduction neben einem Kohlenwasserstoff C_8H_{16} auch C_8H_{14} liefern könne. Abgesehen davon, dass die Armstrong'sche Formel dies, wie auf der Hand liegt, nicht im geringsten verständlicher macht, hätte Hr. Wallach, wenn er eben die Sache nicht nur »auf den ersten Blick« beurtheilt hätte, die Erklärung wohl finden können. Die Camphersäure geht nämlich, wie bekannt, äusserst leicht in Anhydrid über und dieses wieder verliert, wie ebenfalls längst bekannt ist[1]), leicht Kohlenoxyd und Kohlensäure. Daher entsteht in erster Linie C_8H_{14} und durch Reduction mittels Jodwasserstoff auch C_8H_{16}:

$$C_{10}H_{16}O_4 = C_{10}H_{14}O_3 + H_2O = C_8H_{14} + CO + CO_2 + H_2O.$$

Dass die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16} im Wesentlichen Metaxylolderivate wären und keine Tetramethylenabkömmlinge enthielten, ist, wie wir sahen, bisher durch nichts erwiesen. Aber wir wollen einmal annehmen, Wreden's und Wallach's Auffassung sei, was ja immerhin möglich ist, die richtige. Hr. Wallach meint, es wäre dann die Bildung von Metaxylolhydrüren mit der von mir vertretenen Tetramethylenformel der Camphersäure schwer zu vereinbaren. *Allein dieser Wallach'sche Haupteinwand ist, etwas näher betrachtet, vollkommen hinfällig.* Denn die Bildung von Hydrometaxylol lässt sich thatsächlich aus der Tetramethylen-

[1]) die betreffende Litteratur findet Hr. Wallach bei Wreden, Lieb. Ann. 163, 325 (1872).

formel der Camphersäure unschwer erklären, und zwar mittels ähnlicher aber noch einfacherer Annahmen, als welche seiner Zeit Hrn. Wallach selbst gedient haben[1]), um den Uebergang der Cineolsäure in Dihydrometaxylol zu interpretiren:



[1]) Diese Berichte XXIV, 1572 und 1573 (1891).

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass die Polemik des Hrn. Wallach auch in Bezug auf die Camphersäure gegenstandslos ist.

Am Schlusse seiner Ausführungen erhebt Hr. Wallach, in bekanntem freundlichen Wohlwollen, auf's Neue seine Stimme, um mich wiederholt vor der »falschen Anwendung« und »Ueberschätzung« der refractometrischen Untersuchungsmethode zu warnen. Ich räume ja unumwunden ein, dass ich mich anlässlich meiner ersten summarischen Uebersicht der Terpene[1]), wo ich mich ganz auf die Richtigkeit der älteren Beobachtungen verlassen mueste, in einigen Punkten geirrt habe, so namentlich in Bezug auf das Camphen und das Lauren. Meine damaligen vorläufigen Annahmen habe ich später verbessert, indem ich die betreffenden Beobachtungen selbst wiederholte und richtig stellte[2]). Aber dass solche vereinzelten Irrthümer bei einem ersten vorläufigen Versuche einer Classification der Terpene vorgekommen sind, wird mir in Anbetracht der Unvollständigkeit des damaligen Beobachtungsmaterials kein Unbefangener verdenken. Die refractometrische Methode an sich ist an jenen Irrthümern ganz und gar unschuldig. Unvollständige oder irrig interpretirte chemische Beobachtungen können ebenso zu Missgriffen führen, ohne dass hieraus den chemischen Methoden ein Vorwurf erwächst. Das hat Hr. Wallach selbst in den vorstehenden Darlegungen erfahren, und dass er früher hinsichtlich der Constitution des Dipentens[3]) ebenfalls einen Irrthum begangen hat, den er später einsah und verbesserte[4]), wird ihm auch wohl noch erinnerlich sein. Ich mache ihm daraus gar keinen Vorwurf, denn er ist eben, wie auch ich, nicht unfehlbar.

Allein, wenn man sich schon zum obersten Richter und Warner berufen fühlt, so sollte man doch wahrlich sein Urtheil besser begründen können, als es Hr. Wallach thut.

Was soll man denn dazu sagen, wenn Hr. Wallach (S. 925) darauf hinweist, dass die refractometrische Methode nur Aufschluss über den Sättigungszustand eines Körpers, aber über die Structur weiter keine Auskunft giebt? Ist jener Aufschluss denn nicht gerade bezüglich der Structur von dem grössten Werthe? Und giebt wohl irgend eine physikalische oder chemische Methode directe Auskunft über die Atomgruppirung, etwa die Bestimmung des Siedepunktes, oder die Reduction, oder die Einwirkung von Halogenen u. s. w.? Liefert das nicht alles nur einzelne Kriterien des Zustandes einer

---

[1]) Diese Berichte XXI, 145 (1888).
[2]) loc. cit. XXV, 160 und 547 (1892).
[3]) Ann. Chem. Pharm. 239, 52 (1887).
[4]) a. a. O. 246, 225 (1888).

Verbindung, deren erst mehrere zusammengefasst sich zu Schlussfolgerungen bezüglich der Constitution verwerthen lassen?

Und was soll man erst dazu sagen, dass Hr. Wallach (S. 926) der refractometrischen Methode zum Vorwurf macht, dass sie nur für reine Substanzen anwendbar sei, oder gar (es klingt kaum glaublich) nur wenn die empirische Formel nicht zweifelhaft ist und es z. B. nicht unsicher sei, ob C_8H_{14} oder C_8H_{16} oder ein Gemenge beider vorliege [1]). Warum verlangt er denn nicht auch gleich, dass diese Methode die Atomgruppirung eines Körpers nachweise, noch ehe dessen qualitative Zusammensetzung bekannt ist?

Ich habe hier einmal ausnahmsweise die Wallach'sche Polemik Punkt für Punkt beleuchtet. Man wird sich hieraus ein Urtheil bilden können, ob derselben die Bezeichnung einer »wissenschaftlichen« Kritik zukommt.

Heidelberg, im Juni 1892.

Nachschrift.

Seither hat sich Hr. Wallach wiederum auf den Kriegspfad begeben, und zwar in einer soeben erschienenen Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 269, 326), welche angeblich sehr wichtige Beiträge zur Frage nach der Constitution des Camphers enthalten soll. Die hier erneuten Angriffe bedürfen einer besonderen Widerlegung nicht und geben mir somit keinen Anlass zur Fortsetzung der Discussion.

---

302. W. v. Miller und Rohde: Ueber Phenylhydrindon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Das Phenylhydrindon entsteht durch innere Condensation von α-Phenylhydrozimmtsäure:

[1]) Aehnliches hat Hr. Wallach auch schon bei einer früheren Polemik, Ann. Chem. Pharm. 252, 99 (1889) vorgebracht.

Als Condensationsmittel dient wie bei andern Hydrindonderivaten concentrirte Schwefelsäure.

Je 10 g der getrockneten und pulverisirten Säure wurden in 80 g concentrirte Schwefelsäure von 140° eingetragen, einige Augenblicke — bis zur Lösung — damit geschüttelt und dann die braune schäumende Flüssigkeit auf gestossenes Eis gegossen. Die Menge des letzteren wurde so bemessen, dass sie das Dreifache der bei der Wiederholung des Processes insgesammt verwendeten Schwefelsäure betrug.

Die resultirende milchige Flüssigkeit scheidet das gebildete Phenylhydrindon beim Stehen in weissen krystallinischen, ätherlöslichen Flocken ab. Daneben ist ein Oel vorhanden, welches zum Vorschein kommt, wenn man die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt. Das Phenylhydrindon geht dann in Lösung, während sich das in Aether unlösliche Oel als dünne Schicht zwischen den Aether und den wässrigen Theil der Flüssigkeit einschiebt. Nach einer vorläufigen Untersuchung stellt dasselbe eine Sulfosäure dar, deren Hauptantheil im wässrigen Theil der Flüssigkeit gelöst ist. Beim Stehen wird das Oel allmählich krystallinisch.

Durch Destillation der zur Entfernung saurer Bestandtheile zunächst mit Soda und dann mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung erhält man das Phenylhydrindon im Rückstand als ein dickes gelbliches Oel, das beim Stehen zu einer fast weissen krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute betrug im Mittel etwa 30 pCt. vom Gewicht der angewandten Phenylhydrozimmtsäure.

Aus heissem Alkohol krystallisirt das Phenylhydrindon in weissen, schiefen, gut ausgebildeten Prismen, die bei 76—77° schmelzen. Dieselben sind aber noch nicht rein, sondern enthalten Spuren eines bei 238° schmelzenden Körpers, der beim Lösen des Phenylhydrindons in Alkohol immer wieder von Neuem als weisses, eine Trübung der Lösung verursachendes Pulver auftritt. Schliesslich wurde gefunden, das derselbe vollständig zurückbleibt, wenn man das mehrfach aus Alkohol umkrystallisirte Phenylhydrindon wiederholt in kaltem Aether löst. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften ist das Product identisch mit einem bei der Oxydation des Phenylhydrindons mit Permanganat erhaltenen Körper, dessen Untersuchung noch nicht zum Abschluss gelangt ist.

Das vollständig reine Phenylhydrindon schmilzt bei 77 — 77.5° zu einer klaren Flüssigkeit. Wiederholt man die Schmelzpunktsbestimmung mit einer schon einmal geschmolzenen Probe, so beobachtet man gewöhnlich ein Herabsinken des Schmelzpunktes auf 65 — 66°. Oefters aber erhält sich der hohe Schmelzpunkt mehrmals hintereinander und folgt bisweilen auch wieder auf den niederen; namentlich wenn man die Schmelzflüssigkeit durch Berühren mit einem Glasfaden zu raschem Erstarren gebracht hatte. Augenscheinlich liegen

hier ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Phenylhydrozimmtsäure (vergl. oben), doch gelang es nicht, die niedrig schmelzende Modification des Phenylhydrindons in grösserer Menge zu erhalten.

Die Analyse des Phenylhydrindons ergab:

I. Bei Anwendung von 0.1836 g über conc. Schwefelsäure getrockneter Substanz 0.5802 g Kohlensäure und 0.1011 g Wasser.

II. Bei Anwendung von 0.1579 g Substanz 0.4997 g Kohlensäure und 0.0878 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O$	Gefunden I.	II.
C	86.54	86.18	86.31 pCt.
H	5.76	6.12	6.14 »

Das Moleculargewicht entspricht der einfachen Formel. Dasselbe wurde nach Raoult bestimmt.

Das Phenylhydrindon ist in Aceton, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich; etwas schwieriger, aber immerhin noch leicht in Alkohol und Aether. Wenig löslich ist es in Ligroïn, fast unlöslich in Petroläther. In Wasser ist es ebenfalls so gut wie unlöslich und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Bei der Destillation für sich geht es bei circa 344° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung als ein orangegelbes Oel über, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol einen grossen Theil des Phenylhydrindons in reinem Zustande zurückgewinnen lässt.

Beim Erwärmen reducirt es rasch ammoniakalische Silberlösung, desgleichen, nur etwas weniger schnell, Fehling'sche Lösung.

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt giebt es Phtalsäure und Benzoësäure.

Das Hydrazon des Phenylhydrindons entsteht durch Zusammenschmelzen der theoretischen Mengen der Componenten auf dem Wasserbade. Man erhält hierbei eine trübe, dunkelgelbe Flüssigkeit, die nach wenigen Minuten anfängt zu erstarren und beim Rühren rasch in eine gelbe krystallinische Masse übergeht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es in nahezu farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 137 — 138°, die sich am Licht etwas bräunlich färben.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1533 g Substanz 13.4 ccm Stickstoff, Temp. 19°. Barom. 723 mm.

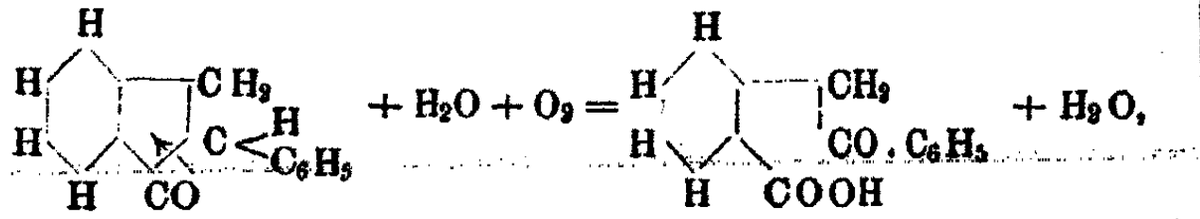
	Ber. für $C_{21}H_{16}N_2$	Gefunden
N	9.39	9.59 pCt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Hydrazon mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid dunkelvioletroth wird, ähnlich der bekannten Kaisertinte.

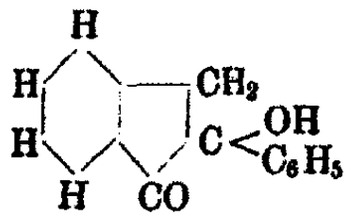
Anschliessend sei hier ein Körper erwähnt, der sich bildet, wenn man heisse eisessigsaure Lösungen von Phenylhydrindon und Phenyl-

hydrazin mit einander vermischt. Derselbe fällt nach kurzer Zeit als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in fast weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 224 bis 226° (uncorr.) erhalten wird. Die Zusammensetzung dieses Productes ist noch nicht ermittelt.

Ein höchst interessantes Verhalten zeigt das Phenylhydrindon, wenn man es in ätherischer Lösung mit Natronlauge schüttelt. Hierbei wird es theils aufgespalten unter Bildung der noch die gleiche Zahl Kohlenstoffatome enthaltenden β-Desoxybenzoïnorthocarbonsäure von Gabriel: [1])



theils erfährt es eine Oxydation zu einem Oxyphenylhydrindon, dem wahrscheinlich die Constitution:



zukommt.

Der Versuch wurde in der Weise geleitet, dass eine verdünnte Lösung von Phenylhydrindon in Aether mit immer neuen Portionen Natronlauge so lange geschüttelt wurde, als dieselben beim Uebersättigen mit Salzsäure noch getrübt wurden. Bei einer Lösung von 10 g Phenylhydrindon war das nach etwa 7maligem Ausschütteln mit je 50 g einer 10procentigen Natronlauge der Fall. Jede einzelne Ausschüttelung hatte 1—2 Stunden gedauert. Ist der Process beendet, so wäscht man die gelblich [2]) gefärbte Aetherlösung einige Male mit Wasser und destillirt dann den Aether ab. Die zurückbleibende, namentlich in der Randkrystallisation durch eine orangegelbe Verunreinigung gefärbte Krystallmasse ist durch Waschen mit Aether, in dem sie schwer löslich ist, leicht vollkommen farblos zu erhalten. Durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung gewinnt man sie in schön ausgebildeten sechsseitigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 129°.

Die Analyse des Productes ergab:

I. Bei Anwendung von 0.2773 g über conc. Schwefelsäure getrockneter Substanz 0.8157 g Kohlensäure und 0.1440 g Wasser.

II. Bei Anwendung von 0.2804 g 0.8199 g Kohlensäure und 0.1438 g Wasser.

---

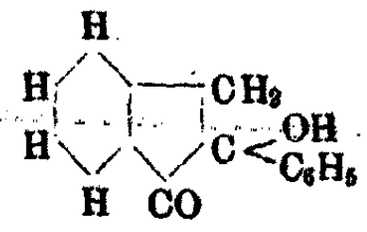
[1]) Gabriel, diese Berichte XVIII, 2447.

[2]) Die Gelbfärbung tritt sofort ein, sowie man Natronlauge zur Lösung des Phenylhydrindons in Aether bringt.

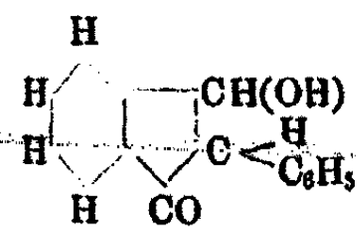
	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden I.	II.
C	80.35	80.24	79.74 pCt.
H	5.35	5.76	5.70 »

Für die Auffassung der Verbindung als ein hydroxylirtes Phenylhydrindon ist entscheidend die Acetylirbarkeit der Verbindung. Für die Annahme des Hydroxyls im Fünfring spricht der neutrale Charakter der Hydroxylgruppe im Gegensatz zu einem Phenolhydroxyl. Die Verbindung liefert endlich ein Hydrazon, also ist die Ketongruppe noch darin enthalten.

Ob der Verbindung die Formel:



oder:



zukommt,

ist vorläufig nicht entschieden; mit Rücksicht auf die leichte Hydroxylirbarkeit eines tertiären Wasserstoffatomes [1]) wird man aber bis auf Weiteres wohl der ersten Formel den Vorzug geben dürfen.

Bemerkt sei noch, dass dieselbe Verbindung auch bei der Oxydation des Phenylhydrindons mit Permanganat erhalten wurde, allerdings in äusserst geringen Mengen.

Das Hydrazon des Oxyphenylhydrindons wurde wie das des Phenylhydrindons durch Zusammenschmelzen der theoretischen Mengen der Componenten auf dem Wasserbade dargestellt. Man erhält hierbei zunächst eine gelbe, etwas grünstichige Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen immer mehr gelb wird und schliesslich durch Orange in Rothorange übergeht. Gleichzeitig wird die Flüssigkeit immer dicker und erstarrt schliesslich zu einem krystallinischen Brei. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol wurden schöne gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 160° erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1443 g Substanz 12.5 ccm Stickstoff. Temperatur 22°. Barom. 723 mm.

	Ber. für $C_{21}N_2OH_{18}$	Gefunden
N	8.91	9.37 pCt.

Trägt man das Hydrazon in concentrirte Schwefelsäure ein, so färbt sich diese zunächst schön veilchenfarbig und wird auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid prachtvoll blau. Lässt man die Lösung in Schwefelsäure einige Zeit stehen, so wird sie bordeauxroth und giebt dann mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

---

[1]) R. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 220, 56 und ff. W. v. Miller, diese Berichte X, 2036; XI, 1526 und 2216; XII, 1542 und 1544. Liebermann, diese Berichte XIV, 452; Ladenburg und Rügheimer, diese Berichte XIII, 373; Fittig und Bredt. diese Berichte XIII, 743 etc.

Das Acetylderivat wurde erhalten, indem 1 g Oxyphenylhydrindon mit 5 g frisch geschmolzenem essigsaurem Natron und 8 g Essigsäureanhydrid im Schwefelsäurebad 4 Stunden auf ca. 140° erhitzt wurde. Trägt man nach dem Erkalten die resultirende, von einer bräunlichen Flüssigkeit durchtränkte Krystallmasse in Wasser ein, so geht das essigsaure Natron und das Essigsäureanhydrid in Lösung, während die gebildete Acetylverbindung als bräunlicher, sandig krystallinischer Körper zur Ausscheidung kommt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann dieselbe leicht rein in farblosen Krystallen erhalten werden und schmilzt dann constant bei 167°. Die Ausbeute ist quantitativ.

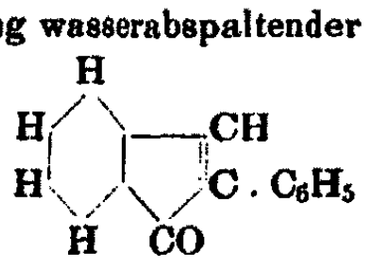
Die Analyse bezeugte, dass die Acetylverbindung vorlag:

0.1805 g der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0.5070 g Kohlensäure und 0.0926 g Wasser.

	Ber. für $C_{17}O_3H_{14}$	Gefunden
C	76.69	76.60 pCt.
H	5.26	5.70 »

Eine weitere Untersuchung des als Ringalkohol ein besonderes Interesse beanspruchenden Oxyphenylhydrindons konnte vorläufig wegen Mangel an Material nicht vorgenommen werden.

Interessant wäre insbesondere die Einwirkung wasserabspaltender Mittel, da man so vielleicht zum Phenylindon:



gelangen könnte.

Die neben dem Oxyphenylhydrindon entstehende β-Desoxybenzoïnorthocarbonsäure erhält man beim Uebersättigen der zur Spaltung resp. Oxydation des Phenylhydrindons verwendeten Natronlauge. Die hierbei ausfallende Säure verdichtet sich beim Schütteln der Flüssigkeit zu krystallinischen Flocken. Abfiltrirt, gewaschen und aus verdünntem Alkohol mehreremals umkrystallirt, erhält man sie in feinen weissen Nadeln, die bei raschem Erhitzen unter vorheriger Sinterung bei 169—170° schmelzen. Einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sich die Säure unter Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab bei Anwendung von 0.2190 g Substanz 0.6024 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_8O_5$	Gefunden
C	75.00	75.01 pCt.
H	5.00	5.30 »

Dass in der Säure wirklich die β-Desoxybenzoïnorthocarbonsäure von Gabriel (Schmelzpunkt 162—163°) vorliegt, wurde bewiesen

durch Ueberführung derselben in die β-Toluylenhydratorthocarbonsäure resp. deren Lacton.

3.3 g der reinen Säure wurden mit 100 g Wasser übergossen und dann unter Kühlung 50 g 3—4 procentiges Natriumamalgam eingetragen. Die Reactionsflüssigkeit wurde anfänglich öfters umgeschüttelt, dann blieb sie über Nacht stehen. Am nächsten Morgen wurde eine kleine Probe abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Es entstand sofort eine starke Trübung, die sich zu einem weissen Harz verdichtete. Aus Alkohol konnte dasselbe in Blättchen erhalten werden, die theilweise bei 127—128°, theilweise — besonders wohl ausgebildete Krystalle aus der Mitte der Krystallisation — erst bei 130° unter Wasserabspaltung schmolzen. Nach dieser vorläufigen, die Bildung von β-Toluylenhydratorthocarbonsäure (vgl. Gabriel, l. c.) ausser Zweifel stellenden Untersuchung wurde nun die Gesammtmenge der Reductionsflüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Die wiederum harzig (vgl. oben) ausfallende Säure wurde diesmal aus verdünntem Alkohol zunächst als Oel erhalten; beim Reiben mit einem Glasstab erstarrte dasselbe aber alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse.

Da die Säure nach Gabriel lactonfrei nicht zu erhalten ist, so wurde von einer Analyse derselben abgesehen und direct zur Darstellung des Lactons geschritten.

Dasselbe entsteht, wie Gabriel (l. c.) gezeigt hat, wenn man die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Sie wurde also in einem Reagensrohr im Schwefelsäurebade einige Grade über ihren Schmelzpunkt bis zum Nachlassen des Aufschäumens erhitzt. Unter Wasserabspaltung entstand hierbei eine gelbliche Schmelze, die beim Erkalten zunächst in einen dicken Syrup überging, bei einigem Reiben mit einem Glasstabe aber völlig krystallinisch erstarrte. Beim Umkrystallisiren der Masse aus Alkohol wurden keilförmige, zu conc. Warzen vereinigte farblose Krystalle erhalten, die bei 89—90° schmolzen. Da Gabriel für das Lacton der β-Toluylenhydratorthocarbonsäure denselben Schmelzpunkt gefunden hat, so war bei dem sonstigen Verhalten des Körpers eine Identität mit diesem Lacton zweifellos. Die Analyse bestätigte denn auch die Identität vollends.

0.2281 g der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0.6737 g Kohlensäure und 0.1139 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden
C	80.35	80.55 pCt.
H	5.35	5.54 »

In Ammoniak löst sich das Lacton selbst beim Kochen nicht auf; in fixen Alkalien vollständig erst bei längerem Kochen. Uebersättigt man die alkalische Lösung mit Salzsäure, so fällt die β-Toluylenhydratorthocarbonsäure in Form des oben beschriebenen weissen Harzes, das durch Reiben krystallinisch wird. Stets ist aber der Säure, wie

schon Gabriel hervorhebt, eine gewisse Menge Lacton beigemischt denn beim Behandeln mit Ammoniak ist die ausgefällte Säure immer nur partiell in Lösung zu bringen.

Die Oxydation des Phenylhydrindons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit lieferte ausser mehreren Säuren, unter denen Phtalsäure und Benzoësäure nachgewiesen werden konnten, Spuren von Oxyphenylhydrindon (Schmelzpunkt 129°), den neben Phenylhydrindon entstehenden, oben erwähnten Körper vom Schmelzpunkt 238° und ein drittes Product vom Schmelzpunkt 191°, das beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in den vorhergehenden Körper überzugehen scheint.

Die Untersuchung über die Zusammensetzung resp. Constitution dieser Verbindungen ist im Gange.

Lee.

303. Young: Ueber die Condensation der drei isomeren B_3-Methylhydrozimmtsäuren zu den entsprechenden Methylhydrindonen.

(Eingegangen am 27. Juni.)

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Königl. techn. Hochschule zu München.]

W. v. Miller und Rohde[1]) haben gezeigt, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit die Hydrozimmtsäure, beziehungsweise ihre Derivate zur Indonbildung befähigt sind.

Die Hydrozimmtsäure selbst eignet sich hierzu nicht, sie muss vielmehr in geeigneter Weise substituirt sein.

Wenn beispielsweise die Hydrozimmtsäure in der α-Stelle der Seitenkette einen Substituenten hat, wie etwa ein Methyl oder Phenyl, so findet die gewünschte Condensation statt! Fehlt ein solcher Substituent in der Seitenkette, so muss dafür im Benzolkern ein Element oder Radical sein. Das Merkwürdige hierbei ist, dass die Amidogruppe bei dieser Säure kein geeigneter Substituent ist, während sie bei den substituirten Hydrozimmt-Aldehyden sich als einziger Substituent erweist, der die Indonbildung ermöglicht.

Dagegen eignen sich bei der Hydrozimmtsäure im Gegensatz zu den Aldehyden als Substituenten die Halogene, Cl und Br und auch die Alkyle, wie beispielsweise Methyl.

So giebt die *m*-Methylhydrozimmtsäure, wie ich schon in einer früheren Mittheilung[2]) berichtet habe, bei der Condensation mit Schwe-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1887. [2]) Diese Berichte XXIII, 1897.

felsäure Methylhydrindon. Aber auch die para-Methylhydrozimmtsäure[1]) liefert Indon; so dass bei Säuren der Substituent nicht wie bei den Aldehyden an die Metastellung gebunden ist. Die nachfolgend beschriebene Untersuchung hat aber gezeigt, dass auch Orthomethylhydrozimmtsäure in Indon übergeht, so dass bei den Hydrozimmtsäuren die Substitution des Benzolkerns durch Methyl an einer beliebigen Stelle stattgefunden haben kann, um die substituirten Hydrozimmtsäuren zur Indonbildung zu befähigen.

Orthomethylhydrindon.

Orthotoluylaldehyd.

Der *o*-Toluylaldehyd wurde in analoger Weise, wie die respectiven Aldehyde der meta- und para-Reihe aus Orthoxylol durch Einwirkung von Chromylchlorid gewonnen.

Der Aldehyd oxydirte sich beim Stehen an der Luft rasch. Die durch Sublimation gereinigte *o*-Toluylsäure schmilzt bei 102°.

Orthomethylzimmtsäure.

Zuerst wurde dieselbe durch die Perkin'sche Reaction gewonnen. Wie bei der para- und meta-Verbindung war auch hier die Ausbeute ziemlich schlecht.

Zu viel besseren Resultaten bin ich bei Anwendung des neuen Claisen'schen[2]) Verfahrens gelangt.

10 g im Kohlensäurestrom fractionirter Aldehyd wurden unter möglichst guter Kühlung zu einem Gemisch von 2 g Natrium (1 Atom Natrium auf 1 Molekül Aldehyd) und überschüssigem Essigäther allmählich gebracht. Nachdem das Natrium verschwunden, wurde das Gemisch einige Zeit stehen gelassen, die berechnete Menge Eisessig (1 Molekül Eisessig auf 1 Atom Natrium) zugegeben, und die Lösung sofort mit Wasser verdünnt. Die Lösung wurde dann mit Aether ausgeschüttelt, dieser mit etwas Sodalösung gewaschen und dann über Calciumchlorid getrocknet.

Der Aether wurde auf dem Wasserbade abdestillirt und der Ester rectificirt, wobei er zwischen 250 und 275° destillirte.

Sodann wurde derselbe mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol vertrieben, der Rückstand in Wasser gelöst und die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute betrug 11 g an reiner bei 169° schmelzender Methylzimmtsäure.

Dieselbe Säure war schon nach der Perkin'schen Reaction von Kröber[3]) dargestellt worden.

---

[1]) loc. cit.
[2]) Diese Berichte XXIII, 976.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1029.

Die Eigenschaften meiner Säure stimmen mit den von Kröber angegebenen überein.

Reduction der Orthomethylzimmtsäure.

Dieselbe wurde mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung bewirkt. Die Lösung wurde während der Reaction durch Einleitung eines Kohlensäure-Stromes möglichst neutral gehalten. Die mit Salzsäure ausgefällte Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 102°.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und leicht löslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Sie fällt in Form von langen weissen Nadeln aus.

Analyse:

0.1183 g Substanz gaben 0.3165 g Kohlensäure und 0.0787 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4.CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$		Gefunden
C	73.17	72.95 pCt.
H	7.32	7.39 »

Bei längerem Stehen der verdünnten alkoholischen Lösung erhielt ich Krystalle, welche Hr. Prof. Dr. K. Haushofer zu messen die Güte hatte.

Derselbe machte darüber folgende Mittheilung:

Orthomethylhydrozimmtsäure.

Krystallsystem: monoklin.

Langgestreckte Prismen der Combination.

∞P (p), $\infty \breve{P} \infty$ (b), $\breve{P} \infty$ (r).

	Gemessen
r : r	= 155° 6′
p : p	= 143° 25′
r : p	= 113° 4′

Condensation von Orthomethylhydrozimmtsäure zu

Orthomethylhydrindon.

10 g *o*-Methylhydrozimmtsäure wurden in 15 g heisse concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Mischung rasch auf Eis gegossen. Das entstandene Hydrindon wurde mit Wasserdampf destillirt. Es ging in weissen Flocken über. Aus Ligroïn krystallisirt es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Die geeignetste Temperatur zur Condensation erwies sich bei 180—190°, wobei eine Ausbeute von 25 pCt. gewonnen wurde.

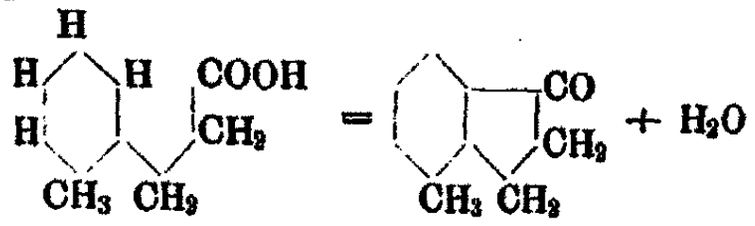
Das Product hat den für die Hydrindone charakteristischen Geruch und ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Es sublimirt in weissen Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

Analyse:

0.1328 g Substanz gaben 0.3999 g Kohlensäure und 0.0821 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O$		Gefunden
C	82.19	82.12 pCt.
H	6.85	6.95 »

Die Condensation respective Wasserabspaltung muss im Sinne der Gleichung



stattgefunden haben.

Orthomethylhydrindon-Phenylhydrazon.

1.1 g Orthomethylhydrindon wurde mit 1.0 g Phenylhydrazin in einem Kolben auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in sehr feinen weissen Nadeln, die bei 132° unter Zersetzung schmolzen.

Am Licht werden die Nadeln bald roth gefärbt.

Analyse:

0.1640 g Substanz gaben 18.2 ccm Stickstoff bei 21° C. und 720 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{10}=N_2HC_6H_5$		Gefunden
N	11.86	12.02 pCt.

Anschliessend erwähne ich hier noch das Hydrazon des *p*-Methylhydrindons.

Dasselbe wurde durch längeres Erwärmen von 1.1 g *p*-Methylhydrindon mit 0.9 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade dargestellt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine weisse Nadeln lieferte, die bei 133° unter Zersetzung schmolzen. Dem Licht ausgesetzt färbten sich dieselben bald roth.

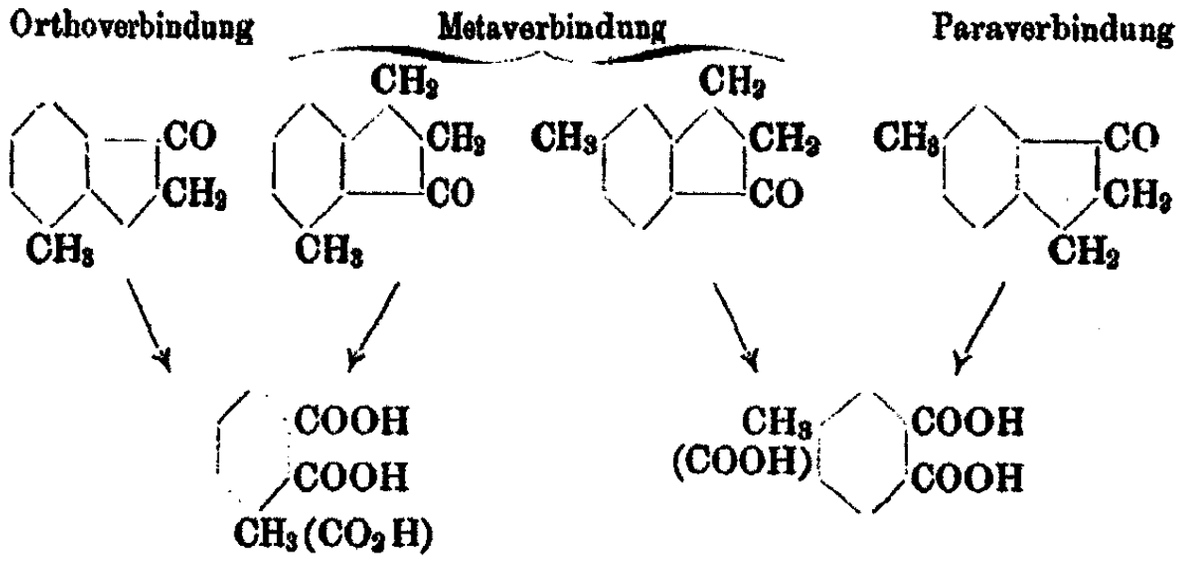
0.1540 g Substanz gaben 16.9 ccm bei 21° und 729 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$		Gefunden
N	11.86	12.08 pCt.

Oxydation der Methylhydrindone.

Durch Oxydation der drei Methylhydrindone konnte man der Theorie nach nur zu zwei Methylphtalsäuren bezw. zu den 3 entsprechenden Tricarbonsäuren gelangen.

Nachstehende Gleichung soll das Gesagte in Formeln wiedergeben:



Oxydation des Orthomethylhydrindons.

3 g *o*-Methylhydrindon wurden mit 12 g concentrirter Salpetersäure und 36 g Wasser am Rückflusskühler anderthalb Tage lang gekocht. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit möglichst weit eingedampft, wobei im Rückstand eine gummiartige harzige Masse blieb, die nur nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk fest wurde. Der Rückstand ergab mit Resorcin und Chlorzink eine prachtvolle Fluoresceïn-Reaction.

In seiner Mittheilung über Hemimellithsäure giebt Baeyer[1]) an. »Es sublimirt also beim Erhitzen der Hemimellithsäure Benzoësäure, Phtalsäureanhydrid und eine schwerer schmelzbare Substanz«. Ein Theil des Rückstandes wurde sublimirt. Dabei war kein Geruch von Benzoësäure nachzuweisen: die Bildung von Hemimellithsäure scheint somit ausgeschlossen. Beim vorsichtigen Erhitzen der gummösen Säure findet Wasserabspaltung statt und gleichzeitig sublimirt das Anhydrid der entsprechenden Methylphtalsäure in schönen, sehr langen weissen Nadeln, die bei 109—110° schmolzen.

Analyse:

I. 0.1845 g Substanz gab 0.4580 g Kohlensäure und 0.0655 g Wasser.
II. 0.1125 g Substanz gab 0.2770 g Kohlensäure und 0.0395 g Wasser.

Ber. für $C_6H_3CH_3\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$		Gefunden I.	II.
C	66.66	67.15	67.15 pCt.
H	3.70.	3.94	3.90 »

Das Anhydrid geht beim Kochen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in die Säure über.

Die in dieser Weise gereinigte Säure ist in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich und fällt nur beim Verdunsten wieder aus. Man erhält sie so in körnigen weissen Krystallen, die unter dem Mikroskope als kurze Prismen erscheinen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Spl. VII, 31.

Versuche verschiedene Salze aus der unreinen Säure darzustellen hatten keinen Erfolg. Man erhielt meist häutige oder auch harzige Abscheidungen. Beim Eindampfen der concentrirten wässerigen Lösung der Säure auf dem Wasserbade zeigte sich am Rande der Schale ein Anflug von Krystallen, welche dem äusseren Ansehen nach ganz dem Anhydride glichen. Diese Beobachtung führte zu einer bequemen Reinigung der Säure. Erhitzt man nämlich die concentrirte wässrige Lösung der Säure und leitet einen kräftigen Dampfstrom hindurch, so destillirt das sich bildende Anhydrid gut über und geht im Destillat wieder theilweise in die Säure über.

Das Destillat wurde filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erstarrt die Säure zu einer strahlig krystallinischen Masse, die auf poröse Teller gestrichen ganz weiss erschien. Sie schmolz unter Gasentwicklung bei 144°.

Analyse:

0.1375 g Substanz gab 0.3030 g Kohlensäure und 0.0575 g Wasser.

Ber. für $C_6H_3CH_2(CO_2H)_2$		Gefunden
C	60.00	60.09 pCt.
H	4.44	4.64 »

Salze der Methylphtalsäure ($CH_3.CO_2H.CO_2H = 1.2.3$)

Versuche verschiedene Salze aus der unreinen Säure zu bilden und mit Hülfe derselben die Säure zu reinigen waren mir nicht gelungen. Die Salze zeigten sich alle als sehr lösliche Verbindungen, die beim Eindampfen als amorphe Masse hinterblieben. Durch Neutralisiren der concentrirten wässrigen Lösung der reinen Säure mit kohlensaurem Kalium und Zusatz von überschüssigem Alkohol fiel das neutrale Kalisalz als ein weisser mikro-krystallinischer Niederschlag aus, der in kaltem Wasser sehr leicht löslich war.

Beim Uebersättigen der wässerigen Lösung der reinen Säure mit Ammoniak fiel beim Verdunsten das saure Ammoniaksalz in krystallinischen Warzen aus.

Methylphtalimid (von der Säure 1.2.3).

Das Phalimid habe ich nach Aschan[1]) durch Einwirkung von Rhodanammonium auf die Säure dargestellt. Eine Mischung von gleichen Theilen von Rhodanammonium und Methylphtalsäure wurde in einem Kolben auf dem Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 120 tritt schon die Reaction ein. Die Temperatur wurde einige Minuten bei 150° gehalten. Beim Abkühlen erstarrt das Product zu einer gelblichen Masse, die aus verdünnter Essigsäure oder Benzol gereinigt werden kann. Sie stellt fast weisse zu Krystallwarzen vereinigte Nadeln dar, die bei 183—184° schmelzen.

[1]) Diese Berichte XIX, 1398.

Das Methylphtalimid ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Kalilauge und kochendem Benzol.

Die alkalische Lösung giebt mit Baryumchlorid einen weissen krystallinischen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silber fällt aus der wässrigen Lösung das Silbersalz als ein weisser flockiger Niederschlag.

Analyse:

0.1557 g Substanz gab 12.5 ccm Stickstoff bei 21° C. und 733 mm.

Ber. für $CH_3C_6H_3C_2O_2NH$		Gefunden
N	8.69	8.82 pCt.

Oxydation des *m*-Methylhydrindons.

6½ g *m*-Methylhydrindon wurden mit 25 g concentrirter Salpetersäure und 75 g Wasser am Rückflusskühler anderthalb Tage lang gekocht. Die Flüssigkeit wurde eingedampft mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Sodann wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand aus einem kleinen Retörtchen destillirt. Unter Wasserabspaltung destillirt hierbei das Säureanhydrid in Oeltropfen, die im Hals des Retörtchens zu sternförmigen Gruppen von Nadeln erstarren.

Das Anhydrid geht beim Kochen mit Alkalien nur langsam in die Säure über. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrt die Säure. Sie zeigt den Schmp. 124° und beginnt bei dieser Temperatur in das Anhydrid überzugehen.

Analyse

0.1330 g Substanz gab 0.2955 g Kohlensäure und 0.0550 g Wasser.

Ber. für $C_6H_3CH_3(CO_2H)_2$		Gefunden
C	60.00	59.84 pCt.
H	4.44	4.59 »

Die Säure ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und fällt nur beim Verdunsten wieder aus. Mit Resorcin und Chlorzink ergab sie eine prachtvolle Fluorescein-Reaction.

Hiernach liegt also ebenfalls eine Methylphtalsäure vor. Dieselbe ist aber, wie aus einer nach Abschluss dieser Arbeit erschienenen Mittheilung von Niementowski[1]) über asym. Methylphtalsäure hervorgeht, zweifellos ein Gemisch der vicinalen und asymmetrischen Form, da die Metamethylphtalsäure bei 152° schmilzt. Man muss daraus den Schluss ziehen, dass auch das zu Grunde liegende *m*-Methylhy-

[1]) Niementowski, Wiener Monatshefte 1891, S. 620.

drindon ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen isomeren Formen ist; die Ringschliessung bei der Condensation der *m*-Methylhydrozimmtsäure findet also sowohl in die Ortho- wie in der Parastellung zum Methyl statt.

Die Oxydation des *p*-Methylhydrindons hätte zur reinen asym. Methylphtalsäure führen müssen. In der Voraussetzung, schon in der Säure aus *m*-Methylhydrindon die reine asym. Methylphtalsäure zu haben, hatte ich mich indessen begnügt, die aus dem *p*-Methylhydrindon erhaltene Säure durch die Fluoresceïnreaction als eine Phtalsäure zu agnosticiren.

---

304. W. Miersch: Ueber die Bildung von Hydrindonderivaten aus kernsubstituirten Halogenhydrozimmtsäuren.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. techn. Hochschule München.)

(Eingegangen am 27. Juni.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich kurz über die Bildung von Hydrindonderivaten aus *m*- und *p*-Bromhydrozimmtsäure berichtet. Ich habe nun meine Versuche auch auf die Orthosäure, sowie auf die *p*-Chlor- und *p*-Jodhydrozimmtsäure ausgedehnt und auch in diesen Fällen Hydrindonbildung constatiren können. Da sich das gleiche Verhalten auch bei der *m*-Chlorhydrozimmtsäure von Zsigmondy[2]) zeigt, so sind die kernsubstituirten Halogenhydrozimmtsäuren wohl allgemein zur Hydrindonbildung befähigt.

o-Bromhydrindon.

Am besten geht man hierbei von technischer *o*-Nitrozimmtsäure aus, indem man dieselbe, ganz so reducirt, wie dies Fischer und Kuzel[3]) für die reine Säure angeben. Näheres siehe in meiner Inaugural-Dissertation, München 1892.

Die Ueberführung der *o*-Amidosäure in die *o*-Bromzimmtsäure kann nach der Methode von Gattermann[4]) bewirkt werden. Für eine vollständige Umwandlung ist es aber nöthig, die mit Kupferpulver behandelte Reactionsflüssigkeit nach längerem Stehen durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden zu erhitzen. Hierbei tritt eine Farbenwandlung der röthlichen Flüssigkeit in hellgelbgrün ein, eine

---

[1]) Miersch, diese Berichte XXIII, 1889.
[2]) Zsigmondy, diese Berichte XXIII, 1893.
[3]) Fischer und Kuzel, Lieb. Ann. 221, 266.
[4]) Gattermann, diese Berichte XXIII, 1218.

reichliche Stickstoffentwicklung findet statt, und der gebildete Niederschlag setzt sich rasch ab. Man filtrirt denselben in der Kälte ab, trennt die Säure vom Kupfer durch Lösen in der nöthigen Menge kohlensauren Natrons, filtrirt abermals und fällt dann die Säure fractionirt mit Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem siedendem Alkohol erhält man dieselbe rein. Sie schmilzt dann bei 212—212.5°. 32 g Barytsalz (= $^2/_3$ Amidosäure) geben leicht $^1/_3$ ihres Gewichts an *o*-Bromzimmtsäure.

Die Reduction der *o*-Bromzimmtsäure zur Hydrosäure wurde mit Jodwasserstoff und Phosphor durchgeführt. Das aus siedendem Wasser umkrystallisirte Rohproduct ergab weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 98—99° (Gabriel[1]) 97—99°). Die Ausbeute betrug 55—60 pCt.

Die Kondensation zum Hydrindon wurde in der bekannten Weise mit conc. SO_4H_2 bewirkt. Zur Anwendung kamen je 5 g Hydrosäure und die 20fache Menge Schwefelsäure von 180—190°. Die Ausbeute ist sehr schlecht und beträgt höchstens 10 pCt. vom Gewicht der angewandten Säure.

Das mit Wasserdampf destillirte *o*-Brombydrindon gleicht in jeder Hinsicht den früher beschriebenen isomeren Verbindungen.

Die Elementaranalyse und 2 Brombestimmungen gaben folgende analytische Daten:

I. 0.1791 g unter Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0.3376 g Kohlensäure und 0.0562 g Wasser.

II. 0.1606 g gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk gewichtsanalytisch 0.1788 g AgBr.

III. 0.1187 g gaben unter denselben Bedingungen 0.1057 g AgBr.

	Berechnet für C_9H_7OBr	Gefunden I.	II.	III.	
C	51.19	51.41	—	—	pCt.
H	3.32	3.49	—	—	»
Br	37.91	—	38.22	37.90	»

Das Analysenmaterial war durch langsames Abdunsten der heissen alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln vom Schmp. 95.5 bis 96.5 erhalten worden.

Das Hydrazon wurde durch Zusammenschmelzen der theoret. Mengen der Componenten auf dem Wasserbade dargestellt. Die Schmelze erstarrt zu schwach gelblichen Nadeln, die aus siedendem Alkohol fast farblos krystallisiren. Schmp. 146—147.5.

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XV, 2297.

0.1534 g unter Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 12.9 ccm Stickstoff von 20°. Bar. = 724 mm.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Br$	Gefunden
N 9.30	9.21 pCt.

An der Luft färbt sich das Hydrazon etwas gelbroth. Mit conc. Schwefelsäure und Eisenchlorid giebt es eine blauviolette Farbenreaction.

Im Anschluss möchte ich hier noch das in gleicher Weise dargestellte Hydrazon des *p*-Bromhydrindons erwähnen. Es wird als strahlig-krystallinisch erstarrende Masse erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblose kurze Prismen vom Schmelzpunkt 158—159.5° bildet. Eine Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0.1729 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz 15.4 Stickstoff von 23°. Bar. 719 mm.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Br$	Gefunden
N 9.30	9.48 pCt.

An der Luft erleidet das Hydrazon eine geringe Rothfärbung. Mit conc. SO_4H_9 und einer Spur Eisenchlorid giebt es eine blauviolette Färbung.

p-Chlorhydrindon.

Die für dasselbe nöthige *p*-Chlorhydrozimmtsäure wurde nach der Methode von Gattermann aus *p*-Amidohydrozimmtsäure dargestellt.

Da über die Darstellung der letzteren aus *p*-Amidozimmtsäure keine näheren Angaben vorliegen, so will ich dieselben hier einflechten.

Die Reduction kann sowohl mit Natriumamalgam wie mit Jodwasserstoff und Phosphor bewirkt werden.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam empfiehlt sich quantitatives Arbeiten.

50 g freie *p*-Amidozimmtsäure wurde in der 20fachen Menge Wasser gelöst und in kleinen Portionen innerhalb ca. 5 Tagen 290 g Natriumamalgam (4 pCt.) unter zeitweisem Schütteln eingetragen. Nach jedesmaligem Verbrauch des Amalgams wurde die alkalische Flüssigkeit möglichst genau neutralisirt.

Dann wurde zum zweiten Male, wie angegeben, Amalgam zugesetzt (im Ganzen etwa das Doppelte der theoretischen Menge). Nach ca. 12 Tagen wurde die Reduction als beendet und sämmtliches Amalgam als zersetzt betrachtet. Man neutralisirt nun unter Berücksichtigung der früher zugesetzten Säure das gesammte Alkali mit der theoretisch berechneten Menge Schwefelsäure, filtrirt und dampft die Lösung, die neben freier Amidohydrosäure anorganisches Salz enthält, zur Krystallisation ein. Die beiden ersten Krystallisationen

wurden von zugleich ausgeschiedenem Harz durch Lösen in Wasser getrennt und die hydrirte Säure mit essigsaurem Kupfer als Kupfersalz gefällt. Zersetzt man dasselbe mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Eindampfen der Lösung die *p*-Amidohydrozimmtsäure in Nadeln vom Schmelzpunkt 131—131.5. Da neben derselben noch Glaubersalz vorhanden war, so wurde die Säure in absolutem Alkohol gelöst und daraus nun Nadeln vom Schmelzpunkt 131.5 erhalten. Die Gesammtausbeute betrug ca. 60 pCt.

Zur Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor nahm ich auf 10 g Amidosäure die 10fache Menge Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und ½ Theil rothen Phosphor. Es wurde dann 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und die Lösung der jodwasserstoffsauren *p*-Amidohydrozimmtsäure eingedampft. Nach Freimachung der Amidosäure wird dieselbe am besten in das Kupfersalz übergeführt und daraus, wie oben, mit Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Aus Wasser krystallisirt wurde sie in bräunlichen Blättchen und dicken Prismen vom Schmelzpunkt 132° erhalten. Die Ausbeute betrug in Folge einiger missglückter Isolirungsversuche nur wenig über 30 pCt.

Für die Darstellung der *p*-Chlorhydrozimmtsäure nahm ich auf 10 g salzsaure Amidosäure, 200 g conc. Salzsäure, 3.5 g Natriumnitrit und 20—25 g Kupferpulver. Die resultirende Säure ist sofort fast rein. Die Ausbeute beträgt ca. 65 pCt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte die Säure einen Schmelzpunkt von 122°. Eine Chlorbestimmung zur Bestimmung der Reinheit ergab bei Anwendung von 0.1972 g über conc. Schwefelsäure getrockneter Substanz nach dem Glühen mit Aetzkalk gewichtsanalytisch 0.1515 g Chlorsilber.

Ber. für $C_9H_9ClO_2$	Gefunden
Cl 19.24	19.05 pCt.

Die Condensation der *p*-Chlorhydrozimmtsäure mit der 20fachen Menge Schwefelsäure bei 180° gab gute Ausbeuten.

Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel krystallisirt alsbald im Kühler. Durch Krystallisation aus Alkohol wurden weisse derbe Krystallplatten erhalten, die unter kurz vorhergehender Sinterung bei 79—80° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0.2053 g unter Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0.4872 g Kohlensäure und 0.0814 g Wasser.

II. 0.2531 g gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk gewichtsanalytisch 0.2166 g Chlorsilber.

	Berechnet für C_9H_7ClO	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.87	64.72	—	pCt.
H	4.21	4.41	—	»
Cl	21.32	—	21.17	»

In seinem Verhalten reiht sich das *p*-Chlorhydrindon völlig den Brombydrindonen an.

Die Hydrazinverbindung krystallisirt aus siedendem Alkohol in fast farblosen Prismen vom Schmp. 136.5—137.5°. Mit conc. SO_4H_2 und Eisenchlorid entsteht eine blauviolette Färbung.

p-Jodhydrindon.

Die für dasselbe nöthige *p*-Jodhydrozimmtsäure stellte ich in entsprechender Weise wie die Chlorhydrozimmtsäure dar. Ich erhielt ca. 50 pCt. der angewandten Amidosäure. Schmp. 139—140°. (Gabriel u. Herzberg 140—141°.)

Bei einem Condensationsversuch, der mit 145—150° heisser conc. Schwefelsäure angestellt wurde, enthielt das Wasserdampfdestillat nur wenige weisse Flocken, die aber den charakteristischen Hydrindongeruch hatten. Bei dieser Temperatur scheint also die *p*-Jodhydrozimmtsäure noch relativ beständig zu sein.

Reichlicher geht die Condensation bei 170—180° vor sich; dabei tritt unter Schäumen und Bräunung deutlich Jodgeruch neben schwefliger Säure auf.

Die bei der Wasserdampfdestillation in ziemlicher Menge übergehenden weissen Flocken von Indencharakter wurden nach dem Absaugen mit einigen Tropfen schwefliger Säure und darauf mit Kalilauge behandelt, um Spuren von Jod und Säure zu entfernen. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde dann das Product weiter gereinigt. Es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°. Da es in allen Eigenschaften den früher beschriebenen Hydrindonkörpern entspricht und jodhaltig ist, so ist nicht zu bezweifeln, dass in demselben das erwartete *p*-Jodhydrindon vorliegt.

Oxydation der erhaltenen Hydrindone.

Das *m*-Brombydrindon kann je nach der Richtung der Ringschliessung bei der Condensation der *m*-Bromhydrozimmtsäure entweder die *v*-Bromphtalsäure, oder die asym.-Bromphtalsäure liefern und, falls ein Gemisch der beiden möglichen isomeren Formen vorliegt, beide Bromphtalsäuren neben einander. Das *o*-Bromhydrindon und die *p*-halogen substituirten Hydrindone können dagegen nur je eine Säure liefern und zwar das erstere die *v*-Bromphtalsäure, die letzteren asym. Halogenphtalsäuren.

Die Oxydation dieser Verbindungen bietet daher zugleich ein neues und sicheres Kriterium für die Constitution der in der Literatur beschriebenen Halogenphtalsäuren.

Oxydation des *m*-Bromhydrindons.

Dieselbe wurde bewirkt, indem das Hydrindon auf dem Wasserbade mit überschüssiger 25procentiger Salpetersäure eingedampft

wurde. Als Rückstand hinterblieb ein gelber Syrup, der zur Reinigung in Chloroform gelöst wurde. Beim Verdunsten desselben hinterbleiben die harzigen Verunreinigungen vorzugsweise am Rande des Gefässes, während die gebildete Säure sich als gelbliches Pulver am Boden absetzt. Beim Waschen des letzteren mit Chloroform resultirte die Säure als ein fast weisses bei 165° schmelzendes Pulver, das ein Sublimat vom Schmp. 104—106° lieferte.

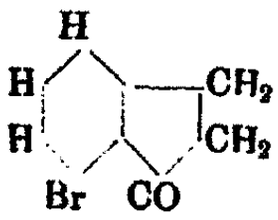
Sie wurde noch weiter mit Chloroform gewaschen, bis sie völlig weiss geworden war und dann in wässriger Lösung unter Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Hierbei entstand eine die ganze Flüssigkeit durchsetzende Krystallisation von schönen weissen Nädelchen, die exact bei 176° unter Anhydridbildung schmelzen. Die Analyse derselben ergab bei Anwendung von 0.1521 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz 0.2182 g Kohlensäure und 0.0303 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_5BrO_4$	Gefunden
C	39.18	39.13 pCt.
H	2.04	2.21 «

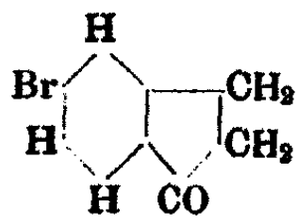
Die Säure ist also eine Bromphtalsäure und lieferte dementsprechend mit Resorcin und Clorzink auch glatt die Fluoresceïn-Reaction. Der bei wiederholter Sublimation constant bleibende Schmelzpunkt ihres Anhydrids lag bei 130,5—131,5. Nach diesem Befund der Schmelzpunkte von Säure und Anhydrid ist nicht zu bezweifeln, dass die *α*-Bromphtalsäure von Guareschi[1]) vorliegt (Schmelzpunkt 174—176, später auch 175—178 und 178,5; Anhydrid 131—132, später 133—134). Dieselbe wird von Guareschi auf Grund ihrer Entstehung aus 4.8-Bibromnaphtalin als *v*-Bromphtalsäure angesprochen[2]).

In der That kommt ihr auch diese Constitution zu, denn sie entsteht, wie weiter unten gezeigt wird, auch aus dem Bromhydrindon aus *o*-Bromhydrozimmtsäure, welches nur die *v*-Bromphtalsäure geben kann.

Dem der erhaltenen Bromphtalsäure zu Grunde liegenden *m*-Bromhydrindon kommt also die Constitution:



zu, daneben ist aber sehr wahrscheinlich auch das Isomere von der Form:



vorhanden.

---

[1]) Guareschi, Lieb. Ann. 222, 292; diese Berichte XXI, 528 (Ref).
[2]) Guareschi, diese Berichte XXI, 558.

Dafür spricht 1) der Umstand, dass die erhaltene reine *v*-Bromphtalsäure nur einen geringen Bruchtheil des gesammten Oxydationsproductes ausmachte und im Gegensatze zu den Phtalsäuren aus *o*- und *p*-Bromhydrindon sich nur schwierig hatte reinigen lassen: dafür spricht ferner, dass das erhaltene *m*-Bromhydrindon je nach seiner Behandlung im Schmelzpunkt zwischen 122—127° variirte. Vor Allem aber fällt ins Gewicht, dass Hr. Dr. Zsigmondy[1]) aus dem Chlorhydrindon aus *m*-Chlorhydrozimmtsäure neben einer zweiten nicht näher untersuchten Säure vom Schmelzpunkt 176—180°, deren Eigenschaften ebenfalls auf eine Phtalsäure hinweisen, die asymmetrische Chlorphtalsäure erhielt, deren Constitution absolut fest steht. Es geht daraus hervor, dass die in der *m*-Stellung substituirten Halogenhydrozimmtsäuren sowohl nach der *o*- wie nach der *p*-Seite der Substituenten sich zum Ringe schliessen können und wahrscheinlich wird es von den besonderen Bedingungen bei der Condensation, namentlich von der Temperatur, abhängen, welche von beiden Ringschliessungen erfolgt resp. vorzugsweise begünstigt ist.

Oxydation des *p*-Bromhydrindons.

Dieselbe wurde wie oben vorgenommen und gab einen schwach gelblichen, krystallinischen Rückstand. Derselbe wurde ebenfalls mit Chloroform gereinigt und lieferte so die Säure als weisses Pulver vom Schmelzpunkt 170,5. Mit Resorcin und conc. Schwefelsäure gab dasselbe die Fluoresceïnreaction. Beim Erhitzen wurde daraus ein zunächst öliges, beim Erkalten aber rasch krystallinisch erstarrendes Anhydrid vom Schmelzpunkt 106,5—107,5° erhalten. Die Säure ist hiernach identisch mit der von Nourrisson[2]) und nothwendig die asymmetrische Bromphtalsäure.

Oxydation von *o*-Bromhydrindon.

Dieselbe musste zur *v*-Bromphtalsäure von Guareschi führen. Ich verfuhr bei der Oxydation wie oben und erhielt nach dem Eindampfen einen gelben Rückstand. Derselbe wurde wiederum mit Chloroform gereinigt und lieferte eine Säure vom Schmelzpunkt 182 bis 183°.

Der Schmelzpunkt des zugehörigen, öfters sublimirten, glänzend weissen Anhydrids lag bei 132.5—133.5. Die daneben auftretenden, nicht ganz unerheblichen Mengen kohliger Theilchen erklären wohl, warum die Säure einige Grade höher schmolz, als ich früher bei der *v*-Bromphtalsäure aus *m*-Bromhydrindon gefunden hatte. Ein Zweifel an der Identität beider Säuren kann nicht bestehen.

---

[1]) Zsigmondy, Inaug.-Diss. München, 1890.
[2]) Nourrisson, diese Berichte XIX, 1016.

Oxydation von *p*-Chlorhydrindon.

Das in der früher angegebenen Weise leicht zu erhaltende krystallinische Oxydationsproduct wurde wiederholt mit Chloroform gewaschen. Die Säure bleibt dabei als schön weisses Pulver zurück, welches den Schmelzpunkt 150—150.5° zeigte und mit Resorcin und Schwefelsäure in glatter Weise die Fluoresceïnreaction gab. Das Anhydrid wurde bei der ersten Sublimation in bei Berührung erstarrenden Oeltropfen erhalten, weiterhin sublimirt es sogleich in weissen Kryställchen vom Schmelzpunkt 98.5°. Die erhaltene Säure muss nothwendig die asym. Chlorphtalsäure sein. In den Schmelzpunkten stimmt sie mit den in der Literatur für die asym. Chlorphtalsäure und deren Anhydrid angegebenen Schmelzpunkten fast genau überein: 150—150.5° zu 148°[1]); Anhydrid: 98.5° zu 95°[2]) und 96—97°[3]). Für die *o*-Chlorphtalsäure findet man 179—181°[4]) und 184°[5]); für das Anhydrid derselben 122°[6]) und 124.5—125°[7]).

Bezüglich aller hier nicht erwähnten Einzelnheiten verweise ich nochmals auf meine Inaug.-Dissertation, München 1892.

---

305. H. Kiliani: Ueber Digitalonsäure.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Unterwirft man das Zuckergemenge, welches bei der Spaltung des reinen Digitalins entsteht, der Oxydation durch Brom, so bildet sich, wie ich kürzlich mittheilte[8]), neben *d*-Gluconsäure eine bisher nicht bekannte Verbindung, die Digitalonsäure, $C_7H_{14}O_8$. Im Nachfolgenden sollen einige weitere Beiträge zur Kenntnis dieser in mehrfacher Hinsicht interessanten Substanz geliefert worden.

Wird die Spaltung des Digitalins nach Schmiedeberg durch wässrige Salzsäure in zwei Abschnitten bewerkstelligt, so tritt vor-

---

[1]) Claus und Dehne, diese Berichte XV, 320 und Réc., Lieb. Ann.
[2]) Claus und Dehne, l. c.
[3]) Rée, l. c.
[4]) Krüger, diese Berichte XVIII, 1759.
[5]) Guareschi, diese Berichte XX, 509 (Ref.).
[6]) Krüger, l. c.
[7]) Guareschi, l. c.
[8]) Archiv der Pharmacie Bd. 230, S. 250.

wiegend bei der zweiten Phase der Reaction derjenige Zucker auf, welcher in Digitalonsäure verwandelt werden kann; die Dextrose wird also auch aus dem Digitalin zuerst abgespalten.[1])

Die l. c. beschriebene Methode zur Trennung der Digitalonsäure von der Gluconsäure, welche sich auf die Thatsache gründet, dass von der ersteren das Lacton, von der letzteren aber das Baryumsalz gut krystallisirt, kann durch das folgende, weit bequemere Verfahren ersetzt werden:

Das zum dünnen Syrup verdampfte Gemenge beider Säuren wird mit $^1/_3$ seines Gewichtes 93procentigen Alkohols vermischt und dann viermal mit Aether geschüttelt. Das Lacton der Digitalonsäure geht hierbei (ähnlich wie das Saccharin[2])) mit nur sehr wenig Gluconsäure in den Aether über und ist darnach sehr leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen.

Das Lacton der Digitalonsäure reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab $[\alpha]_D = -79.4^0$ ($p = 0.4037$ g; $[p + q] = 12.1133$; $l = 1^{dm}$; $t = 28^0$ C.; $d = 1.0084$; $\alpha = -2.669^0$).

Betreffs der Krystallform des Lactons verdanke ich Hrn. Director Dr. von Haushofer die folgende Mittheilung:

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss $a : b : c = 0.9243 : 1 : 0.3662$.

Kurzprismatische farblose Krystalle, an welchen die Prismen ∞P und $\infty \breve{P}_{\frac{1}{2}}$ meist im Gleichgewichte ausgebildet sind, an den Enden begrenzt durch das Brachydoma $\breve{P}\,\infty$. In Andeutungen wurde auch $\infty \breve{P}\,\infty$ beobachtet.

	Gemessen	Berechnet
(110) (1$\bar{1}$0) =	*85° 30′	— —
(210) (2$\bar{1}$0) =	128° 19′	130° 24′
(110) (011) =	103° 32′	103° 30′
(011) (0$\bar{1}$1) =	*139° 46′	— —

Der Rest des vorläufig nur in geringer Menge vorhandenen Materials wurde zu zwei Versuchen benutzt, von denen ich einige Aufschlüsse über die Constitution der Säure erhoffte, von denen aber leider nur der eine zu sicherem Resultate führte.

Zunächst wurden 1.3 g Lacton in 100 g Wasser mit dem aus 35 g Silbernitrat bereiteten Silberoxyd 14 Stunden auf 50° erhitzt; dann fügte ich tropfenweise Salzsäure hinzu, bis alles gelöste Silber,

---

[1]) Vergl. ebenda S. 262.

[2]) Diese Berichte XV, 701.

sowie das an dem Aufbrausen erkennbare kohlensaure Silber in Chlorsilber verwandelt waren. Die filtrirte Lösung wurde destillirt und das Destillat mit kohlensaurem Silber neutralisirt. Es lieferte hierauf beim Verdunsten im Vacuum 0.5 g essigsaures Silber:

0.3344 g Salz hinterliessen beim Glühen 0.2786 g Silber.

	Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden.
Ag	64.59	64.13 pCt.

Die bei der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit war frei von Glycolsäure.

Nach den früheren Erfahrungen bei den Saccharinen darf man hieraus schliessen, dass die Digitalonsäure sicher ein Methyl an Kohlenstoff gebunden enthält, höchst wahrscheinlich aber kein Oxymethyl (CH_2OH) besitzt.

Alsdann wurden 3 g des Digitalonsäurelactons der Einwirkung von kochender Jodwasserstoffsäure unterworfen. Leider entstehen aber hierbei mindestens drei, wahrscheinlich sogar vier verschiedene Producte: ein durch Kali nicht angreifbares Oel (vermuthlich ein Kohlenwasserstoff), ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Lacton (Heptolacton?) und eine Säure von gleicher Eigenschaft (Heptylsäure?); endlich scheint noch in geringer Menge ein jodhaltiges Oel aufzutreten. Bei dieser Sachlage konnte natürlich wegen der kleinen Quantität, in welcher jedes einzelne dieser Producte erhalten wurde, von einer sicheren Identificirung derselben keine Rede sein. Der Versuch soll wiederholt werden, sobald mehr Material vorliegt.

---

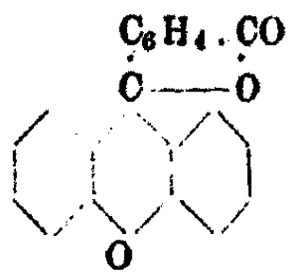
306. Richard Meyer und Hermann Hoffmeyer: Zur Kenntniss der Fluoresceïngruppe.

(Eingegangen am 25. Juni.)

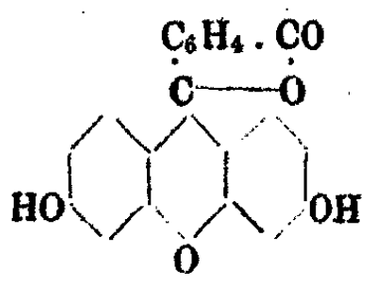
Vor Kurzem haben wir einige Versuche mitgetheilt, durch welche der Nachweis geführt wurde, dass die, von Baeyer entdeckte, und von ihm Phenolphtaleïnanhydrid genannte Verbindung als die Muttersubstanz der Fluoresceïngruppe zu betrachten sei[1]). Die muthmassliche Constitution dieses Körpers, welchen wir mit dem Namen Fluoran belegt haben, und seine Beziehung zum Fluoresceïn drückten wir durch die folgenden Formeln aus:

---

[1]) Diese Berichte XXV, 1385. [Die Formel des Dibromfluorans ist in dieser Abhandlung S. 1387 durch einen Druckfehler irrig angegeben; sie lautet $C_{20}H_{10}Br_2O_3$]. — S. auch diese Berichte XXI, 3376; XXIV, 1412; 2600.



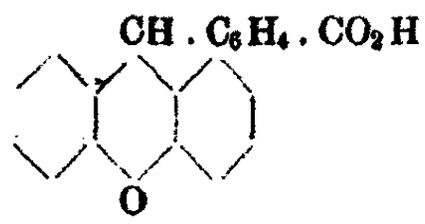
Fluoran



Fluorescein

Die Richtigkeit der Formel für das Fluoran war aber noch durch das Experiment zu erhärten, und erst wenn es gelang, sie zu begründen, konnte auch die Frage nach der Natur des Fluoresceïns und der ihm verwandten Körper als endgültig gelöst betrachtet werden.

Als ein geeigneter Ausgangspunkt für die dahin zielende Untersuchung erschien uns die, von Baeyer und auch von uns durch Reduction des Fluorans erhaltene Säure $C_{20}H_{14}O_3$, welche man wohl zweckmässig als Hydrofluoransäure bezeichnen kann, und welcher aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel



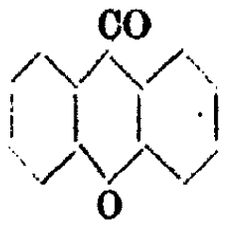
zu ertheilen war. Diese Säure dachten wir durch Abspaltung von Kohlensäure abzubauen, und dann weiter zu Verbindungen zu gelangen, von deren Bildungsweise und Constitution wir die endliche Lösung der von uns studirten Frage erwarteten. Es wurde deshalb 1 Theil Hydrofluoransäure mit 3 Theilen gebranntem Kalk destillirt. Wir erhielten dabei ein braunes öliges, z. Th. erstarrendes Destillat, welchem durch kalten Aether eine schmierige Masse entzogen werden konnte, während eine krystallinische Substanz zurückblieb. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, anfangs gelben, schliesslich farblosen Nadeln erhalten. Ihre Untersuchung führte zu dem überraschenden Ergebniss, dass sie aus Xanthon bestand.

Es wurde nun auch das Fluoran selbst der Destillation mit Kalk unterworfen. 1 Theil Fluoran und 4 Theile gebrannter Kalk wurden entweder in Verbrennungsröhren, oder in schwer schmelzbaren Glasretorten erhitzt. Das Destillat glich ganz dem im vorherigen Falle erhaltenen; es erstarrte z. Th. direct in langen, spiessigen Krystallnadeln. Auch hier wurde durch Waschen mit kaltem Aether, und mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus kochendem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, leicht reines Xanthon erhalten. Dasselbe bildete lange, dünne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 173°. In concentrirter Schwefelsäure lösten sie sich mit hellgelber Farbe

und der, für das Xanthon so überaus charakteristischen, hellblauen Fluorescenz. Die Elementaranalyse führte zur Formel des Xanthons, $C_{13}H_8O_2$.

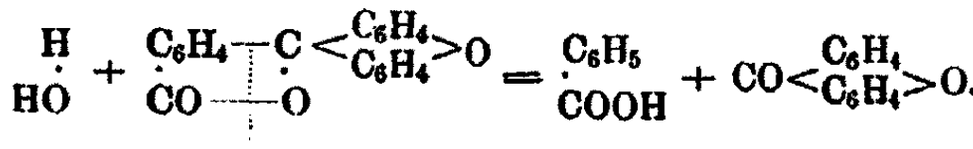
	Berechnet	Gefunden
C	79.59	79.59 pCt.
H	4.08	4.15 „

Auf die nahen Beziehungen zwischen der angenommenen Formel des Fluorans und derjenigen des Xanthons



ist bereits an anderer Stelle hingewiesen worden[1]). Wir haben deshalb auch schon früher Versuche zur Synthese des Fluorans mit Hülfe des Xanthons gemacht, welche aber nicht zu dem gewünschten Ziele führten[2]). Die Abspaltung von Xanthon aus dem Fluoran beweist indessen, dass in letzterem der Atomcomplex des ersteren enthalten ist, vor allem jener, aus einem Sauerstoff und 5 Kohlenstoffatomen bestehende, sechsgliedrige Ring, welcher offenbar bei beiden Körpern als der Träger ihrer starken Fluorescenz erscheint. Hiernach aber kann die Formel des Fluorans und der Hydrofluoransäure, sowie diejenige des Fluoresceïns, zu deren Begründung die vorliegenden Versuche angestellt wurden, als bewiesen betrachtet werden.

Die Ueberführung des Fluorans in Xanthon kann nicht wohl anders, als unter gleichzeitiger Abspaltung von Benzoësäure erfolgen:



Es ergab sich also noch die Aufgabe, die Bildung der Benzoësäure bei diesem Processe experimentell zu beweisen. Da die Reaction durch Erhitzen mit Kalk erfolgt, war aber anzunehmen, dass

[1]) Jahrbuch der Chemie, herausgegeben von Richard Meyer, I, 455.

[2]) Das Xanthon bereiteten wir sowohl aus Salol, als aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid. Perkin sen., welcher die letztere Darstellungsmethode entdeckt hat (diese Berichte XVI, 339), nimmt an, dass dabei zunächst das Anhydrid der Salicylsäure entsteht, welches erst bei der Destillation in Kohlensäure und Xanthon zerfällt. Wir haben eine Beobachtung gemacht, welche für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht: bei der Destillation des Reactionsproductes tritt, nachdem Essigsäure und Essigsäureanhydrid übergegangen sind, bei weiterer Temperatursteigerung starkes Schäumen ein, und das in reichlicher Menge entweichende Gas erwies sich in der That als Kohlensäure.

man an Stelle der Benzoësäure Benzol im Destillate finden würde. Diese Erwartung hat der Versuch denn auch bestätigt. Schon in einem Producte, welches ohne besondere Vorsichtsmaassregeln aufgefangen worden war, konnte die Anwesenheit von Benzol ohne Schwierigkeiten nachgewiesen werden. Um aber ganz sicher zu gehen, wurde die Destillation des Fluorans mit Kalk noch einmal in einer, mit Kühler verbundenen Röhre vorgenommen. Der Inhalt der Vorlage wurde dann aus dem Wasserbade destillirt, und so eine Flüssigkeit erhalten, welche mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, alle Eigenschaften des Benzols zeigte. Sie siedete zwischen 80 und 83°. In einem Kältegemisch erstarrte sie vollständig; reines, thiophenfreies, von Kahlbaum bezogenes Benzol zeigte in derselben Kältemischung dasselbe Verhalten. — Ein Theil des Kohlenwasserstoffs wurde dann noch in Nitrobenzol, und weiter in Anilin übergeführt, und letzteres durch die Chlorkalk- und Fichtenspahnreaction, sowie durch die Schwerlöslichkeit des Sulfates identificirt.

Wie die obige Gleichung zeigt, kann die Spaltung des Fluorans in Xanthon und Benzoësäure nur unter Aufnahme von Wasser erfolgen. Dies mag auffallen bei einem Processe, der unter dem Einflusse erhitzten Aetzkalkes vor sich geht. Es ist aber zu bemerken, dass immer ein Theil der Substanz zerstört wird — die Ausbeuten sind deshalb auch nur mässige — und so die Elemente des Wassers zur Verfügung stehen. Die Bildung des Xanthons aus der Hydrofluoransäure setzt offenbar eine, im Laufe der Reaction stattfindende Oxydation voraus.

Destillirt man Hydrofluoransäure, statt mit Kalk, mit Baryt oder Natronkalk, so wird kein Xanthon erhalten, sondern ein, bei etwa 145° schmelzender, in farblosen Nadeln krystallisirender Körper; derselbe entsteht auch bei der Destillation von Fluoran mit Natronkalk und Zinkstaub. Er wird gegenwärtig näher untersucht, und kann darüber hoffentlich bald berichtet werden.

Braunschweig, Herzogl. techn. Hochschule. Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

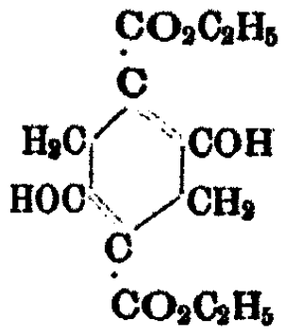
307. Adolf Baeyer: Synthese des Dihydro-*p*-Xylols.

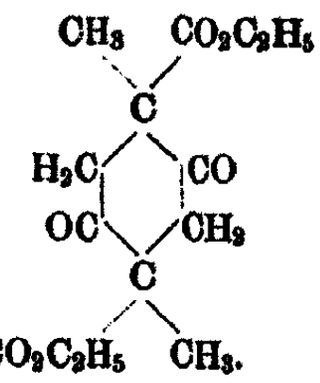
[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

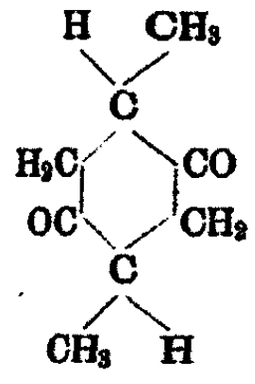
In der Mittheilung »über die Synthese des Dihydrobenzols« [1]) habe ich Versuche angekündigt, welche den Zweck haben zwei Alkylgruppen in der Parastellung in das Diketohexamethylen einzuführen. Dieselben haben nun den gewünschten Erfolg gehabt.

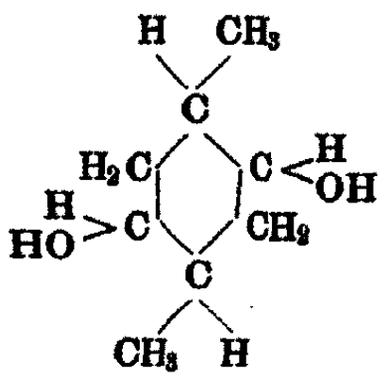
Behandelt man die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers mit Jodmethyl, so erhält man ein in verdünnten Alkalien unlösliches Oel, welches bei 14 mm Druck bei circa 192° siedet. Das Destillat scheidet beim Erkalten farblose bei 72.5° schmelzende Krystalle ab, welche die Zusammensetzung eines Dimethyl-Succinylobernsteinsäureäthers besitzen. Da dieser Körper mit Phenylhydrazin sehr leicht ein farbloses bei 207° schmelzendes Hydrazon liefert, ist er als der Aether einer Dimethyl-diketo-hexamethylendicarbonsäure zu betrachten.





Nach Analogie mit dem Succinylobernsteinsäureäther liefert das methylirte Derivat beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure das sehr schön in langen Nadeln krystallisirende und bei 93° schmelzende Dimethyl-diketo-hexamethylen, welches durch Reduction in den syrupförmigen Dimethylchinit übergeführt werden kann:

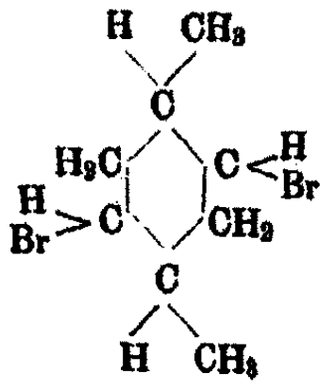


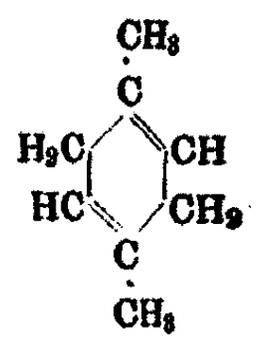


Das letzterem entsprechende Dibromid liefert endlich beim Erwärmen mit Chinolin Dihydro-*p*-xylol. Ich glaube, aber ohne streng

[1]) Diese Berichte XXV, 1840.

beweisen zu können, dass den beiden doppelten Bindungen in diesem Kohlenwasserstoff die Stellung Δ 1.4 zukommt. Die Entstehung des Dihydroxylols wäre demnach folgendermaassen zu erklären:





Dihydro-*p*-xylol siedet bei circa 133—134° (720 mm Druck) und riecht terpentin-, nicht lauchartig wie das Dihydrobenzol. Es ist sehr veränderlich. Permanganat wird sofort gebräunt, Bromwasserstoff giebt sofort ein krystallisirendes Additionsproduct, Brom in Chloroformlösung wird sofort entfärbt, aber unter ziemlich reichlicher Bromwasserstoffentwicklung. Das Product scheidet nach einiger Zeit Krystalle ab. Mit alkoholischer Schwefelsäure färbt es sich gelbroth, nicht blau wie das Dihydrobenzol. Ein krystallisirendes Nitrosit konnte nicht erhalten werden.

Die angeführten Eigenschaften gestatten noch nicht zu entscheiden, ob dieses Hydroxylol einem der bekannten Terpene entspricht. Jedenfalls verhält es sich aber wie ein Terpen, und es ist damit die Frage nach der Synthese der Terpene der Limonenreihe als gelöst zu betrachten.

Die Darstellung von Terpenen, die sich vom Cymol ableiten, kann durch Einführung von Methyl und Isopropyl in den Succinylobernsteinsäureäther erfolgen, da letztere Gruppe, wenn auch etwas schwieriger als das Methyl, in entsprechender Weise in den Aether eintritt.

Ferner bin ich mit Versuchen beschäftigt, Aethylenbromid und Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers einwirken zu lassen. Gelingt es hierdurch eine Brücke von einem oder zwei Kohlenstoffatomen zwischen zwei Parakohlenstoffatomen zu schlagen, so wird man zu Substanzen von ganz besonderem Interesse gelangen.

Schliesslich sei bemerkt, dass das Cantharen wahrscheinlich das entsprechende Derivat des Orthoxylols ist.

Hr. Dr. Rupe hat mir auch bei dieser Arbeit auf das Eifrigste geholfen.

308. C. Liebermann und A. Hartmann: Zur Condensation der Zimmtsäure mit Kohlenwasserstoffen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni von Hrn. C. Liebermann.)

Gelegentlich unserer früheren Mittheilung[1]) über die Condensation der Zimmtsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen hatten wir hervorgehoben, dass diese Condensation, namentlich für das Benzol am besten mit der Allozimmtsäure verlaufe. Um dieses kostbare Material zu schonen, haben wir uns bemüht Verhältnisse zu ermitteln, unter denen sich auch mit der gewöhnlichen Zimmtsäure gut arbeiten lässt.

Dies Ziel haben wir auch erreicht, und zugleich einen weiteren Einblick in die Condensation der Zimmtsäure gewonnen.

Wir wollen hier zunächst über einen Versuch berichten, der feststellen sollte, welchen Einfluss gegenüber der bisher benutzten höchst vorsichtigen, eine energischere Einwirkung des Condensationsmittels (Schwefelsäure) auf die Reaction von (gewöhnlicher) Zimmtsäure und Benzol haben möchte. Zu dem Zweck wurden je 25 g Zimmtsäure mit 50 g Benzol und 125 g engl. Schwefelsäure ohne Abkühlung gemischt und unter öfterem Umschütteln solange auf dem Wasserbade (bei etwa 50°) erwärmt, bis alle Zimmtsäure verändert war. Man erkennt diesen Punkt leicht daran, dass eine kleine Probe der Mischung, mit Sodalösung übersättigt und abgekühlt, Kaliumpermanganatlösung in der Kälte nicht mehr sofort reducirt. Dieser Zustand war nach etwa 1—2 Stunden unter deutlich sichtbarem Schwinden der Benzolschicht eingetreten. Das Ganze wurde hierauf in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die vom Aether aufgenommene Substanzmenge beträgt etwa $^2/_3$ vom Gewicht der angewendeten Zimmtsäure. Der Rest der Zimmtsäure geht bei dieser Anordnung des Versuchs in Sulfosäuren über[2]). Diese Sulfosäuren haben wir nicht eingehender untersucht, sondern uns damit begnügt festzustellen, dass sie grossentheils nicht mehr der Zimmtsäure, sondern bereits dem Condensationsproduct der letzteren mit Benzol, der Diphenylpropionsäure, angehören, indem sie, in bekannter Weise isolirt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220° Diphenylpropionsäure abspalten, welche mit der früher (l. c.) beschriebenen, durch ihre Eigenschaften und die Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79.33	79.64 pCt.
H	6.75	6.19 »

[1]) Diese Berichte XXV, 957.

[2]) Betreffs thunlichster Vermeidung dieser Verluste siehe weiter unten.

identificirt wurde. Das Auftreten dieser Sulfosäure kann nicht überraschen, da wir festgestellt haben, dass Diphenylpropionsäure sich mit concentrirter Schwefelsäure sehr leicht sulfurirt.

Die die Gesammtheit der nichtsulfurirten Producte enthaltende Aetherbenzolschicht hinterliess beim Abdestilliren eine gelbliche halbfeste Masse. Diese wurde mit Sodalösung ausgekocht, in welcher sich die Säuren lösten, während ein indifferentes Product ungelöst blieb. Letzteres bildete ein halbzähes Oel, das sich schlecht abfiltriren liess und daher mit Aether aufgenommen wurde, bei dessen Verdunstung es als allmählich erstarrende Krystallmasse zurückblieb. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Wasserzusatz wurde sie in schönen glasglänzenden farblosen Nadeln krystallisirt erhalten. 25 g Zimmtsäure lieferten bei obigem Verfahren 3—4 g dieser Substanz.

Die aus der zuvor ausgeätherten Sodalösung freigemachten und wieder ausgeätherten Säuren hinterblieben beim Abdestilliren des Aethers als eine krystallinische, aber etwas zähe Masse von ungefähr dem halben Gewicht der angewendeten Zimmtsäure. Rührt man sie vorsichtig mit wenig Aether an, so geht das Meiste in Lösung, und es bleibt nur wenig — etwa 15 pCt. — einer in Aether schwer löslichen Säure zurück. Letztere lässt sich leicht durch erneutes Auskochen mit Aether, und durch schliesslicheo Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in dem sie gleichfalls, im Gegensatz zur Diphenylpropionsäure, schwer löslich ist, reinigen.

Die Hauptmenge der Säuren, welche sich im Aether befindet, reinigt man am besten, indem man etwas einer nicht weiter untersuchten schmierigen Säure, welche ihnen anhaftet, dadurch entfernt, dass man ihre ätherische Lösung mit unzureichenden kleinen Mengen Sodalösung ausschüttelt. Dies wird solange fortgesetzt, bis eine Probe der Aetherlösung beim Verdampfen rein krystallinische Subtanz hinterlässt. In die Sodalösung geht dabei ausser Schmieren auch etwas durch die letzteren in Aether löslich gewordene ätherunlösliche Säure ein, die später leicht, wie oben, gereinigt werden kann. Die durch Abdunsten des so gereinigten Gesammtäthers erhaltene Säure wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder auch durch einmalige Hindurchführung durch ihr Kalksalz leicht schön weiss krystallisirt und völlig rein erhalten.

Die ätherlösliche Säure erwies sich ihrem ganzen Verhalten nach als identisch mit der von uns früher aus Allozimmtsäure gewonnenen:

Diphenylpropionsäure, $C_6H_5.CH(C_6H_5)CH_2.CO_2H$, sodass wir ihrer Beschreibung nur wenig hinzuzufügen haben. Der Schmelzpunkt, den wir zuerst wie früher zu 145° beobachteten, stieg bei der weitest getriebenen Reinigung auf 149°, welches demnach wohl der richtige Schmelzpunkt der Säure sein dürfte. Die Säure erscheint vollständig einheitlich.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79.45	79.65 pCt.
H	6.23	6.19 »

Das ziemlich leicht lösliche Kalksalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ca$
Ca	8.32	8.14 pCt.

Das als schwerer weisser lichtbeständiger Niederschlag fallende Silbersalz gab:

	Gefunden		Ber. $C_{15}H_{13}O_2Ag$
Ag	32.33	32.57	32.43 pCt.

Da diese Säure, welche den Hauptbestandtheil der Zimmtsäure-Benzolcondensation ausmacht, sich demnach jetzt leicht in grösserem Maassstabe darstellen lässt, versuchten wir noch ihre Constitution als β, β-Diphenylpropionsäure, welcher wir bisher aus mehr theoretischen Gründen den Vorzug vor der Auffassung als β, α-Diphenylpropionsäure gegeben hatten, experimentell zu begründen. Dies erreicht man leicht durch Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat indem hierbei Benzophenon entsteht. Zu dem Zweck lässt man zu der in etwas Alkalicarbonat gelösten Säure, welche sich in einem Kolben am absteigenden Kühler befindet, langsam etwa 5 procentige Permanganatlösung tropfen, während gleichzeitig ein eingeleiteter Strom von Wasserdampf das gebildete Benzophenon in die Vorlage übertreibt. Daselbst sammelt es sich in Form kleiner bald erstarrender Oeltröpfchen an.

Die Ausbeute an Benzophenon ist recht bedeutend, wenn sie auch der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2 . CH . CH_2 . CO_2H + O_5 = (C_6H_5)_2CO + 2H_2O + 2CO_2$$

nicht ganz entspricht, da immer gleichzeitig Benzoësäure zu ungefähr gleichen Theilen entsteht.

Das so erhaltene Benzophenon schmolz richtig bei 48° und siedete bei 305° (corr.), das Destillat erstarrte auf Zusatz eines Krystallsplitterchens von Benzophenon vollständig. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}O$
C	85.46	85.71 pCt.
H	5.66	5.50 »

Ausserdem stellten wir zur Identificirung des so gewonnenen Benzophenons dessen Oxim und Hydrazon dar und überzeugten uns, dass die Eigenschaften dieser Verbindungen mit den über sie vorhandenen Angaben vollständig übereinstimmten. Benzophenon kann bei der Oxydation nur aus der $\beta\beta$-Diphenylpropionsäure, $(C_6H_5)_2 . CH . CH_2 . CO_2H$, entstehen, während die α-β-Verbindung, $C_6H_5 . CH . CH(C_6H_5) . CO_2H$, Dehydrobenzoïn oder Benzil geben müsste.

Phenylendiphenyldipropionsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H\\CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H\end{matrix}.$$

Die unter den Condensationsproducten der Zimmtsäure mit Benzol erwähnte, in Aether unlösliche Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nädelchen und zeigt einen sehr hohen Schmelzpunkt, der für die reine Säure bei 235° lag. Kaliumpermanganat reducirt ihre Lösung in Soda nicht alsbald. Aus den analytischen Bestimmungen ergiebt sich für sie die Formel $C_{24}H_{22}O_4$.

	Gefunden		Ber. für $C_{24}H_{22}O_4$
C	76.46	76.48	77.00 pCt.
H	6.07	6.09	5.89 »

Das Calcium- und Baryumsalz sind mässig löslich, so dass z. B. eine concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes mit Calciumchlorid einen Niederschlag giebt, während eine verdünntere Lösung dies nicht thut.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der Säure mit reinem Baryumcarbonat und Eindampfen des Filtrats bis zur Krystallhaut dargestellt. Allmählich krystallisirt dann ein Salz in feinen Nädelchen aus, welches 7 Moleküle Krystallwasser enthält. Das Krystallwasser verliert es grösstentheils schon im Luftpumpenexsiccator, vollständig bei 105°.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{20}O_4Ba + 7H_2O$
H_2O	19.82	19.84 pCt.

im entwässerten Salz:

Ba	26.78	26.84	26.91 pCt.

Das Silbersalz fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes als weisses Pulver:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{20}O_4Ag_2$
Ag	36.72	36.73 pCt.

Die Entstehung der Phenylendiphenyldipropionsäure erklärt sich leicht durch eine weitergehende Condensation eines Molekül Diphenylpropionsäure mit 1 Molekül Zimmtsäure oder anders ausgedrückt so, dass ein Molekül Benzol sich nicht zu einem sondern zu 2 Molekülen Zimmtsäure addirt:

$$C_6H_6 + 2\,CH<\begin{matrix}C_6H_5\\CH:CO_2H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H\\CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H\end{matrix}$$

Aehnlich wie das Benzol condensirt sich nach Versuchen, die Herr stud. Karsten in meinem Laboratorium in Angriff genommen hat, auch das Toluol mit Zimmtsäure.

Wahrscheinlich ist auf eine ähnliche Condensation auch die Bildung der Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$, welche E. Erdmann[1]) bei der

Einwirkung von Schwefelsäure auf Zimmtsäure erhielt, zurückzuführen. Schon Erdmann nimmt als möglich an, dass dabei ein Molekül Zimmtsäure mit einem Molekül aus dieser Säure abgespaltenem Styrol zusammengetreten sei:

$$C_8H_8 + C_9H_8O_2 = C_{17}H_{16}O_2.$$

Ein Versuch, Distyrensäure direct aus Zimmtsäure und Benzol darzustellen, hat uns übrigens das gewünschte Resultat nicht ergeben.

Phenylhydrindon $C_6H_4\begin{cases}CH\,.\,C_6H_5\\ \\ CO\end{cases}CH_2$.

Es bleibt jetzt noch das indifferente Product zu besprechen, welches, wie oben berichtet, aus der Zimmtsäure-Benzolcondensation hervorgeht. Diese Substanz ist auch in warmen Alkalilösungen unlöslich. Sehr leicht löst sie sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie schmilzt bei 78°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{12}O$.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{12}O$
C	86.43	86.47	86.54 pCt.
H	5.92	5.87	5.77 »

Dass die Verbindung entsprechend der oben angenommenen Formel ein Keton ist, zeigen folgende Derivate.

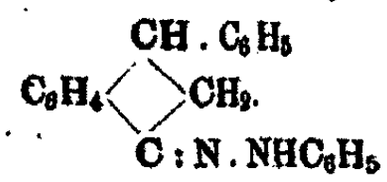
Phenylhydrindonoxim, $C_6H_4\begin{cases}CH\,.\,C_6H_5\\ \\ C:NOH\end{cases}CH_2$,

wird durch Kochen des Phenylhydrindons mit etwas überschüssigem Hydroxylaminsalz im achtfachen Gewicht 95procentigen Alkohols erhalten. Nach einigen Stunden erstarrt die Masse beim Erkalten zu hübschen Nadeln. In Alkohol gelöst geben sie bei Wasserzusatz eine Milch, die sich bald in Krystalle verwandelt, die bei 141° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{13}NO$
C	79.93	80.72 pCt.
H	6.14	5.83 »
N	5.83	6.28 »

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich. In Alkalien ist dieselbe löslich, Fehling'sche Lösung reducirt sie auch beim Aufkochen nicht. Rauchende Salzsäure spaltet dagegen Hydroxylamin ab. Ein isomeres Oxim war in der Substanz nicht aufzufinden.

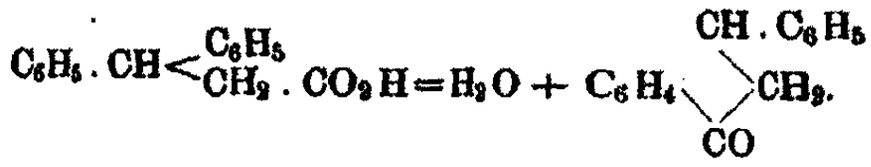
Phenylhydrazon des Phenylhydrindons,



Erwärmt man 1 g Phenylhydrindon in soviel Alkohol, dass eine wässerige Lösung von 0.8 g salzsaurem Phenylhydrazin und 0.4 g Natriumacetat keinen bleibenden Niederschlag hervorruft, einige Stunden auf dem Wasserbad, so scheidet sich das Hydrazon in gelblichen Krystallen aus, die bei 130° schmelzen. Sie sind in Alkali unlöslich und reduciren Fehling'sche Lösung erst nach langem Kochen theilweise. Aus Alkohol umkrystallisirt ergaben sie:

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$
C	85.24	84.63	84.57 pCt.
H	6.33	6.31	6.05 »
N	9.34	—	9.38 »

Das Phenylhydrindon bildet sich demnach aus der in der Zimmtsäure-Benzolcondensation entstandenen Diphenylpropionsäure durch die wasserentziehende Kraft der concentrirten Schwefelsäure:



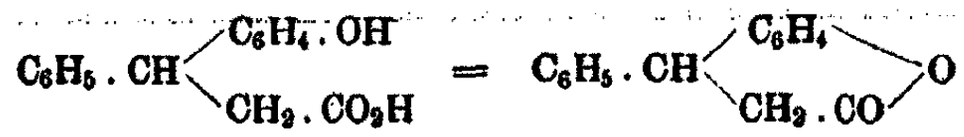
Dementsprechend entsteht diese Verbindung nicht oder nur in minimaler Ausbeute, sobald man die Condensation mit einer durch etwas Wasser oder Eisessig geschwächten Schwefelsäure ausführt, obwohl diese noch die Condensation zu Diphenylpropionsäure hervorruft. Handelt es sich dagegen nicht darum, Phenylhydrindon, sondern eine möglichst gute Ausbeute an Diphenylpropionsäure zu erzielen, so wendet man deshalb mit etwa 10 pCt. Wasser verdünnte englische Schwefelsäure für die Condensation an. Hierbei ist der Verlust durch Bildung von Sulfosäuren (s. o.) selbstverständlich viel geringer als bei Anwendung der oben benutzten Reactionsverhältnisse. Auch unter diesen Verhältnissen bildet sich noch gleichzeitig etwas Phenylendiphenyldipropionsäure.

Aus der Klasse des Hydrindons ist bereits eine grössere Anzahl von Verbindungen durch die Arbeiten von Roser, König, Zincke u. A. bekannt. Namentlich aber haben v. Miller und Rhode[1]) zahlreiche Verbindungen dieser Gruppe durch Wasserentziehung aus substituirten Hydrozimmtsäuren dargestellt. v. Miller und Rhode kommen dabei zu der Ansicht, dass die Ringschliessung nur dann stattfinde, wenn die betreffende Hydrozimmtsäure im Benzolkern (wo-

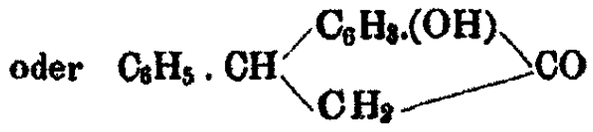
[1]) Diese Berichte XXIII, 1888.

möglich in der Metastellung) substituirt ist, oder ein Alkyl am α-Kohlenstoff der Seitenkette enthält. Dass die letztere Bedingung indessen nicht immer zuzutreffen braucht, zeigt die obige Bildung des Phenylhydrindons, welches in ganz analoger Weise, aber aus einer β-Phenylhydrozimmtsäure entsteht.

Diese leichte Bildung des fünfgliedrigen Hydrindonringes regte die Frage an, ob nicht vielleicht auch die in der früheren Arbeit[1]) von uns erhaltenen indifferenten Condensationsproducte der Zimmtsäure mit Phenol und den drei Dioxybenzolen, welche wir als Phenylhydrocumarin resp. Phenyloxyhydrocumarine bezeichnet haben, als Oxy- resp. Dioxyphenylhydrindone aufzufassen seien, d. h. ob sich hier der Ring vielleicht nicht wie damals angenommen sechsgliedrig, sondern gleichfalls fünfgliedrig, schliesse:



Oxydiphenylpropionsäure — Phenylhydrocumarin



Phenylhydrindon

Diese Frage ist insofern nicht uninteressant, als sie auf das grössere Bestreben bei geeigneter Gelegenheit den einen oder den anderen Ring zu bilden, Licht werfen könnte.

Dass unsere frühere Bezeichnung der mit dem Phenolen erhaltenen Condensationsproducte richtig ist, ergiebt sich indessen auch schon aus dem Umstand, dass das von uns beschriebene Phenylhydrocumarin in Alkalien unlöslich ist, während es darin löslich sein sollte, wenn es ein Phenyloxyhydrindon wäre. Ferner hat v. Pechmann[2]) bei einer der obigen nahe verwandten Synthese, nämlich der Reaction des Benzoylessigäthers mit Resorcin eine Verbindung erhalten, welche er als Phenyloxycumarin (Phenylumbelliferon) auffasst, und zwar mit vollem Recht, sowohl wegen der Art ihrer Synthese als auch weil die entsprechende Synthese mit dem Acetylessigäther die ganze Reihe der Cumarine liefert. Es erschien uns daher angezeigt, zu versuchen, unsere Phenylhydrocumarine zu den Pechmann'schen Verbindungen in Beziehung zu setzen. War unsere frühere Anschauung richtig, so musste unser Phenyloxyhydrocumarin aus Resorcin und Zimmtsäure die Hydroverbindung zu Pechmann's Phenylumbelliferon sein.

Der Versuch hat diese Ansicht bestätigt. Das β-Phenylumbelliferon v. Pechmann's, nach dessen Vorschrift dargestellt, wurde in

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2582 und XXV, 957.

[2]) Diese Berichte XVI, 2126.

alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natriumamalgam 2 Tage bei etwa 50—60° stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des vom Quecksilber abgegossenen Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Salzsäure gefällt. Hierbei schlug sich ein Oel nieder, das in Alkohol aufgenommen wurde. Eine Probe der Lösung mit Wasser versetzt fiel zwar milchig, schied aber nach einem Tage einzelne Kryställchen aus. Mittels dieser gelang es leicht, die Hauptmasse aus Alkohol durch vorsichtigen Wasserzusatz krystallinisch zu fällen. Die auf Porzellan abgetropften Krystalle liessen sich nun leicht umkrystallisiren, und gaben dabei seideglänzende, farblose Nadeln, welche bei 137° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	74.77	75.00 pCt.
H	5.21	5.00 »

Genau dieselben Eigenschaften zeigte beim directen Vergleich unser früheres gleich zusammengesetztes Oxyphenylhydrocumarin. Beide Verbindungen sind demnach identisch.

Hieraus folgt, dass die Zimmtsäure mit Phenolen sich zu den sechsgliedrigen Kernen der Cumarine condensiren lässt. In der That sind einige derartige Fälle complicirterer Art auch schon längere Zeit bekannt. Das durch die Condensation von Zimmtsäure mit Gallussäure entstehende Styrogallol von Jacobsen und Julius[1]) ist nämlich nach den Ermittelungen von Kostanecki's[2]) ein Dioxyanthracumarin, und mit anderen Oxybenzoësäuren bildet die Zimmtsäure ähnliche Anthracumarine.

Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet die Zimmtsäure nach dem vorstehend Mitgetheilten die fünfgliedrigen Hydrindonringe. Auch mit Phenylhydrazin bildet sie nach Knorr[3]) und zwar die fünfgliedrigen Pyrazolonringe. Zimmtsäure erweist sich daher, auch ganz abgesehen von ihren *o*-Amidoverbindungen als eine zur Ringbildung ganz hervorragend befähigte Säure.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

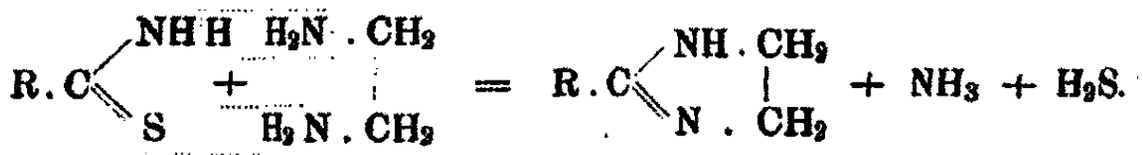
[1]) Diese Berichte XX, 2588
[2]) Diese Berichte XX, 3137.
[3]) Diese Berichte XX, 1107.

309. G. Forssel: Ueber die Einwirkung des Aethylendiamins auf Thioamide. I.

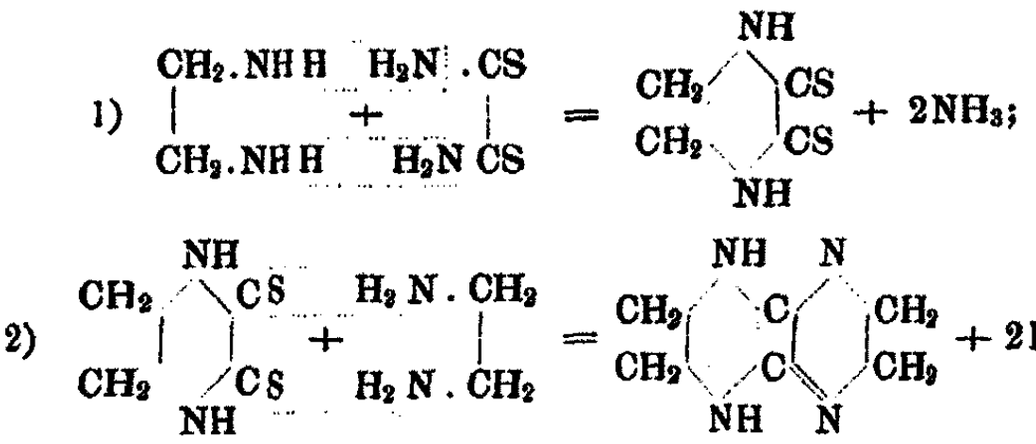
(Eingegangen am 30. Juni.)

Vor etwa einem Jahre habe ich in einer vorläufigen Mittheilung[1]) erwähnt, dass Aethylendiamin auf Rubeanwasserstoff (*Dithiooxamid*) und auf Thiobenzamid unter Austritt von Ammoniak und Schwefelwasserstoff einwirkt. Seitdem habe ich sowohl die hierbei erhaltenen schwefelfreien Körper etwas näher untersucht, als auch das *α*- und das *β*-Naphtoëthiamid derselben Reaction unterworfen und will nun über die Resultate der Untersuchungen berichten.

Was die Structurformeln der entstandenen Verbindungen betrifft, so giebt es bei den drei untersuchten Thioamiden von der allgemeinen Formel $R.CS.NH_2$ (R = Phenyl oder Naphtyl) nur eine Möglichkeit: die Reaction findet nach folgendem Schema statt:



Auch bei dem Rubeanwasserstoff ist mit der grössten Wahrscheinlichkeit derselbe Verlauf anzunehmen, aber mit Sicherheit kann dieses nur durch besondere Versuche festgestellt werden. Man könnte nämlich folgendes Schema, obwohl unwahrscheinlich, doch für möglich halten:



1. Einwirkung des Aethylendiamins auf Rubeanwasserstoff.

Ein Theil zerriebener Rubeanwasserstoff wurde mit zwei Theilen (etwa der anderthalbfachen berechneten Menge) Aethylendiaminhydrat vermischt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Anfangs unter starkem Aufschäumen vorgehende Gasentwicklung beendigt war. Zur Reinigung wurde das Reactionsproduct mit ein wenig Wasser angerührt, davon abgesaugt, auf dem Thonteller getrocknet und aus

[1]) Diese Berichte XXIV, 1846.

kochendem, starkem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 60—70 pCt. der berechneten Menge.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_{10}N_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_6	52.17	52.78	—	52.10	—	pCt.
H_{10}	7.25	7.41	—	7.42	—	»
N_4	40.58	—	40.22	—	40.93	»

Das Material zu den Analysen I und II, welches nur einmal aus Alkohol umkrystallisirt war, scheint ziemlich unrein gewesen zu sein. Zu den Analysen III und IV wurde das Material bereitet durch einmaliges Umkrystallisiren des Rohproducts aus Alkohol, Lösen in Schwefelsäure, zweimalige Ausfällung des Sulfats durch Alkohol, Auflösen desselben in Wasser, schliesslich Ausfällen mit Sodalösung und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. So wurde die Verbindung in verfilzten, beinahe farblosen Nadeln erhalten, welche beim Reiben stark elektrisch werden. Beim Erhitzen beginnen sie bei 240—250° C. zu erweichen und zu schmelzen unter Schwärzung zwischen 290 und 300° C. Der Körper ist in Benzol und Aether unlöslich, in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in kochendem Alkohol leichter löslich. Andauerndes Kochen mit Wasser scheint er nicht ohne Zerstörung zu vertragen, doch können die neutralen Lösungen der Salze auf dem Wasserbade wenigstens ohne vollständige Zersetzung zur Trockne eingedampft werden. Von Säuren im Ueberschuss und Alkalien wird er beim Kochen in Aethylendiamin und Oxalsäure zerlegt. Er ist eine starke zweisäurige Base, welche rothes Lackmuspapier blau färbt.

Das Chlorhydrat bildet in Wasser sehr lösliche, in Alkohol unlösliche Nadeln. Eine Chlorbestimmung ergab:

Ber. für $C_6H_{10}N_4 . 2\,HCl$		Gefunden
HCl	34.60	34.62 pCt.

Das Chloroplatinat bildet strohgelbe Nadeln. Die Platinbestimmung ergab:

Ber. für $C_6H_{10}N_4 . H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	35.70	35.31 pCt.

Das Pikrat wurde als ein grüngelber Niederschlag erhalten, welcher beim Reiben elektrisch wird. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Ber. für $C_6H_{10}N_4 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	23.49	23.79 pCt.

Dinitrosoderivat. Einige Decigramme der Base wurden in schwach verdünntem, überschüssigen Eisessig gelöst und mit einer

concentrirten Lösung von Kaliumnitrit versetzt, worauf die ganze Flüssigkeit bald zu einem Brei von grünlich weissen Nadeln erstarrte, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 173° unter Zersetzung schmolzen. Das Analysenmaterial wurde bei 100° getrocknet.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_8N_4(NO)_2$		Gefunden
C_6	36.73	37.00 pCt.
H_8	4.08	4.11 »
N_6	42.86	43.28 »

Die Nitrosoverbindung wird bereits von verdünnten Mineralsäuren zerlegt.

Diacetylderivat. Die Base wurde mit Acetanhydrid übergossen, wobei sie sich unter freiwilligem Erwärmen löste. Aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten kleine harte, wasserhelle Krystalle ab, die zwischen Filtrirpapier gepresst und im Exsiccator getrocknet, bei ungefähr 250° schmolzen. Sie sind in Wasser (unter Zersetzung?) sehr leicht löslich.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_8N_4(COCH_3)_2$		Gefunden
C_{10}	54.05	53.39 pCt.
H_{14}	6.31	6.35 »
N_4	25.23	25.39 »

Das Waschwasser vom Rohproduct der Einwirkung des Aethylendiamins auf den Rubeanwasserstoff lieferte beim Neutralisiren mit Salzsäure einen gelben, schwefelhaltigen Niederschlag, aus welchem mindestens zwei Körper isolirt wurden, die aber nicht untersucht sind.

---

2. Einwirkung des Aethylendiamins auf Thiobenzamid.

Durch Erhitzen des Dibenzoyläthylendiamins, entweder allein oder in trocknem Chlorwasserstoffgase, hat v. Hofmann das Benzenyläthylendiamin [1]) erhalten:

$$\begin{matrix} CH_2 . NH . COC_6H_5 \\ | \\ CH_2 . NH . COC_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 . NH \\ | \\ CH_2 . N \end{matrix} \!\!>\!\! C . C_6H_5 + C_6H_5COOH.$$

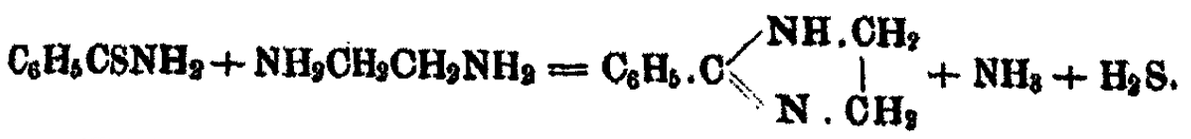
Er beschreibt dasselbe als eine starke Base, welche bei 101° schmilzt und in Alkohol und Aether leicht, in Benzol weniger löslich ist. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure giebt der Körper in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gut krystallisirende Salze.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2332.

Hofmann hat die Base selbst nicht analysirt, sondern nur den Platin- bezw. Goldgehalt der Doppelchloride bestimmt.

Dieselbe Verbindung habe ich aus Aethylendiamin und Thiobenzamid erhalten:



$$C_6H_5CSNH_2 + NH_2CH_2CH_2NH_2 = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH.CH_2 \\ \diagdown N.CH_2\end{matrix} + NH_3 + H_2S.$$

Thiobenzamid wurde im Kolben auf dem Wasserbade mit etwas mehr als der berechneten Menge Aethylendiaminhydrat ($C_2H_4(NH_2)_2 + H_2O$) erhitzt, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff, anfangs unter lebhaftem Aufschäumen, entwichen. Als der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, wurde das Erwärmen unterbrochen und das durchsichtig braungelbe, dickflüssige Product auf ein grosses Uhrglas gegossen, wo es bald strahlig krystallinisch erstarrte. Nach Auflösen in Salzsäure, wobei eine schwefelhaltige Substanz ungelöst blieb, wurde durch Natronlauge ein schweres, bald zu Krystallen erstarrendes Oel ausgefällt. Dasselbe wurde entweder aus Ligroïn oder aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt und auf diese Weise in grossen und harten, wasserhellen Nadeln vom Schmelzpunkt 101° erhalten.

Die Analyse ergab;

	Ber. für $C_9H_{10}N_2$	Gefunden
C_9	79.97	73.51 pCt.
H_{10}	6.85	7.08 »
N_2	19.18	19.45 »

Der Körper ist, gleichwie der Hofmann'sche, stark basisch (erfärbt rothes Lackmuspapier blau) und löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn und Wasser. Aus der wässrigen Lösung wird er durch Aether ausgezogen.

Das Chlorhydrat bildet weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche durch Aether ausgefällt werden.

Analyse:

	Ber. für $C_9H_{10}N_2 . HCl$	Gefunden
HCl	20.00	19.30 pCt.

Das Chloroplatinat ist ein orangegelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 200°.

Platinbestimmung:

	Ber. für $(C_9H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	27.88	27.32 pCt.

Das Queckeilberdoppelchlorid wurde beim Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit einer wässrigen Sublimatlösung als weisse Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 192—195° C.

Analyse:

Ber. für $C_9H_{10}N_2 . HCl . HgCl_2$		Gefunden
Cl	23.48	23.14 pCt.
N	6.17	6.38 »

Das Sulfat stellt weisse Nadeln dar, welche in Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind.

Analyse:

Ber. für $(C_9H_{10}N_2)_2H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	40.16	40.26 pCt.

Das Nitrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_9H_{10}N_2 . HNO_3$		Gefunden
N	20.10	19.64 pCt.

Das Pikrat wurde beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Pikrinsäure und der Base als schöne, gelbe Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 233°.

Analyse:

Ber. für $C_9H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	18.67	18.77 pCt.

Nitrosoderivat. Die Base, in etwas verdünntem Eisessig gelöst, wurde mit concentrirter Kaliumnitritlösung versetzt, wobei ein zu Nadeln erstarrendes Oel ausfiel. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmolzen die Nadeln bei 66—67°.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
N	24.00	24.35 pCt.

Benzoylderivat. Durch Schütteln der Base mit Natronlauge und überschüssigem Benzoylchlorid wurde eine klebrige Substanz erhalten, welche mit schwacher Natronlauge gewaschen wurde. Der Körper, welcher in Alkohol, zumal kaltem, in Chloroform und Benzol leicht löslich, in kaltem Ligroïn nicht, in heissem schwer löslich ist, war nicht mit Sicherheit krystallisirt zu erhalten.

Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben:

	Berechnet	Gefunden	
N	11.20	10.78	10.97 pCt.

Um sicher zu erkennen, dass ich wirklich die gesuchte Verbindung, nicht etwa das Dibenzoyläthylendiamin (N berechnet für $(CH_2 . NHCOC_6H_5)_2$: 10.45 pCt.) unter Händen hatte, wurde die letztgenannte Verbindung auf dieselbe Weise aus Aethylendiamin und Benzoylchlorid dargestellt. Sie wurde unmittelbar in fester, krystalli-

sirter Gestalt erhalten und zeigte sich in vollständiger Uebereinstimmung mit der Angabe v. Hofmann's nur äusserst schwer löslich in Alkohol; auch von Chloroform wurde sie kaum gelöst.

---

3. Einwirkung des Aethylendiamins auf β-Naphtoëthiamid.

Eine Mischung von 10 Theilen Thiamid und 7 Theilen (ber. 4.17) Aethylendiaminhydrat wurden im Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Das Verfahren ist übrigens mit dem im vorigen Falle angewandten ganz übereinstimmend. Die so erhaltene Verbindung stellt kurze, undurchsichtig weisse Nadeln dar, welche in Wasser, Ligroïn und Aether schwer, in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 116°. Sie ist eine starke einsäurige Base mit alkalischer Reaction.

Die Analysen wurden mit aus Ligroïn ein Mal umkrystallisirtem bei etwas unter 100° C. getrocknetem Material ausgeführt.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$		Gefunden
C_{13}	79.59	79.27 pCt.
H_{12}	6.12	6.45 »
N_2	14.29	14.39 »

Das Chlorhydrat bildet weisse, in Alkohol und in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Nadeln. Eine Chlorbestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2 . HCl$		Gefunden
HCl	15.70	15.82 pCt.

Das Chloroplatinat wird als ein orangegelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 219—221° erhalten und kann ohne Gewichtsabnahme bei 100° getrocknet werden. Die Platinbestimmung ergab:

Ber. für $(C_{13}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	24.31	24.08 pCt.

Das saure Sulfat fällt aus einer Lösung der Base in Schwefelsäure und Alkohol auf Zusatz von Aether als ein bald zu Nadeln erstarrendes Oel. Eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2 . H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	33.33	33.29 pCt.

Das Nitrat verhält sich zu Lösungsmitteln wie das Chlorhydrat und das Sulfat. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2 . HNO_3$		Gefunden
N	16.22	16.49 pCt.

Das Quecksilberdoppelchlorid wurde beim Vermischen wässriger Sublimatlösung mit einer salzsauren Lösung der Base als ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Exsiccatortrockne Sub-

stanz nimmt bei 100° an Gewicht nicht ab. Das Doppelchlorid schmilzt bei 180—186°.

Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2.HCl.HgCl_2$		Gefunden
Cl	21.15	21.54 pCt.
N	5.56	6.14 »

Die Quecksilberchloridadditionsverbindung wird erhalten, wenn man alkoholische Lösungen der Base und von Sublimat vermischt. Sie stellt einen weissen, käsigen Niederschlag dar, welcher bei 100° nicht an Gewicht abnimmt, bei ungefähr 200° sich zu schwärzen beginnt und bei 230—250° zu einer graubraunen Schmiere schmilzt.

Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2.2HgCl_2$		Gefunden
Cl	19.24	19.86 pCt.
N	3.79	4.29 »

Das Pikrat ist ein gelber, krystallisirter Niederschlag, welcher bei 100° nichts an Gewicht verliert. Schmelzpunkt 196°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	16.47	16.66 pCt.

Das Nitrit wird erhalten, wenn eine Lösung von Kaliumnitrit zu einer neutralen oder nur schwach sauren Lösung eines Salzes der Base zugesetzt wird. Es stellt in unreinem Zustande einen dicken, etwas gelblichen Niederschlag dar, welcher zumal in kaltem Alkohol äusserst leicht löslich ist und daraus durch Aether farblos gefällt wird. Schmelzpunkt 166—167°. Der Körper wird von Säuren, auch Essigsäure, unter Gasentwicklung zerlegt. Die Analyse wurde mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2.HNO_2$		Gefunden
N	17.28	16.95 pCt.

Nitrosoderivat. Um diese Verbindung zu gewinnen, wurde eine concentrirte, saure Lösung der Base in ungefähr gleichen Theilen Wasser und Eisessig angewandt. Auf Zusatz von Kaliumnitritlösung wird die Nitrosoverbindung als ein mehr oder weniger gefärbtes, bald erstarrendes Oel abgeschieden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol stellte sie kleine, gelbliche Nadeln dar, welche von Mineralsäuren zerlegt werden. Schmelzpunkt 101°. Exsiccatortrockene Substanz verlor nichts an Gewicht bei mehrstündigem Erhitzen auf ungefähr 90°. Eipe Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	18.67	18.79 pCt.

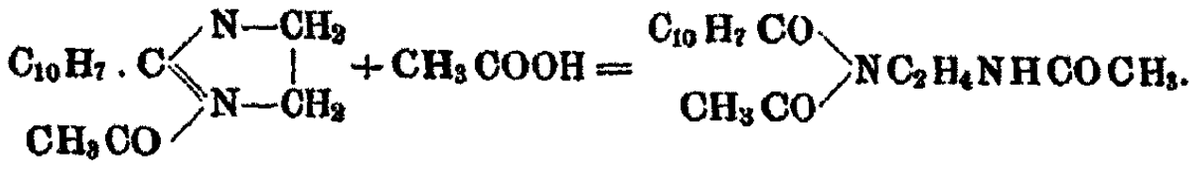
Acetylderivat. Einige Decigramme der Base wurden verrieben und mit Acetylchlorid übergossen, wobei eine starke Reaction eintritt. Ueberschüssiges Acetylchlorid wurde durch Erwärmen verjagt und das hellgelbe Product mehrmals mit Benzol ausgekocht. Beim Erkalten fiel ein beinahe farbloser, flockiger Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen eine weisse, kreideähnliche Substanz bildete. Schmelzpunkt 160—166°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	11.76	11.72 pCt.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Einwirkung von Acetanhydrid in der Kälte erhalten. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser und Chloroform geschüttelt und die nach der Verdunstung der Chloroformlösung rückständige, nur theilweise feste Substanz mit etwas Benzol versetzt, wobei ein weisses Pulver ausfiel, welches bei 162—167° schmolz.

β-Naphtoyl-diacetyl-äthylendiamin.

Bei dem ersten Versuche, die Acetylverbindung der β-Naphtylbase darzustellen, wurde auf folgende Weise verfahren. Die Base, in Acetanhydrid gelöst, wurde auf dem Wasserbade zur Verjagung der Hauptmenge des überschüssigen Anhydrids erwärmt und dann bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. So wurde ein nach und nach hart werdendes harzartiges Product erhalten. Wie die Analysen zeigen, muss ein Oeffnen des Ringes stattgefunden haben:



Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C_{17}	68.46	68.60 pCt.
H_{18}	6.04	6.46 »
N_2	9.40	9.85 »
O_3	16.10	— »
	100.00	

4. Einwirkung des Aethylendiamins auf α-Naphtoëthiamid.

Die Reaction geht weniger leicht vor sich als in den vorigen Fällen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade war eine Einwirkung kaum zu beobachten und es wurde darum bei etwas höherer Temperatur erhitzt. Im Uebrigen wurde wie vorher beschrieben verfahren und die α-Naphtylverbindung in Gestalt kleiner gelblich weisser Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 131° erhalten.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{13}H_{19}N_2$	Gefunden
C	79.59	79.29 pCt.
H	6.12	6.27 »
N	14.29	14.31 »

Die Salze zeigen dieselben Verhältnisse in Bezug auf Zusammensetzung und Löslichkeit wie die der β-Verbindungen und wurden in derselben Weise dargestellt. Sie verloren nichts an Gewicht durch Trocknen bei 100°.

Das Chlorhydrat ist ein leicht krystallisirendes Oel.

Die Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
HCl	15.70	15.76 pCt.

Das Chlorplatinat schmilzt bei 214°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.31	24.12 pCt.

Das Quecksilberdoppelchlorid bildet schwer lösliche Nadeln und schmilzt bei 185 — 190° zu einer dicken Flüssigkeit.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Cl	21.15	21.12 pCt.
N	5.56	5.99 »

Die Quecksilberchloridadditionsverbindung beginnt sich beim Erhitzen über 200° zu zersetzen und schmilzt bei 250—260° zu einer zähen graubraunen Schmiere. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	3.79	3.77 pCt.

Das saure Sulfat gab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	33.33	33.77 pCt.

Das Nitrat bildet weisse Nadeln. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	16.22	15.80 pCt.

Das Pikrat stellt schwefelgelbe Nadeln dar. Schmelzp. 237°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	16.47	16.86 pCt.

Nitrosoderivat. Die Base wurde in concentrirtem Eisessig gelöst und die Lösung mit Kaliumnitritlösung versetzt. Die zuerst entstandene Emulsion scheidet bald einen krystallinischen Niederschlag ab, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, harte und glänzende, an beiden Enden zugespitzte Prismen darstellt. Sie schmolzen nach der ersten Umkrystallisirung bei 154—155°, nach einer zweiten

bei 155—156°, also bedeutend höher als die Base selbst. Die Verbindung kann ohne Zersetzung oder Gewichtsabnahme bei 100° getrocknet werden.

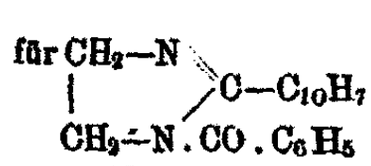
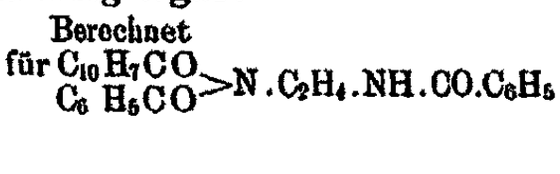
Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	18.67	18.97 pCt.

Verhalten der Base zu verdünnter Natronlauge und Benzoylchlorid.

Die Base wurde mit verdünnter Natronlauge und überschüssigem Benzoylchlorid in einem Kolben geschüttelt und dann der Kolben einige Stunden stehen gelassen, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, wobei der entstandene Körper ganz feste, amorphe Gestalt annahm. Er löste sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und wurde aus diesem Krystallisationsmittel als kleine, blendend weisse, bei 161° scharf schmelzende Nadeln erhalten. Durch Trocknen bei 100° erleidet er keine Veränderung.

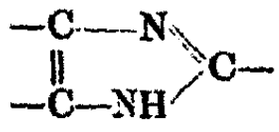
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	für 	Berechnet für 	Gefunden
N	9.33	6.64	7.12 pCt.

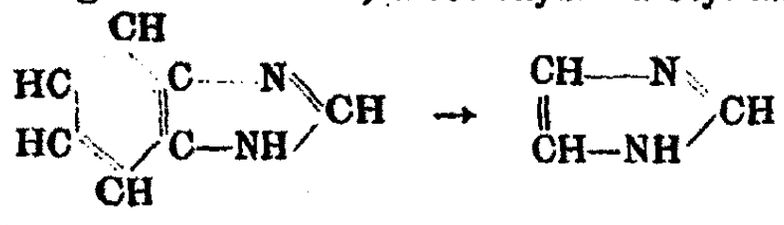
Es dürfte somit der Ring gesprengt geworden sein unter Bildung von α-Naphtoyldibenzoyläthylendiamin.

Wahrscheinlich ist die Sprengung des Ringes von der Dauer der Einwirkung und der Stärke der Natronlauge, sowie von dem Grade des Ueberschusses von Benzoylchlorid abhängig. Wie oben gezeigt, giebt ja die Phenylbase eine Benzoylverbindung ohne gesprengt zu werden.

Durch die Untersuchungen Bamberger's ist die enge Beziehung des Glyoxalins zu den Anhydrobasen der aromatischen Orthodiamine dargelegt worden. In allen diesen Anhydrobasen ist der Atomcomplex

 vorhanden.

Aus dem einfachsten Vertreter dieses Typus, dem Benzimidazol, haben Bamberger und Berlé [1]) durch Oxydation Glyoxalin erhalten:



[1]) Diese Berichte XXV, 277.

und so die sogenannte Japp'sche Glyoxalinformel als richtig erwiesen.

In den von mir oben beschriebenen Verbindungen befindet sich nothwendiger Weise der gleiche Atomcomplex als Bestandtheil und sie können somit als Abkömmlinge des dihydrirten Glyoxalins betrachtet werden, was von grossem Interesse ist, da es bisher nicht gelungen ist, solche Körper aus dem Glyoxalin bezw. den Glyoxalinderivaten durch Reduction zu erhalten.

Ich hoffe bald im Stande zu sein die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf meine Verbindungen zu prüfen.

Upsala, im Juni 1892. Universitäts-Laboratorium.

---

310. G. Nussberger: Ueber stereoisomere Dioxime aus Acet- und Benzoylessigäther.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Stereoisomerie bei fetten Glyoximen ist bisher nur beobachtet worden bei der Dicarbonsäure und Monocarbonsäure des Glyoxims (den Oximen aus Dioxyweinsäure und Dibrombrenztraubensäure[1]), sowie beim Chlorglyoxim[2]). Um die vom stereochemischen Standpunkte aus noch ziemlich mangelhaften Kenntnisse dieser Dioxime zu erweitern, habe ich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch die aus Acetessigäther und Benzoylessigäther zu erhaltenden Dioxime auf Stereoisomerie untersucht, welche sich von den einfachsten Verbindungen $CH_3.CNOH.CNOH.COOC_2H_5$ und $C_6H_5.CNOH.CNOH.COOC_2H_5$ ableiten, und bisher α-β-Diisonitrosobuttersäureäther bezw. Diisonitrosophenylpropionsäureäther genannt wurden, jedoch im Folgenden ausschliesslich mit dem prägnanteren Namen der Derivate der Methyl- und Phenylglyoximcarbonsäure bezeichnet werden sollen.

Allgemeine Resultate der Untersuchung.

A. Ueber die Dioxime aus Acetessigäther.

Derivate der Methylglyoximcarbonsäure.

Dioxime aus Acetessigäther, also nach der alten Bezeichnung Derivate der Diisonitrosobuttersäure, sind bereits von Cérésole und Koeckert[3]) erhalten worden. Danach entsteht aus Isonitrosoacetessigäther und salzsaurem Hydroxylamin in wässeriger oder alkoholischer Lösung zuerst das normale Product, der Aether der α-β-Diisonitrosobuttersäure, also einer Methylglyoximcarbonsäure:

$$CH_3 . CNOH . CNOH . COOC_2H_5;$$

---

[1]) H. Söderbaum, diese Berichte XXIV, 1215 und XXV, 904.

[2]) A. Hantzsch, diese Berichte XXV, 705.

[3]) Diese Berichte XVII, 821.

daneben aber in erheblicher Menge eine saure Substanz, welche nach den genannten Autoren entsprechend der Formel $C_8H_{10}N_4O_7$ ein äusseres Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure sein soll. Dieselbe besitzt indess thatsächlich nur das halbe Moleculargewicht und entspricht der Formel $C_4H_4N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, reagirt im Allgemeinen als Säure und wurde daher anfangs für die unter Ringschluss zwischen den Oximhydroxylen gebildete Methylazoxazolcarbonsäure

$$CH_3—C(\ddot{N})—C(\ddot{N})—COOH$$
$$\qquad\qquad\quad N—O—N$$

gehalten; sie ist indess ein lactonartig gebildetes Anhydrid der Methylglyoximcarbonsäure, welches nach der Nomenclatur von A. Hantzsch zu bezeichnen ist als Oximidomethylsynoxazolon

$$CH_3—C(\ddot{N})—CNOH—C(=O)$$
$$\qquad\qquad\quad N\text{———}O.$$

Die Gründe für diese Auffassung sollen erst nachher entwickelt werden.

Der ursprüngliche von Cérésole und Koeckert dargestellte Methylglyoximcarbonsäureäther ist verseifbar zur entsprechenden Säure $CH_3.CNOH.CNOH.COOH$ und durch Essigsäureanhydrid acetylirbar zu einem Diacetat $CH_3—CNOAc—CNOAc.COOC_2H_5$[1]). Sowohl Ester als auch Diacetat sind gegenüber verdünnten Säuren stabil, gehen aber durch Salzsäuregas in einen stereoisomeren Ester, bezw. in ein stereoisomeres Diacetat über. Letzteres bildet sich auch, wie zu erwarten war, durch Acetylchlorid aus dem ursprünglichen Methylglyoximcarbonsäureester.

Die ursprüngliche Säure geht durch Salzsäure in ähnlicher Weise und zwar besonders leicht, indess nur unter gleichzeitiger Wasserabspaltung in das oben angeführte, ein Mol. Wasser weniger enthaltende »Oximidomethylsynoxazolon« über, lässt sich aber direct durch Erhitzen durchaus nicht anhydrisiren.

Die durch Salzsäuregas entstandenen oben erwähnten Verbindungen, der Ester von der Structurformel $CH_3.CNOH.CNOH.COOC_2H_5$ und sein Diacetat repräsentiren ihrer Bildung nach die in saurer Lösung stabilen, aber, wie das auf Grund analoger Erscheinungen zu erwarten war, umgekehrt die in alkalischer Lösung labilen Configurationen. Beide geben nämlich durch kurze Berührung mit Alkali beim Ansäuern wieder in den ursprünglichen Ester von Cérésole und Koeckert, durch längere Berührung damit natürlich in die entsprechende Säure über, lassen sich also nicht zu einer dieser letztern isomeren Methylglyoximcarbonsäure verseifen. Trotzdem sind indirecte aber sichere Anzeichen für die Existenz einer solchen vorhanden, nämlich auf Grund folgender Thatsachen:

---

[1]) Ac wird stets als Abkürzung für $CH_3.CO$ gesetzt werden.

Die Lösung des Oximidomethylsynoxazolons $C_4H_4N_2O_3$ in berechneter Menge Alkali ist roth gefärbt und giebt als solche charakteristische Fällungen mit Schwermetallsalzen. Durch Ueberschuss von Alkali wird sie entfärbt, bleibt aber, wieder neutralisirt, farblos und giebt nun Fällungen mit Schwermetallsalzen, welche von denen des ursprünglichen Oximidomethylsynoxazolons verschieden sind. Man kommt daher zu der Annahme:

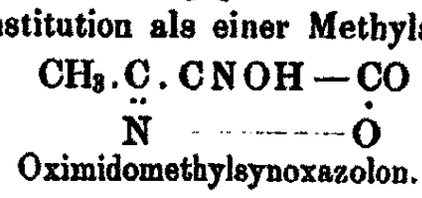
Das anhydridartige Oxazolon bildet als solches Salze; durch Wasseraufnahme in überschüssiger alkalischer Lösung entstehen jedoch Salze einer offenen Glyoximcarbonsäure. Diese letztere ist freilich in freiem Zustande nicht zu erhalten, da beim Versuche, sie zu isoliren, immer das wasserärmere Product zurückgebildet wird.

Die Fällungen, beziehungsweise Reactionen dieser in freiem Zustande sehr labilen Methylglyoximcarbonsäure sind aber ebenfalls verschieden von denen der oben erwähnten, in freiem Zustande stabilen Säure; erstere ist also von letzterer verschieden und sicher ein Stereoisomeres derselben. Dementsprechend ist nunmehr auch der Uebergang dieser in freiem Zustande beständigen und als solche nicht anhydrisirbaren Methylglyoximcarbonsäure *in* Oximidomethylsynoxazolon

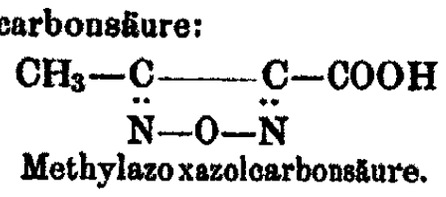
$$CH_3.CNOH.CNOH.COOH \xrightarrow[HCl]{} CH_3-\underset{\cdot\cdot}{C}(N)-CNOH-\underset{\cdot}{C}(O)$$

stereochemisch so zu deuten, dass durch die Salzsäure zuerst die stereoisomere labile Methylglyoximcarbonsäure und erst aus dieser spontan das Oxazolon als deren lactonartiges Anhydrid erzeugt wird.

Von besonderer Wichtigkeit auch für die unten folgende stereochemische Entwicklung ist die hier bereits vorausgesetzte Auffassung des mehrfach erwähnten Anhydrids $C_4H_4N_2O_3$ als Oximidomethylsynoxazolon, gegenüber seiner zuerst für wahrscheinlich erachteten Constitution als einer Methylazoxazolcarbonsäure:



Oximidomethylsynoxazolon.



Methylazoxazolcarbonsäure.

Es sprechen für die erstere Formel zunächst die Verhältnisse bei den später zu besprechenden Dioximen aus Benzoylessigäther, in welcher Reihe man die beiden Formeln entsprechenden Phenylkörper (Oximidophenylsynoxazolon und Phenylazoxazolcarbonsäure) kennt. Nun ist das unzweifelhafte Oximidophenylsynoxazolon in allen Punkten dem hier besprochenen Methylproduct ebenso ähnlich als von der isomeren Phenylazoxazolcarbonsäure verschieden. Daher wird das Methylderivat eben auch die analoge Constitution eines Synoxazolons und nicht die einer Carbonsäure des Azoxazols besitzen.

Sodann hat das von Hrn. Dr. C. Barth untersuchte elektrische Leitvermögen noch unzweideutigere Aufschlüsse in demselben Sinne

gegeben. Während alle hierher gehörenden und verwandten ächten Oximcarbonsäuren als starke Säuren gut leiten und eine Dissociationsconstante von annähernd derselben Ordnung ergaben, leitet die frisch bereitete Lösung des betreffenden Körpers sehr schlecht, hat also eine sehr kleine Dissociationsconstante. Dasselbe trifft zu für das verwandte Oximidophenylsynoxazolon. Allein die Leitfähigkeit der Lösung des Methylkörpers nimmt mit der Zeit rapid zu und nähert sich dem Werthe der obigen Ordnung. Auch danach ist also in der wässerigen Lösung zuerst ein lactonartiges Anhydrid vorhanden, welches sich allmählich zu einer Säure aufspaltet; d. h. auch dieses Verhalten kann nur durch die oben aufgestellte Formel erklärt werden, indem sich ein Gleichgewichtszustand herstellt:



Die Configuration der Dioxime aus Acetessigäther und ihrer Derivate

ergiebt sich nun aus den oben angeführten Thatsachen folgendermaassen:

Aus der Reihe dieser Verbindungen sind bekannt:

Zwei isomere Aether:

$$CH_3 . CNOH . CNOH . COOC_2H_5$$

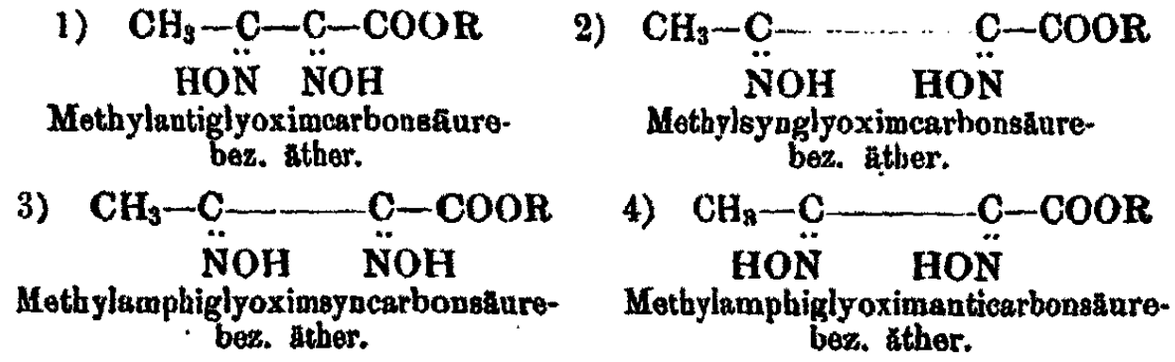
und zwei isomere Diacetate:

$$CH_3 . CNOAc . CNOAc . COOC_2H_5;$$

von den zwei isomeren Methylglyoximcarbonsäuren

$$CH_3 . CNOH . CNOH . COOH,$$

ist nur eine im freien Zustande, die andere indess indirect, in Lösung nachgewiesen; endlich kommt hinzu das »innere Anhydrid« der letzteren, das Oximidomethylsynoxazolon. Substanzen von der Structurformel: $CH_3 . CNOH . CNOH . COOR$ ($R = H$ oder C_2H_5) wären nun zwar in 4 Configurationen denkbar:



1) Methylantiglyoximcarbonsäure- bez. äther.

2) Methylsynglyoximcarbonsäure- bez. äther.

3) Methylamphiglyoximsyncarbonsäure- bez. äther.

4) Methylamphiglyoximanticarbonsäure- bez. äther.

Thatsächlich sind aber nach obigem nur zwei isomere Reihen isolirt. Bei ihrer Configurationsbestimmung sind nun die Formeln 1) und 4), also diejenigen mit der Gruppirung

jedenfalls nicht zu berücksichtigen; denn erstens ist bekanntlich die Configuration mit Nachbarstellung von Methyl und Hydroxyl noch nie aufgefunden worden, und zweitens ist, wie aus dem Verhalten der einfachen Ketoximsäuren hervorgeht, die Configuration mit Nachbarstellung von $CH_3 . COOH$ und Hydroxyl ausserordentlich begünstigt (vergl. die folgende Abhandlung von A. Hantzsch). Durch diese beiden Einflüsse werden also die Configurationen 1) und 4) dahinfallen; die beiden wirklich existirenden Reihen werden somit die Configurationen 2 und 3 mit der Gruppirung $\begin{matrix} CH_3 . C . C . COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \ddot{N} . OH \end{matrix}$ enthalten. Ihre Stereoisomerie bez. Verschiedenheit ist lediglich bedingt durch die verschiedene Gruppirung des α-Oximhydroxyls, bez. des Complexes CNOH—COOH.

Die betreffenden Verbindungen kommen damit in Parallele zu den zwei stereoisomeren bekannten Oximen von α-Ketonsäuren, speziell zu den Oximen der Phenylglyoxylsäure, den Phenylketoximcarbonsäuren ($C_6H_5 . CNOH . COOH$ mit den Configurationen

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C . COOH \\ \quad\quad\quad\quad \ddot{N} \\ HO . N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 . C . COOH \\ \quad\quad\quad\quad \ddot{N} . OH \end{matrix}$$

Phenylantiketoximcarbonsäure. Phenylsynketoximcarbonsäure.

Erstere Configuration ist nun nachgewiesenermaassen in alkalischer Lösung stabil und in saurer labil, letztere umgekehrt in saurer Lösung stabil und in alkalischer labil:

Man darf daher annehmen, dass auch im Allgemeinen die Configurationen:

$$\begin{matrix} X . C . COOH \\ \quad\quad\quad \ddot{N} \\ HO . N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} X . C . COOH \\ \quad\quad\quad \ddot{N} . OH \end{matrix}$$

labil in saurer Lösung — labil in alkalischer Lösung
stabil in alkalischer » — stabil in saurer »

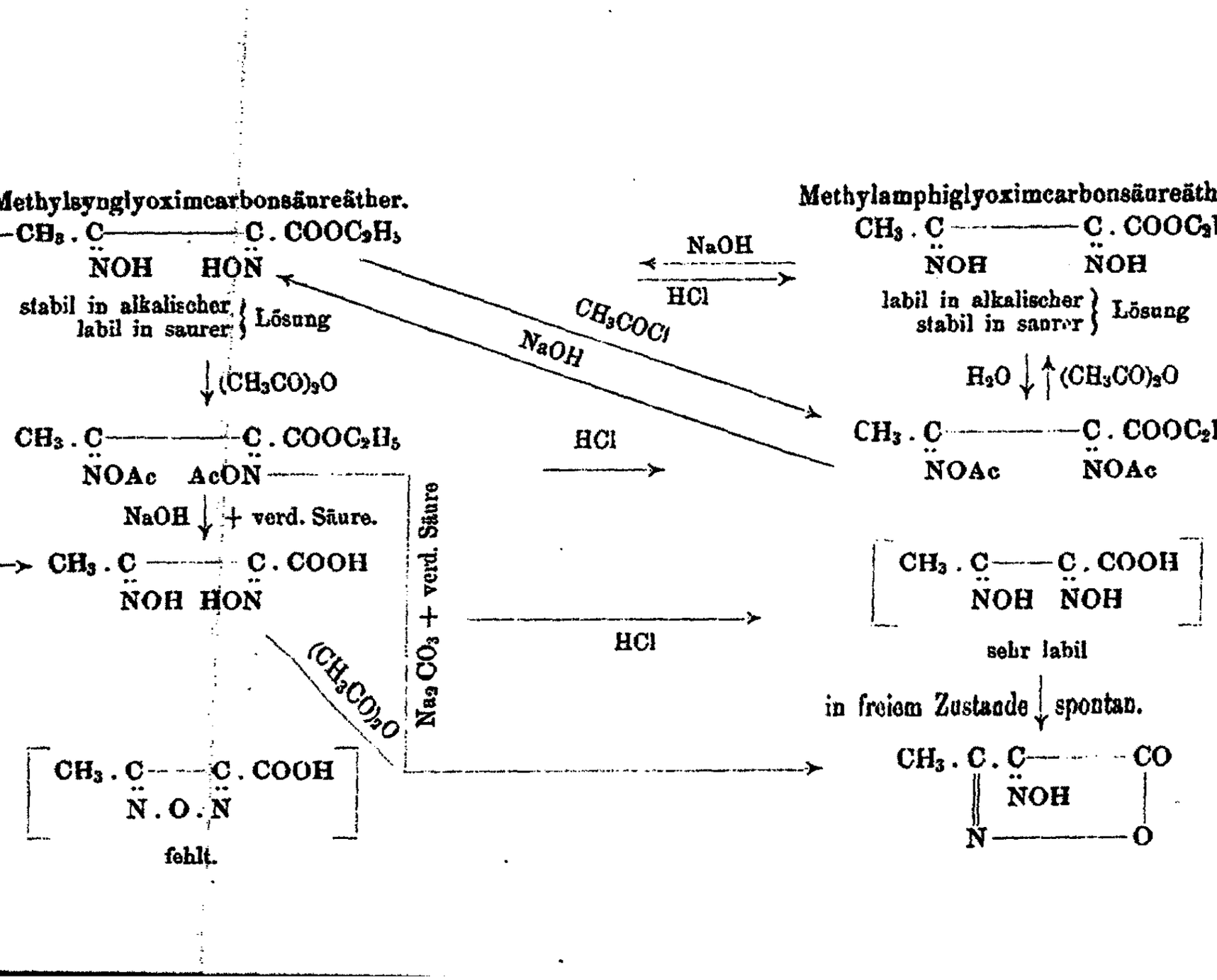
sind und kann somit auch die Configuration der hier behandelten Dioxime bestimmen; denn dieselben verhalten sich in dieser Hinsicht den Phenylketoximcarbonsäuren ganz analog. Der ursprüngliche Methylglyoximcarbonsäureäther von Cérésole und Koeckert und sein durch Essigsäureanhydrid hervorgehendes Diacetat werden durch Salzsäuregas in die stereoisomeren, und diese durch Natronhydrat wieder in die ursprünglichen Formen verwandelt. Auch die durch Verseifung des ursprünglichen Esters erhaltene Säure wird durch Salzsäure in gleichem Sinne umgewandelt, nur dass die stereoisomere offene Säure unter diesen Bedingungen sich freiwillig in ihr lactonartiges Anhydrid »Oximidomethylsynoxazolon« verwandelt. In den Alkali-stabilen, sich durch Salzsäure umlagernden primären Dioximen, ist sonach das α-Oximhydroxyl dem Carboxyl abgewandt, in den durch Salzsäuregas gebildeten secundären Formen, die durch Natronhydrat wieder in die ursprünglichen zurückgehen, ist das α-Oximhydroxyl dem Carboxyl zugewandt.

Beide sind somit zu unterscheiden als

Derivate der Methylisonitrosoglyoximcarbonsäure $CH_3 . C(=NOH) . C(=NOH) . COOR$

und als Derivate der Methylamphiglyoximcarbonsäure $CH_3 . C(=NOH) . C(=HON) . COOR$

Nachfolgende Tabelle giebt eine Uebersicht über diese Stereoisomeren und ihre wesentlichsten Beziehungen.



Ob die Configuration des Endproductes, des Oximidomethylsynoxalons der Stereoformel



entspricht, lässt sich nicht ganz sicher bestimmt entscheiden. Da es aber gegen Salzsäure stabil ist und sich spontan aus der in der Tabelle darüberstehenden Amphisäure bildet, so dürfte es wohl die erstere Formel besitzen. Freilich muss man dann annehmen, dass bei der Anhydrisirung der Methylsynglyoximcarbonsäure zu Oximidomethylsynoxazolon durch Essigsäureanhydrid das betreffende Hydroxyl aus der Syn- in die Anti-Stellung gedreht werde. Uebrigens ist diese Frage für den vorliegenden Fall von untergeordneter Bedeutung. Sie steht ebenfalls im Zusammenhange mit der andern wichtigen, aber ebenfalls noch nicht erledigten Frage über die Configuration ringförmiger Oxime, welche bekanntlich noch nie in stereoisomeren Formen aufgefunden worden sind. Dass sich die Methylsynglyoximcarbonsäure nicht zu Methylazoxazolcarbonsäure anhydrisiren lässt, erscheint ebenfalls auffallend, doch wird hierauf bei den entsprechenden Producten aus Benzoylessigäther eingegangen werden.

Im Uebrigen ersieht man aus der Tabelle, wie die Ester in ganz normaler Weise nach Art der Ketoxime, beziehungsweise der Ketoximcarbonsäuren in einander übergehen und wie bei ihrer Acetylirung durch Essigsäureanhydrid die Configuration erhalten bleibt, durch Acetylchlorid aber, in Folge der frei werdenden Salzsäure, die Configuration der Synglyoxime in die gegen Salzsäure stabile Amphi-Lagerung verwandelt wird. Im Vergleiche mit den eigentlichen Ketoximen sind diese Carbonsäureäther von besonderer Beweglichkeit. Die Leichtigkeit des Ueberganges ist bei den Säuren noch gesteigert, aber, weil hier die säure-stabile Amphiconfiguration viel begünstigter ist, in einseitiger Richtung. Hier streben alle Configurationen der Bildung des Oximidomethylsynoxazolons zu, welches, einmal gebildet sich bisher nicht mehr in die Säure der Synconfiguration hat verwandeln lassen.

Auch bei der Bildung dieser Dioxime aus Isonitrosoacetessigäther und Hydroxylamin spielen diese Verhältnisse eine Rolle; denn je stärker sauer die Reactionsflüssigkeit ist, um so grösser ist die Ausbeute an Oximidomethylsynoxazolon, und um so geringer ist diejenige an Methylsynglyoximcarbonsäureäther.

B. Ueber die Dioxime aus Benzoylessigäther.

Derivate der Phenylglyoximcarbonsäure.

Auch diese Dioxime wären natürlich in vier Stereoisomeren denkbar.

Im auffallenden Unterschiede zu den Dioximen aus Acetessigäther lassen sich indess aus Benzoylessigäther überhaupt nicht die ursprünglich zu erwartenden Aether der Phenylglyoximcarbonsäure $C_6H_5 . CNOH . CNOH . COOR$, weder direct noch indirect erhalten, und damit ist auch das Suchen nach Stereoisomeren von dieser Structurformel ausgeschlossen. Unter allen Umständen entstand, trotz zahlreicher Abänderungen in den Versuchsbedingungen, stets nur das bereits von Claisen beschriebene Oximidophenylsynoxazolon

$$C_6H_5 . \underset{\displaystyle N}{\overset{\displaystyle \cdot\cdot}{C}} . CNOH . \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \cdot}{CO}}$$

Alle Versuche zum Auffinden von Stereoisomeren in der Phenylreihe mussten daher ihren Ausgangspunkt vom Oximidophenylsynoxazolon nehmen.

Hierbei ist es allerdings geglückt, das Vorhandensein von zwei verschiedenen Phenylglyoximcarbonsäuren

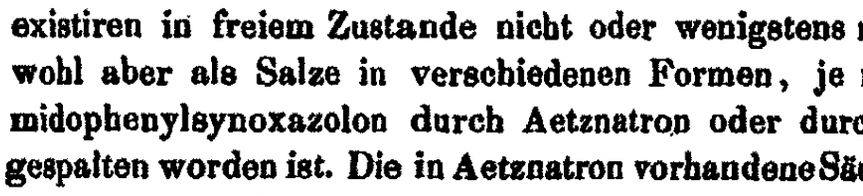
$$C_6H_5 . CNOH . CNOH . COOH,$$

wenn auch nur in Lösung, also indirect, nachzuweisen. An sich sind beide Säuren nicht beständig, weil sie beide sehr leicht, beziehungsweise spontan unter Wasserabscheidung andere Producte liefern — wieder in gewissem Gegensatze zu den Methylglyoximcarbonsäuren, deren eine wenigstens in freiem Zustande stabil ist.

Oximidophenylsynoxazolon bildet, wie das entsprechende Methylderivat, rothe Alkalisalzlösungen und giebt in diesem Zustande charakteristische Niederschläge mit gewissen Schwermetallsalzen. Allein durch überschüssige Aetzalkalien entfärben sich die Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur, geben alsdann, vorsichtig neutralisirt, andere Fällungen mit Schwermetallsalzen und durch Mineralsäuren eine ölige Säure, die sich indess langsam von selbst zum ursprünglichen Oximidophenylsynoxazol zurückverwandelt. Man hat hier eine in Form von Salzen stabile, in freiem Zustande sehr labile Phenylglyoximcarbonsäure vor sich.

Anders ist das Verhalten des Oximidophenylsynoxazolons gegenüber Alkalicarbonaten. Die betreffende Lösung entfärbt sich erst nach anhaltendem Kochen und giebt alsdann neutralisirt wieder neue typische Schwermetallsalz-Niederschläge. Sie enthält eine neue, durch diese Reactionen von der obigen verschiedene Phenylglyoximcarbonsäure. Dieselbe ist in freiem Zustande nicht einmal vorübergehend festzuhalten, sondern anhydrisirt sich sofort, aber, je nachdem man die

Sodalösung in Mineralsäuren einträgt oder umgekehrt verfährt, in zweierlei Sinne; im ersten Falle zu einer neuen, dem Oximidophenylsynoxazolon isomeren Säure, der Phenylazoxazolcarbonsäure (Phenylfurazancarbonsäure)



im zweiten Falle aber wieder zu dem ursprünglichen Oximidoderivat.

Die Phenylazoxazolcarbonsäure ist, einmal gebildet, sehr beständig und lässt sich weder durch Säuren noch durch Alkalien in eine der vorher besprochenen Säuren, also auch nicht mehr in Oximidophenylsynoxazolon zurückverwandeln.

Da nun umgekehrt die heiss bereitete Carbonatlösung des Oximidophenylsynoxazolons dieser letztern Umwandlung sehr leicht fähig ist, sich auch sonst leichter zersetzt (z. B. beim Eingiessen in heisse Schwefelsäure erhebliche Mengen von Benzonitril liefert), so ist die sehr beständige Azoxazolcarbonsäure noch nicht von vornherein in der Carbonatlösung vorhanden. Auch sind in Uebereinstimmung damit die Metallsalzfällungen der Phenylazoxazolcarbonsäure wieder von denen der beiden obigen Phenylglyoximcarbonsäuren verschieden.

Kurz zusammengefasst steht also Folgendes fest:

Es fehlen nicht nur die Aether

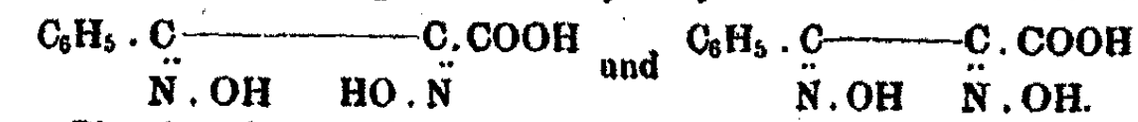
gänzlich, sondern auch die Säuren

existiren in freiem Zustande nicht oder wenigstens nur vorübergehend, wohl aber als Salze in verschiedenen Formen, je nachdem das Oximidophenylsynoxazolon durch Aetznatron oder durch Sodalösung aufgespalten worden ist. Die in Aetznatron vorhandene Säure anhydrisirt sich nur in einerlei Sinne, d. h. wieder zum ursprünglichen Oximidophenylsynoxazolon; die in Sodalösung existirende Säure aber je nach den Umständen entweder ebenfalls zum Oximidosynoxazolon oder zur Phenylazoxazolcarbonsäure.

Die Configuration dieser zwei Phenylglyoximcarbonsäuren lässt sich auf Grund dieses Verhaltens durch folgende Ueberlegung ermitteln. Von den vier denkbaren Configurationsformeln, welche denen der Dioxime aus Acetessigäther genau entsprechen, kommen aus denselben Gründen hier nur diejenigen in Betracht, welche das β-Oximhydroxyl in der Syn-Stellung zum Carboxyl enthalten, wie dies bisher für alle β-Ketoximen nachgewiesen ist.

Die Stereoformel beider Phenylglyoximsäuren lässt sich also zunächst so auflösen:

womit übereinstimmt, dass sie sich beide zu Oximidophenylsynoxazolon anhydrisiren lassen. Beide unterscheiden sich also nur hinsichtlich der räumlichen Stellung des α-Oximhydroxyls im Sinne der Formeln als:

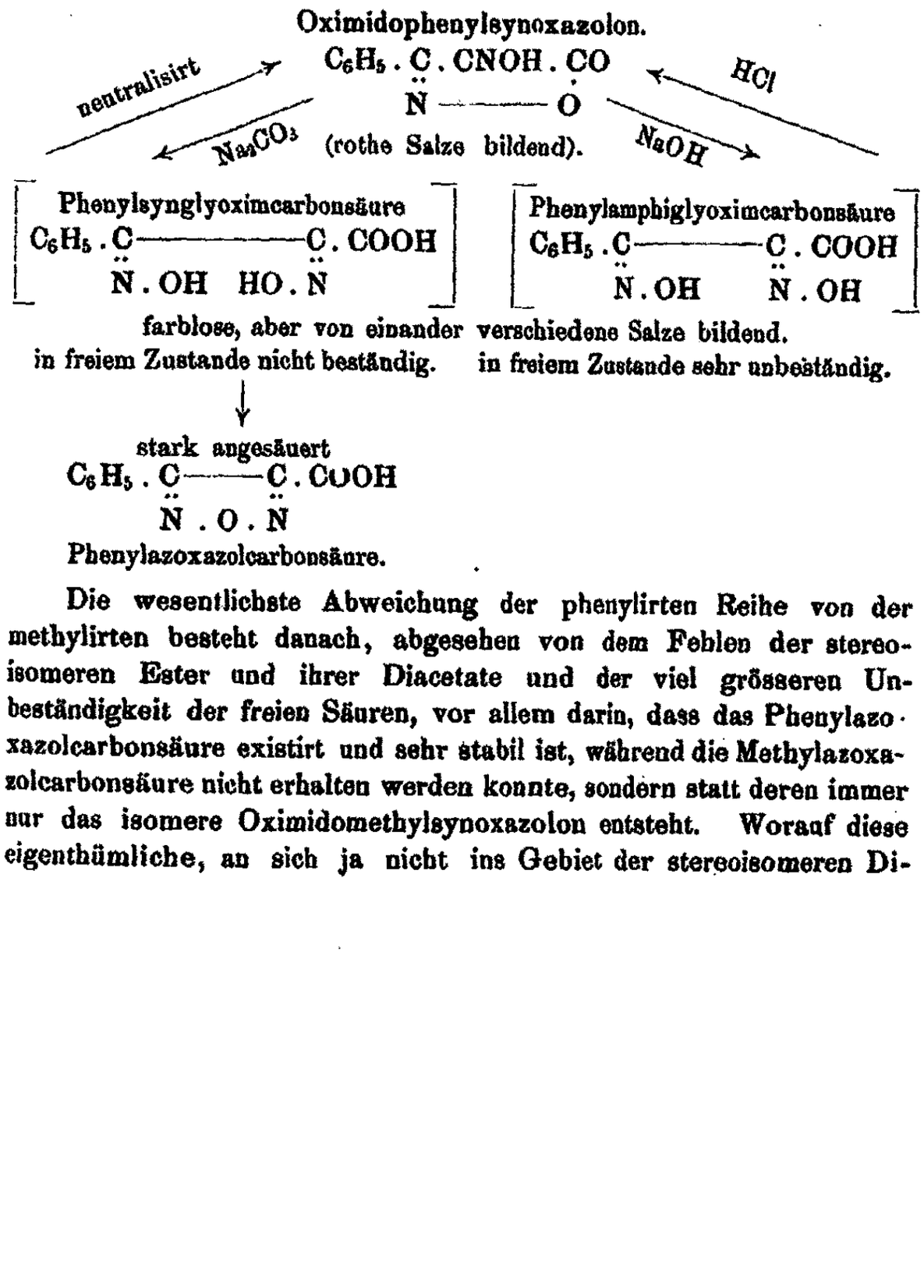


Phenylsynglyoximcarbonsäure. und Phenylamphiglyoximcarbonsäure.

Da nur die in Sodalösung, nicht aber die in Aetznatron vorhandene Säure sich zu Phenylazoxazolcarbonsäure anhydrisiren lässt, so ist die erstere Säure das Synglyoxim- und die letztere das Amphiglyoximderivat.

Die erstere Configurationsformel drückt auch sehr gut die je nach den Bedingungen in zweierlei Sinne verlaufende Anhydrisirung der Phenylsynglyoximcarbonsäure aus: Das in β-Stellung befindliche Hydroxyl vermag sowohl mit dem ihm zugewandten α-Oximhydroxyl, als auch mit dem ihm ebenfalls correspondirenden Hydroxyl des Carboxyls zu reagiren, d. i. sowohl Phenylazoxazolcarbonsäure als auch Oximidophenylsynoxazolon zu bilden.

Diese Verhältnisse werden noch in der folgenden Tabelle zusammengefasst:



Die wesentlichste Abweichung der phenylirten Reihe von der methylirten besteht danach, abgesehen von dem Fehlen der stereoisomeren Ester und ihrer Diacetate und der viel grösseren Unbeständigkeit der freien Säuren, vor allem darin, dass das Phenylazoxazolcarbonsäure existirt und sehr stabil ist, während die Methylazoxazolcarbonsäure nicht erhalten werden konnte, sondern statt deren immer nur das isomere Oximidomethylsynoxazolon entsteht. Worauf diese eigenthümliche, an sich ja nicht ins Gebiet der stereoisomeren Di-

oxime gehörige Thatsache beruht, lässt sich zur Zeit noch nicht bestimmt sagen. Vielleicht dürfte man dem Methyl, welches ja auf die Configuration der Oxime einen grossen Einfluss ausübt, auch hier eine ähnliche Rolle zuzuweisen haben. Der Azoxazolring ist überhaupt eine sehr gespannte Gruppirung; so ist z. B. zwar Diphenylazoxazol

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C}\text{——}\overset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N} . O . \overset{\cdot\cdot}{N}$$

stabil, aber Monophenylazoxazol und Azoxazolcarbonsäure sind sehr labil und gehen sehr leicht in die isomeren Oxime mit der Gruppe C . NOH . CN d. i. in das Oxim des Benzoylcyanids C_6H_5 . C . NOH . CN[1]) und die Cyanoximidoessigsäure CN . CNOH . COOH[2]) über.

Ein Dimethylazoxazol hat trotz vielen Versuchen von A. Hantzsch aus Dimethylglyoxim nie erhalten werden können.

CH_3 . CNOH . CNOH . CH_3 giebt nicht $CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C}\text{——}\overset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$
$\overset{\cdot\cdot}{N} . O . \overset{\cdot\cdot}{N}$

und man könnte daher annehmen, dass hier, wie bei den obigen Methylglyoximcarbonsäuren das Methyl im Gegensatze zu Phenyl, Carboxyl und andern Gruppen der Bildung des Azoxazolringes auf eine vorläufig allerdings noch unerklärte Weise ungünstig ist.

Experimenteller Theil.

I. Versuche über die Dioxime aus Acetessigäther.

Derivate der Methylglyoximcarbonsäure.

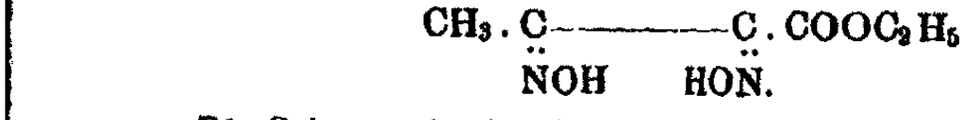
Die von Cérésole und Köckert aus Isonitrosoacetessigäther und Hydroxylamin erhaltenen Verbindungen, der sogen. Diisonitrosobuttersäureäther und das angebliche Anhydrid dieser Säure, welche den Ausgangspunkt dieser stereochemischen Untersuchung bildeten, werden zweckmässig folgendermaassen dargestellt:

Man trägt allmählich 100 g Acetessigäther in 800 ccm normale Natronlauge ein, giebt 60 g Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, zu, säuert das mit Eis gekühlte Gemisch mit 400 ccm 30procentiger Schwefelsäure langsam an und macht die Flüssigkeit noch einige Male abwechselnd alkalisch und wieder sauer, da die salpetrige Säure jedenfalls im Entstehungszustande am besten wirkt. Der Aetherextract wird im Vacuum abgedunstet und ergiebt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Oximidoacetessigäther. Derselbe wird direct, als Oel, mit etwas mehr als einem Molekül salzsaurem Hydroxylamin in verdünnt-alkoholischer Lösung kurze Zeit stehen gelassen, wodurch sich das Gemenge von Methylsynglyoximcarbonsäureäther und Oximidomethylsynoxazolon bildet, welches mit Aether ausgezogen wird.

Diese beiden Verbindungen werden nun zweckmässiger nicht durch Bariumcarbonat, sondern durch Ausschütteln des ätherischen Extractes mit Sodalösung getrennt, wobei der Ester unverändert zurückbleibt, während das Synoxazolon in die alkalische Schicht geht und durch Ansäuern und mehrmaliges Ausäthern isolirt wird. Unter allen Umständen entsteht der Aether gegenüber dem Oxazolderivat in ganz vorwiegender Menge. Trotzdem ist es möglich, durch Abänderung der Bedingungen beim Entstehen des Gemenges mehr oder weniger des Azoxazolons zu erhalten. Wendet man nämlich salzsaures Hydroxylamin an, dann geht ein grösserer Theil des Isonitrosoacetessigäthers in das Oximidomethylsynoxazolon über. Aetzalkalische Lösung wirkt zwar stark verschmierend; gebraucht man aber beinahe neutrales Hydroxylamin, so erhält man fast ausschliesslich das Dioxim des Esters. So entstanden aus 50 g Acetessigäther bei Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin (und besonders auch dann, wenn dieses lange Zeit einwirkte) nach oft wiederholten Bestimmungen höchstens 15 g, von neutralem Hydroxylamin dagegen in der Regel 20 g Methylsynglyoximäther. Die Menge des Synoxazolons liess sich direct kaum bestimmen, weil es erstens sehr leicht löslich ist, und weil es zweitens stets von einem braunen Oel begleitet und dadurch theilweise in Lösung gehalten wird.

Methylsynglyoximcarbonsäureäther.

(α-β-Diisonitrosobuttersäureäthylester von Cérésole und Koeckert).



Die Substanz ist bereits von den genannten Chemikern analysirt worden.

Die Molecularbestimmung nach Raoult ergab:

In Eisessig gelöste Substanz in Prozenten = 0.941.

C (für Eisessig) = 39.

Depression = 0.215°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}N_2O_4$
Moleculargewicht:	172	174

Wegen des Vergleiches mit dem später zu besprechenden isomeren Ester sollen hier die Eigenschaften dieses ursprünglichen Aethers, obgleich sie schon zum Theil von Cérésole und Koeckert angegeben worden sind, nochmals angeführt werden.

Methylsynglyoximcarbonsäureäther bildet aus Aether krystallisirt weisse, radiär gruppirte Nadeln, welche bei 115° sich röthlich färben und bei 142° unter Gasentwicklung schmelzen. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, in heissem Wasser viel leichter als in

kaltem und wird aus diesem wieder unverändert in Form von Blättchen zurückerhalten. Er färbt sich mit Alkalien nicht, ist in Säuren absolut unlöslich und wird durch diese aus alkalischen Lösungen unvollständig wieder abgeschieden. Bei längerer Berührung des Aethers mit Aetznatron verseift er sich zu der zugehörigen Methylsynglyoximcarbonsäure.

Unter den Fällungen, welche durch eine mit Essigsäure vorsichtig neutralisirte, ammoniakalische Lösung des Synglyoximäthers in Schwermetallsalzlösungen erzeugt werden, ist gegenüber dem isomeren Aether die grüne Fällung mit Kupferacetat besonders charakteristisch.

Diacetat des Methylsynglyoximcarbonsäureäthers.

$$CH_3 . C(NOAc) \text{———} C(AcON) . COOC_2H_5$$

Man löst Methylsynglyoximcarbonsäureäther in der nöthigen Menge Essigsäureanhydrid auf und dunstet die Lösung über Schwefelsäure und Natron im Vacuum ab. Der erhaltene Rückstand, zuerst ein gelbes Oel, erstarrt erst nach längerer Zeit, wird alsdann mit Ligroïn abgewaschen, aus absolutem Aether umkrystallisirt und ergiebt hierbei das reine Diacetat des Methylsynglyoximcarbonsäureäthers in Form weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 50°.

0.2076 g Substanz gaben bei 11° und 720 mm Druck 20.3 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O_6$
N	11.02	10.88 pCt.

Das Diacetat ist leicht in Aether, weniger in Alkohol und Chloroform und fast nicht in kaltem Wasser löslich, kann aber aus heissem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden. Von Alkalien sowie von Soda wird es ohne Färbung aufgenommen; beim sofortigen Ansäuern der Alkalilösung wird es in den ursprünglichen Ester, nach längerem Stehen aber in die Methylsynglyoximcarbonsäure vom Schmelzpunkt 101° verwandelt, welche durch Ausziehen mit Aether zu gewinnen ist. Anders verhält sich die Sodalösung. Kocht man dieselbe, so färbt sie sich nach einiger Zeit roth und ergiebt alsdann angesäuert das Oximidomethylsynoxazolon vom Schmelzpunkt 132°.

Methylsynglyoximcarbonsäure.

(Diisonitrosobuttersäure von Cérésole und Koeckert).

$$CH_3 . C(NOH) \text{———} C(HON) . COOH + 2\,H_2O.$$

Man lässt Methylsynglyoximcarbonsäureäther mit überschüssiger concentrirter Natronlauge einige Tage stehen, entfernt dann den allfällig noch nicht verseiften Ester durch Aether, säuert hierauf vor-

sichtig und unter Kühlung mit Schwefelsäure an und äthert aus. Beim Verdunsten des Aetherextractes erhält man einen beinahe weissen krystallinischen Rückstand. Derselbe wird mit Chloroform abgewaschen und aus Aether umkrystallisirt, wobei die Methylglyoximcarbonsäure mit zwei Molekülen Krystallwasser in weissen Würfeln erhalten wird, welche sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schlecht in Chloroform und nicht in Petroläther lösen. Das Krystallwasser verliert die Säure bis auf ein halbes Molekül sehr leicht beim Stehen im Schwefelsäureexsiccator und zerfällt dadurch in ein weisses Pulver; das zurückbleibende halbe Molekül Wasser lässt sich nicht entfernen, ohne dass die Substanz zugleich völlig zersetzt wird, was bei 120—121° geschieht.

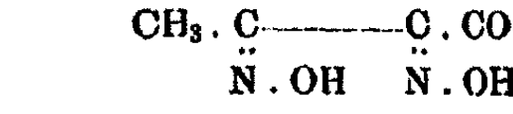
0.5390 g Substanz verloren 0.0875 g Wasser oder in Procenten:

Ber. für $C_4H_6N_2O_4 + 2H_2O$		Gefunden
$1\frac{1}{2}\ H_2O$	16.25	16.23 pCt.

Sie löst sich in Alkalien ohne Farbe und kann durch Säure wieder unverändert ausgeschieden werden.

Im Unterschiede von ihrem später zu besprechenden Stereoisomeren erzeugt sie in wässriger oder neutraler Lösung mit Silber- und Mercuronitrat einen weissen, mit Kupferacetat einen gelbraunen Niederschlag, aber mit Bleiacetat weder Färbung noch Fällung und mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Methylamphiglyoximcarbonsäureäther.



Wird in eine ätherische Lösung des Methylsynglyoximcarbonsäureäthers trockenes Salzsäuregas eingeleitet, so entsteht zwar keine sichtbare Veränderung, wohl aber erhält man nach Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure den isomeren Methylamphiglyoximcarbonsäureäther.

Die Analyse des direct erhaltenen, scharf schmelzenden Rückstandes ergab:

aus 0.1784 g Substanz 0.2692 g Kohlensäure und 0.0900 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}N_2O_4$
C	41.14	41.35 pCt.
H	5.61	5.74 »

Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult:

In Eisessig gelöste Substanz in Procenten = 0.813.

C (für Eisessig) = 39.

Depression = 0.175.

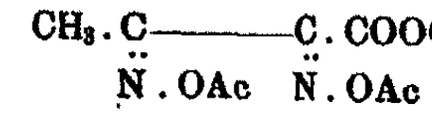
	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}N_2O_4$
Moleculargewicht	= 181	174

Der Methylamphiglyoximcarbonsäureäther krystallisirt aus Wasser in Form von radiär gruppirten, stark verzweigten feinen Nadeln, aus Aether in warzenförmigen Krystallen und schmilzt um 10° niedriger als sein Isomeres, nämlich bei 132°. Er löst sich nicht leicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Wird das Amphiderivat in Natriumcarbonat gelöst, so fällt es beim Ansäuern wieder unverändert aus; aus der Aetznatronlösung dagegen wird auch beim sofortigen Ansäuern stets der ursprüngliche Methylsynglyoximcarbonsäureäther vom Schmelzpunkt 142° ausgeschieden.

Natronhydrat wirkt somit in erster Linie drehend auf ein Oximhydroxyl, in zweiter Linie erst verseifend. Im Gegensatz zum isomeren Syn-Aether giebt er mit Kupferacetat weder eine Fällung noch eine Färbung.

Diacetat des Methylamphiglyoximcarbonsäureäthers.



Löst man Methylamphiglyoximcarbonsäureäther in Essigsäureanhydrid, so entsteht beim Verdunsten der Lösung das Diacetat des Methylamphiglyoximcarbonsäureäthers vom Schmelzpunkt 119—120°. Dasselbe Product entsteht aber auch aus dem isomeren Methylsynglyoximcarbonsäureäther mit Acetylchlorid — wobei man zweckmässig etwas absoluten Aether als Lösungsmittel hinzufügt — während Essigsäureanhydrid aus dem Syn-Aether bekanntlich das ihm zugehörige Diacetat vom Smp. 50° erzeugt. Auch hier wirkt also Essigsäureanhydrid in normaler Weise ohne Umlagerung, während Acetylchlorid das Acetat der gegen Salzsäure begünstigten Configuration bildet.

0.2076 g Substanz gaben bei 11° und 720 mm Druck 20.3 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_6$
N	11.02	10.88 pCt.

Das Diacetat der Amphireihe, welches 70° höher als sein Isomeres schmilzt, konnte nur in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers erhalten werden. Es löst sich in kaltem Wasser schwer, dagegen leicht in Aether und Alkohol und wird durch Kochen mit Wasser zum Methylamphiglyoximcarbonsäureäther vom Schmelzpunkt 119° verseift, während bekanntlich das isomere Diacetat sich hierbei nicht verändert. Löst man es aber in Aetznatron, beziehungsweise in Soda, wodurch es sich röthlich färbt, und säuert nachher an, so scheidet sich nicht der zugehörige Amphiäther, sondern der ursprüngliche Methylsynglyoximcarbonsäureäther vom Schmelzpunkt 142° aus.

Inneres Anhydrid der Methylamphiglyoximcarbonsäure.

Oximidomethylsynoxazolon. $CH_3-\underset{\ddot{N}}{C}-CNOH-\underset{O}{\dot{C}O}$

Wie schon früher bemerkt, wird bei der Behandlung des Isonitrosoacetessigäthers mit salzsaurem Hydroxylamin neben Methylsynglyoximcarbonsäureäther ein sauer reagirender, sich mit Alkalien roth färbender Körper erhalten, welcher von Cérésole und Koeckert entsprechend der Formel $C_8H_{10}N_4O_7$ als äusseres Anhydrid ihrer Diisonitrosobuttersäure angesehen wurde. Er besitzt indess die einfachere Formel $C_4H_4N_2O_3 + {}^1/_2H_2O$. Wird diese nach den genannten Chemikern dargestellte Verbindung nämlich bis gegen 100° erwärmt, so verliert sie ein halbes Molekül Krystallwasser.

0.2070 g Substanz verloren beim Erwärmen 0.0136 g Wasser oder in Procenten:

Ber. für $C_4H_4N_2O_3 + {}^1/_2H_2O$		Gefunden
${}^1/_2H_2O$	6.56	6.57 pCt.

Das nunmehr wasserfreie Product ergab:

aus 0.1760 g Substanz 0.0544 g Wasser und 0.2386 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. auf $C_4H_4N_2O_3$
C	36.97	37.48 pCt.
H	3.40	3.13 »

Diese, sowie die unten folgenden Zahlen stimmen trotz der unzweifelhaften Reinheit des Ausgangsmaterials mit den auf die Formel berechneten nicht scharf überein. Zur Erklärung dieses Umstandes mag daran erinnert werden, dass schon Cérésole und Koeckert die Schwierigkeit hervorhoben, das Product zu verbrennen. Sowie dasselbe geschmolzen ist, zersetzt es sich geradezu explosionsartig unter stürmischer Gasentwicklung, so dass trotz Anwendung zweier Schiffchen und Vertheilung der Substanz in kleine Häufchen, einerseits die Stickstoffoxyde nicht völlig reducirt werden, und andererseits die Kohlensäure nicht völlig absorbirt wird.

Das Oximidomethylsynoxazolon bildet sich aber auch aus der Methylsynglyoximcarbonsäure. Diese letztere verliert, wie oben erwähnt, im Schwefelsäureexsiccator zunächst $1^1/_2$ Molekül Krystallwasser, geht aber nunmehr äusserst leicht, schon bei der Berührung mit Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur, ja bisweilen scheinbar von selbst durch die sauren Dämpfe des Arbeitsraumes unter Verlust noch eines Moleküls Wasser in Oximidomethylsynoxazolon über.

0.4770 g entwässerte Methylsynglyoximcarbonsäure, über Salzsäuregas im Exsiccator einige Stunden aufbewahrt, hatten verloren 0.0580 g Wasser oder in Procenten:

Ber. für $(C_4H_6N_2O_4 + {}^1/_2H_2O) - H_2O$		Gefunden
H_2O	12.95	12.95 pCt.

Das so erhaltene Oximidomethylsynoxazolon ergab bei der Analyse:

aus 0.1878 g Substanz 0.2438 g Kohlensäure und 0.0630 g Wasser.

aus 0.0802 g Substanz bei 20° und 721 mm Druck 15.8 ccm feuchten Stickstoff:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_4N_2O_3 + {}^1/_2H_2O$
C	35.01	35.41 pCt.
H	3.65	3.72 »
N	20.48	21.02 »

Die Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult fiel zwar wenig genau aus, bewies aber wenigstens unzweifelhaft, dass der Verbindung nicht das von Cérésole und Koeckert angenommene doppelte Moleculargewicht zukommt.

In Eisessig gelöste Substanz in Procenten = 0.881.

C (für Eisessig = 36.

Depression = 0.280.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_4N_2O_3 + {}^1/_2H_2O$
Moleculargewicht	123	137 pCt.

Wie im allgemeinen Theil erwähnt, hat man die Bildung dieses Anhydrids so zu deuten, dass durch Salzsäure aus Methylsynglyoximcarbonsäure zuerst die isomere Methylamphiglyoximcarbonsäure und aus dieser erst durch Anhydrisirung das Oxazolon entsteht.

Am bequemsten erhält man aber das Oximidomethylsynoxazolon aus dem Diacetat des Methylsynglyoximcarbonsäureäthers durch anhaltendes Kochen mit Sodalösung; der roth gewordenen Lösung wird es nach dem Ansäuern durch Aether entzogen.

Oximidomethylsynoxazolon hätte sich endlich vielleicht noch aus dem schon von A. Hantzsch dargestellten Methylsynoxazolon durch salpetrige Säure bilden können. Allein behandelt man dieses letztere in wässeriger, beziehungsweise alkalischer Lösung mit salpetriger Säure, oder auch in Aetherlösung mit Stickstofftrioxyd, so erhält man als Reactionsproduct in jedem Falle nur rothe harzige Massen.

Oximidomethylsynoxazolon krystallisirt in Blättern vom Schmelzpunkt 132°. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, kaum in Benzol, Ligroïn und Chloroform, reagirt sauer und giebt mit berechneter Menge Natronhydrat, sowie mit Natriumcarbonat und Ammoniak rothe Lösungen, aus denen man beim Ansäuern stets die ursprüngliche Verbindung wieder im Aetherextract erhält. Diese rothen Lösungen enthalten jedenfalls die Salze des unveränderten Oxazolons von der Formel:

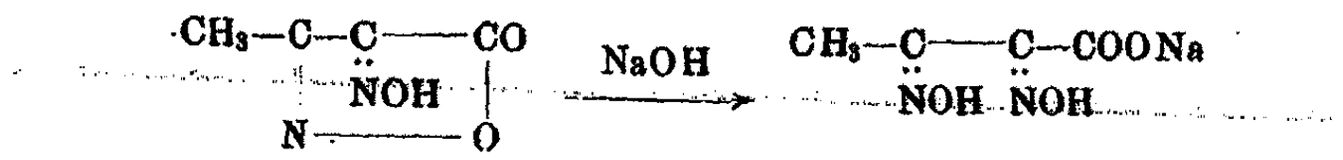
$$CH_3—\overset{\cdot\cdot}{C}—CNOMe—\dot{C}O$$
$$\qquad\qquad N———O,$$

was auch daraus hervorgeht, dass die wässerige, beziehungsweise mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Oxazolons mit Schwermetallsalzen

ebenfalls charakteristisch gefärbte Verbindungen erzeugt. So erhält man mit Kupferacetat eine braune und mit Bleiacetat eine rothe Färbung, mit Silbernitrat einen ziegelrothen Niederschlag, aber weder mit Quecksilbernitrat noch mit Ferrichlorid eine Veränderung. Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur, Acetylchlorid, sowie Salzsäure wirken auf Oximidomethylsynoxazolon nicht ein.

Methylamphiglyoximcarbonsäure, $CH_3.C(\ddot{N}.OH)-C(\ddot{N}.OH).COOH$

Diese Säure ist nur in Form von Salzen, alsdann aber als wohldefinirte Verbindung zu erhalten; sie bildet sich aus Oximidomethylsynoxazolon durch überschüssiges Alkali:



Die Lösung des Oximidomethylsynoxazolons in berechneter Menge Aetznatron ist, wie erwähnt, roth und bleibt auch in der Kälte unverändert. Fügt man indess überschüssiges Alkali hinzu, so entfärbt sie sich sehr rasch bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wird alsdann, neutralisirt, nicht wieder roth und giebt auch in diesem Zustande mit gewissen Schwermetallsalzen andere Fällungen als das ursprüngliche Oximidomethylsynoxazolon und auch als die oben beschriebene Methylsynglyoximcarbonsäure.

Die neutralisirte Lösung der Methylamphiglyoximcarbonsäure giebt nämlich im Gegensatz zu der ihres innern Anhydrids mit Mercuronitrat eine weisse Fällung und mit Ferrichlorid eine braune Färbung, während die des Synoxazolons mit beiden Metallsalzen unverändert bleibt; sodann mit Kupferacetat nicht eine braune Fällung, sondern eine dunkelgrüne Färbung, mit Silbernitrat keinen ziegelrothen, sondern einen gelben Niederschlag, mit Bleiacetat keine rothe Färbung, sondern einen weissen Niederschlag.

Diese letzten drei Fällungen unterscheiden auch die Lösung der Amphisäure von der der Synsäure; denn diese erzeugt, wie oben erwähnt, mit Kupferacetat eine gelbbraune, mit Silbernitrat eine weisse, aber mit Bleiacetat keine Fällung.

Säuert man indess die entfärbte alkalische Lösung auch noch so vorsichtig an, oder trägt man sie umgekehrt in verdünnte Säure ein, so giebt der Aetherextract unter allen Umständen nur das ursprüngliche Oximidomethylsynoxazolon; die freie Methylamphiglyoximcarbonsäure zerfällt also ebenso leicht in ihr inneres Anhydrid (Oximidomethylsynoxazolon) wie das Oxim der Acetessigsäure in das analoge Anhydrid (Methylsynoxazolon).

Zum Schlusse ist noch zu erwähnen ein aus Methylsynglyoximcarbonsäure durch Acetylchlorid gebildetes

Monoacetat einer Methylglyoximcarbonsäure, $C_6H_8N_2O_5$.

Löst man Methylsynglyoximcarbonsäure in Acetylchlorid, so bleibt beim Verdunsten im Exsiccator ein fast weisser Rückstand, welcher, aus Alkohol krystallisirt, die Zusammensetzung eines Monoacetats der Methylglyoximcarbonsäure zeigte.

I. 0.2352 g Substanz ergaben 0.3264 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.

II. 0.1844 g Substanz bei 10° und 711 mm Barometerstand 24.6 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_8N_2O_5$	Gefunden I.	II.	
C	38.29	37.84	—	pCt.
H	4.25	4.34	—	»
N	14.89	—	14.95	»

Dieses Acetylderivat krystallisirt aus Alkohol in Form von weissen Krystallnadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether weniger lösen, bei 150° schmelzen und sauer reagiren. In Alkalien löst es sich mit schwach rosarother Farbe auf und wird hierdurch schon bei gewöhnlicher Temperatur zu der ursprünglichen Methylsynglyoximcarbonsäure verseift. Zur Ermittlung seiner Constitution und Configuration wurden keine besondern Versuche angestellt.

II. Versuche über die Dioxime aus Benzoylessigäther.

Derivate der Phenylglyoximcarbonsäure.

Oximidobenzoylessigäther, $C_6H_5 . CO . CNOH . COOR_1$ nach Baeyer und Perkin hergestellt, sollte durch Hydroxylamin in sein Dioxim $C_6H_5 . CNOH . CNOH . COOC_2H_5$, bezw. in die zugehörige Säure übergehen. Das Monoxim wurde unter den verschiedensten Bedingungen mit salzsaurem, neutralem und alkalischem Hydroxylamin behandelt, wobei im einen Falle nur die berechnete Menge, im andern Falle ein überschüssiges Quantum zugesetzt und jedesmal die eine Hälfte der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und die andere gekocht wurde. Allein, wie schon im ersten Theil erwähnt ist, war in keinem Falle das normale offene Dioxim der Säure, bezw. des Aethers zu erhalten. Der Isonitrosobenzoylessigäther wurde entweder gar nicht verändert oder ohne weiteres in braune harzige Oele verwandelt, oder endlich partiell in das von Claisen schon auf andere Weise bequemer dargestellte lactonartige Anhydrid, in das Oximidophenylsynoxazolon übergeführt.

Wird nun umgekehrt Benzoylessigäther zuerst mit Hydroxylamin behandelt, so entsteht in jedem Falle das von A. Hantzsch bezw. Claisen schon erhaltene Phenylsynoxazolon und aus diesem durch salpetrige Säure wiederum die oben erwähnte Ringverbindung: das

Oximidophenylsynoxazolon. Dieses innere Anhydrid einer Phenylglyoximcarbonsäure musste daher zum Ausgangspunkt der weiteren Untersuchungen gemacht werden.

Oximidophenylsynoxazolon, $C_6H_5—\overset{\cdot\cdot}{C}—C:NOH—\dot{C}O$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}——————O.$

entsteht am bequemsten aus dem nach A. Häntzsch[1]) aus Benzoylessigäther durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung quantitativ gebildeten Phenylsynoxazolon durch Nitrosirung nach A. Claisen[2]). Den von Claisen angeführten Eigenschaften ist nichts Wesentliches hinzuzufügen. Genau wie das entsprechende Methylderivat, löst es sich in berechneter Menge von Aetznatron, sowie auch in überschüssigem Ammoniak und Natriumcarbonat unter Bildung rother Salze und giebt in diesen neutral gemachten Lösungen mit Silbernitrat und Mercurichlorid eine weisse, mit Bleiacetat eine schwach röthliche und mit Kupferacetat eine schmutzig grüne Fällung.

Die rothe Lösung der Natriumverbindung wird, wie in der Methylreihe, beim Stehen mit überschüssigem Natronhydrat schon in der Kälte, diejenige in überschüssigem Natriumcarbonat erst beim anhaltenden Kochen farblos; die beiden Lösungen enthalten alsdann, wie im allgemeinen Theil bereits erwähnt, die Salze zweier verschiedener Phenylglyoximcarbonsäuren. Das in Aetznatron beständige Isomere ist als Amphiglyoximderivat, das in Carbonatlösung entstandene als Synderivat im Folgenden zu besprechen.

Da man aus Benzoylessigäther keinem Phenylglyoximcarbonsäureäther darstellen konnte, so wurde schliesslich umgekehrt versucht, dies durch Esterificirung des Oximidophenylsynoxazolons zu erreichen. Allein die verschiedenartig abgeänderten Versuche, besonders auch die Behandlung der Natrium- und Silberverbindung mit Jodalkyl waren ebenfalls erfolglos.

Phenylamphiglyoximcarbonsäure,

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}——\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH$

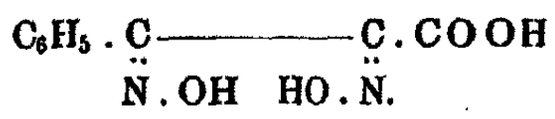
$N.OH \quad N.OH.$

Wird Oximidophenylsynoxazolon in überschüssigem Natronhydrat gelöst und stehen gelassen, bis die anfänglich rothe Lösung entfärbt ist, so ist eine offene Phenylglyoximcarbonsäure entstanden. Neutralisirt man nämlich vorsichtig, so bleibt die Lösung farblos, giebt also nicht wieder das rothe Salz des ursprünglichen Oximidophenylsynoxazolons. Diese farblose Lösung giebt auch von denjenigen des Ox-

[1]) Diese Berichte XXIV, 502.
[2]) Diese Berichte XXIV, 140.

imidoderivates verschiedene Fällungen mit Schwermetallsalzen; nämlich mit Kupferacetat nicht eine schmutzig grüne Fällung, sondern eine schwarzbraune Färbung, mit Bleiacetat nicht eine schwachröthliche, sondern eine weisse Fällung, wird aber von Mercurichlorid nicht verändert. Die freie Säure lässt sich im Gegensatz zu ihrem nachher zu besprechenden in Carbonatlösung entstandenen Isomeren wenigstens vorübergehend isoliren; denn beim Ansäuern der Natronlösung unter Kühlung erscheint zunächst ein schwach gelbliches Oel, welches jedenfalls die Säure darstellt und mit Aether extrahirt werden kann. Allein sowohl beim Stehen in der Lösung als auch beim Versuche, den Aetherauszug zu trocknen, erstarrte das Oel so rasch, dass es nicht gelang, die Säure zu analysiren. Sie anhydrisirt sich äusserst leicht zum Oximidophenylsynoxazolon; denn das fest gewordene Product ist mit diesem Körper identisch. Dass aber das Oel nicht etwa nur als ein verunreinigtes und deshalb nicht sogleich erstarrendes Oxazolon aufzufassen ist, wird dadurch bewiesen, dass es sich unmittelbar nach seiner Abscheidung durch Säuren in Natronhydrat ohne Farbe wieder löst. Dass ferner in der Aetznatronlösung eine andere Säure als in der Natriumcarbonatlösung des Oximidophenylsynoxazolons enthalten ist, geht daraus hervor, dass die Aetznatronlösung unter denselben Umständen, unter welchen, wie sogleich besprochen werden wird, die Sodalösung Phenylazoxazolcarbonsäure liefert, ebenfalls nur Oximidophenylsynoxazolon erzeugt.

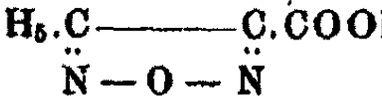
Phenylsynglyoximcarbonsäure,



Als Nachweis für die Existenz einer vom Oximidophenylsynoxazolon und von der obigen Säure verschiedenen Substanz in der kochend entfärbten Sodalösung desselben, lassen sich folgende, in der neutralisirten Lösung entstehende Fällungen anführen: Im Unterschied von der rothen Bleiverbindung des Oximidophenylsynoxazolons entsteht hier durch Bleiacetat ein weisser Niederschlag, durch Kupferacetat überhaupt keine Fällung, sondern nur eine hellgrüne Färbung und durch Mercurichlorid weder Fällung noch Färbung.

Die freie Säure lässt sich auch nicht einmal vorübergehend isoliren. Setzt man zu der Lösung der Phenylsynglyoximcarbonsäure in Natriumcarbonat verdünnte Säure, so wird augenblicklich Oximidophenylsynoxazolon als ihr lactonartiges Anhydrid gefällt. Dagegen entsteht aus ihr unter andern Umständen die dem Synoxazolon isomere Phenylazoxazolcarbonsäure, wodurch die Synconfiguration dieser Verbindung angedeutet wird.

Phenylazoxazolcarbonsäure,



Wird die durch Kochen entfärbte Lösung des Oximidophenylsynoxazolons in concentrirter Natriumcarbonatlösung nicht mit Säure versetzt, sondern umgekehrt unter Kühlung in überschüssige, nicht zu concentrirte Schwefelsäure langsam eingetragen, so erhält man im Aetherextract eine dem ursprünglichen Oximidophenylsynoxazolon isomere Verbindung von den Eigenschaften einer wahren Carbonsäure. Der Aetherauszug hinterlässt eine bräunliche Masse, welche mit Benzol abgewaschen und mehrmals aus Aether umkrystallisirt wird, bis der Schmelzpunkt scharf bei 110° liegt.

0.1883 g Substanz gaben 0.3898 g Kohlensäure und 0.0576 g Wasser.

0.1146 g Substanz gaben bei 15° und 725 mm Druck 15.4 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6N_2O_3$
C	56.45	56.84 pCt.
H	3.39	3.15 »
N	14.91	14.74 »

Trägt man die noch heisse Sodalösung des Oximidophenylsynoxazolons in mässig concentrirte Schwefelsäure ein, so entsteht ein braunes Oel. Bei der Destillation mit Wasserdampf bleibt unverändertes Oxazolon zurück, während etwas Benzonitril übergeht, welches als solches durch Ueberführung in Benzamid vermittels Schwefelsäure identificirt wurde. Dieser Vorgang ist so zu formuliren:

$$C_6H_5 . CNOH . CNOH . COOH = CO_2 + H_2O + C_6H_5 . CNOH . CN;$$
$$C_6H_5 . CNON . CN + 2H_2O = C_6H_5 \; CNOH . COOH + H_3N;$$
$$C_6H_5 . CNOH . COOH = CO_2 + H_2O + C_6H_5 . CN$$

und zeigt unter anderem, dass in der Sodalösung noch die offene Glyoximsäure und nicht die Phenylazoxazolsäure enthalten ist, da diese selbst durch Kochen mit Wasser nicht verändert wird.

Phenylazoxazolcarbonsäure krystallisirt in Form weieser rhombischer Tafeln vom Schmelzpunkt 110° und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol beinahe nicht löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt. Sie reagirt stark sauer, löst sich in Alkalien und Carbonaten zu farblosen Salzen auf und kann aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder in Freiheit gesetzt, beziehungsweise durch Aether extrahirt werden. Als echte Carbonsäure lässt sie sich scharf titriren.

30 ccm einer $^1/_{10}$ n. Lösung der Azoxazolsäure wurden mit Natronlauge (Titr. 31.28) unter Anwendung von Phenolphtaleïn auf roth titrirt.

	Berechnet	Gebraucht
ccm Natronlauge	3.8	3.8

Phenylazoxazolcarbonsäure giebt mit Kupferacetat und Bleiacetat weder eine Fällung noch eine Färbung, mit Silbernitrat und Mercurichlorid dagegen einen weissen Niederschlag und durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl den bei 35° schmelzenden Methyläther. Mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid liefert sie keine Acetylverbindung, welche Indifferenz der Abwesenheit von Oximhydroxylen gemäss der Formel entspricht. Charakteristisch ist auch die grosse Beständigkeit dieser Azoxazolsäure gegenüber Säuren; denn sogar längere Berührung mit concentrirter Schwefelsäure vermag sie nicht zu verändern. Versuche, aus ihr das von Russanow [1]) schon dargestellte Phenylazoxazol zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Die Destillation des Silbersalzes konnte wegen seiner Explosibilität nicht ausgeführt werden.

---

311. A. Hantzsch: Ueber Beziehungen zwischen Constitution, Configuration und chemischem Verhalten der Oxime.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Dass die Natur und die Verkettung der Atome innerhalb des Moleküles, wie sie durch die Constitutionsformeln der Structurchemie ausgedrückt wird, auf ihre relative räumliche Anordnung, also auf die Configuration einen sehr bedeutenden Einfluss ausübt, ist besonders für stereoisomere Kohlenstoffverbindungen bereits von verschiedenen Seiten hervorgehoben und in einigen Fällen auch im Detail verfolgt worden. Die Configuration wird bekanntlich beeinflusst durch den besonders von J. Wislicenus betonten elektrischen Gegensatz zwischen positiven und negativen Atomen bezw. Atomgruppen, der sich als »Anziehung« bezw. »Abstossung« äussert, danach ist z. B. Fumarsäure begünstigter ist als Maleïnsäure, weil die ungleichartige Radicale $\overset{-}{C}OOH$ und $\overset{+}{H}$ einander mehr anziehen, als die gleichartigen; ebenso wird die Nichtexistenz zweier Dichloräthylene z. B. darauf zurückgeführt, dass die Configuration $\begin{matrix} Cl\,.\,C\,.\,H \\ Cl\,.\,\ddot{C}\,.\,H \end{matrix}$ gegenüber der stereoisomeren $\begin{matrix} H\,.\,C\,.\,Cl \\ Cl\,.\,\ddot{C}\,.\,H \end{matrix}$ in Folge der starken Anziehung zwischen Chlor

[1]) Diese Berichte XXIV, 3497.

und Wasserstoff so unbegünstigt ist, dass sie bisher nicht gefasst werden konnte, sondern sich spontan in diese letztere umlagert. Dieser auf die Natur der Radicale zurückgeführte, gewissermaassen rein chemische Einfluss der das Molekül zusammensetzenden Atome auf dessen räumliche Anordnung ist aber bekanntlich nicht überall direct zu erkennen; er wird jedenfalls durch ein zweites Moment sehr wesentlich modificirt, welches etwa gleichzeitig von V. Meyer und Auwers, sowie von C. Bischoff bei Untersuchung gewisser Dicarbonsäuren und Ketonsäuren hervorgehoben wurde, und welches man wohl schwerlich auf eine andere Ursache als auf die im einzelnen freilich noch völlig unbekannten räumlichen Dimensionen der Atome bezw. Atomgruppen zurückführen kann. Man wird geradezu von einer »Platzfrage« der Atome innerhalb des Moleküles [1]) reden dürfen; gewisse Configurationen werden deshalb unbegünstigt sein, oder überhaupt nicht bestehen können, ja, gewisse der Structurformel nach sehr wohl mögliche Reactionen werden deshalb nicht eintreten können, weil die betreffenden Gruppen nicht neben einander Platz finden, bezw. sich nicht so sehr nähern können, dass sie in ihre gegenseitige Wirkungssphäre gelangen. Um vorläufig nur einige Beispiele für den ersten Fall zu geben, so bestehen bekanntlich zwar die Säuren $(CH.COOH)_2$ als Fumar- und Maleïnsäure in beiden Configurationen und zwar letztere als unbegünstigte Form, ihre Dimethylderivate $(CCH_3.COOH)_2$ dagegen nur in einer einzigen Configuration und zwar in derselben maleïnoiden) Anordnung, welche bei den ursprünglichen Säuren labil ist; so bestehen bekanntlich zwar die beiden Benzaldoxime $C_6H_5 . CNOH . H$; ersetzt man aber, wie in dem erwähnten Falle, das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch Methyl, so existirt das so resultirende Oxim des Acetophenons $C_6H_5 . CNOH . CH_3$ nur in einer einzigen Configuration. Diese leicht zu vermehrenden Beispiele zeigen also, dass durch Vertretung von Wasserstoff durch Methyl die Möglichkeiten der räumlichen Anordnung verändert, bezw. vermindert werden, dass die zwar denkbare zweite Configuration mehr oder minder labil, bezw. gar nicht mehr existenzfähig wird. Diese Erscheinungen können nicht, oder wenigstens nicht direct und unmittelbar auf den Gegensatz zwischen positiv und negativ zurückgeführt werden; denn da Methyl für positiver angenommen wird, als Wasserstoff, so sollte eigentlich, ebenso wie die nicht existirende Dimethylfumarsäure $\begin{matrix} CH_3 . C . COOH \\ COOH . \ddot{C} . CH_3 \end{matrix}$ stabiler sein müsste, als Dimethylmaleïnsäure $\begin{matrix} CH_3 . C . COOH \\ CH_3 . \ddot{C} . COOH \end{matrix}$, auch bei den Oxi-

[1]) vergl. z. B. C. Bischoff, Jahrbuch d. Chemie für 1891, Seite 135 ff 177 etc.

men die bisher noch nie nachgewiesene Configuration $\begin{matrix} CH_3 . \dot{C} \\ HO . \ddot{N} \end{matrix}$ be-

günstigter sein, als die Configuration $\begin{matrix} H . \dot{C} \\ HO . \ddot{N} \end{matrix}$. Wenn gerade das Umgekehrte eintritt, so wird man sich eben vorläufig lieber damit begnügen, den dem Wasserstoff entgegengesetzten Einfluss der Methylgruppe auf die Configuration einfach als eine Folge der grösseren oder geringeren Anziehung der Gruppen aufeinander zu bezeichnen — ohne dass damit wirklich anziehende oder gar abstossende Kräfte angenommen oder überhaupt bestimmte Vorstellungen von der wahren Ursache derartiger Erscheinungen erweckt werden sollen. Ebenso wenig soll auch behauptet werden, dass der elektrische Gegensatz der Gruppen innerhalb des Moleküles bei stereoisomeren Oximen keinen Einfluss auf die Stabilitätsverhältnisse der Configurationen habe. Im Gegentheile lässt sich derselbe gerade hier bei einfacheren Oximen in dem bekannten Sinne nachweisen: es hat sich z. B. aus dem elektrischen Leitvermögen von Oximidosäuren die von vornherein wahrscheinlichere Thatsache bestätigt, dass von den Bestandtheilen der Oximgruppe N . OH der Stickstoff negativer ist als der Wasserrest. Da nun bei den bisher untersuchten Oximen der Form $CH_3 . CNOH . X$ das Methyl seinerseits stets positiver ist als das mit X bezeichnete Radical, so werden gemäss der Erfahrung die Beziehungen herrschen:

$\begin{matrix} \overset{+}{C}H_3 . \dot{C} . \overset{-}{X} \\ \quad \ddot{N} . \underset{+}{OH} \end{matrix}$ sehr begünstigt, und $\begin{matrix} \overset{+}{C}H_3 . \dot{C} . \overset{-}{X} \\ HO . \ddot{N} \end{matrix}$ sehr unbegünstigt,

desgleichen bei den Oximen $C_6H_5 . CNOH . COOH$, in welchen COOH negativer ist als C_6H_5, die thatsächlich bestätigten Beziehungen:

$\begin{matrix} \overset{+}{C}_6H_5 . \dot{C} . \overset{-}{C}OOH \\ \quad \ddot{N} . \underset{+}{OH} \end{matrix}$ stabil, und $\begin{matrix} \overset{+}{C}_6H_5 . \dot{C} . \overset{-}{C}OOH \\ HO . \ddot{N} \end{matrix}$ labil.

Indessen lässt sich diese einfache Abhängigkeit der Configuration von der elektrischen Wirkung der Radicale schon bei etwas complicirteren Oximen, besonders bei solchen mit längerer Kohlenstoffkette, nicht mehr ungetrübt erkennen; dies dürfte vielleicht nur in der Unzulänglichkeit unserer Stereoformeln beruhen, welche ja bisher immer nur ein einseitiges und ganz unvollständiges Bild der intramolecularen Lagerungsverhältnisse geben. In Wirklichkeit könnten gerade bei complicirteren Verbindungen gewisse Gruppen ganz andere Entfernungen aufweisen, als es nach derartigen Annäherungsformeln den Anschein hat. Ich glaube daher, um es zu wiederholen, dass der Einfluss der Radicale auf die Configuration vorläufig viel eher ver-

schleiert, als geklärt wird, wenn man diesen Einfluss direct auf elektrischen Gegensatz zurückzuführen sich bestrebt, als wenn man sich mit der Thatsache des specifischen Einflusses gewisser Gruppen begnügt und denselben im Einzelnen möglichst genau untersucht. Jedenfalls würde es auch auf dem Gebiete der Oxime zu Trugschlüssen führen, wenn man aus der elektrischen Anziehung bezw. Abstossung der Radicale a priori Stabilität und Labilität der Configuration bestimmen wollte.

Der Einfluss der Constitution auf die Configuration, d. i. der Einfluss der Radicale auf die Existenz, Beständigkeit und die Reactionen stereoisomerer Moleküle ist nun wohl auf keinem Gebiete im Einzelnen bereits so genau ermittelt worden, als innerhalb der an sich kleinen Gruppe der Oxime. Diese Ergebnisse sind in zahlreichen Einzeluntersuchungen verstreut, und z. Th. nur versteckt enthalten; es dürfte aber gegenwärtig an der Zeit sein, dieselben im Zusammenhange vorzuführen und die sich ergebenden Regelmässigkeiten hervorzuheben.

I. Einfluss der Constitution asymmetrischer Oxime auf die Beständigkeit bezw. Existenz der beiden Configurationen

$$\begin{matrix} X\,.\,C\,.\,Y \\ HO\,.\,\ddot{N} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} X\,.\,C\,.\,Y \\ \ddot{N}\,.\,OH \end{matrix}$$

Dass die Existenz bezw. Beständigkeit der beiden Configurationen in hohem Grade von der Natur der beiden mit X und Y bezeichneten Radicale eines asymmetrischen Oxims abhängt, ist beinahe gleichzeitig mit Aufstellung der neuen Theorie der Oxime von Werner und mir erkannt worden. Aber seitdem sind beim genaueren Studium der verschiedensten Oxime auch feinere qualitative Unterschiede dieser Art bekannt geworden; es sind zahlreiche Anhaltspunkte dafür gefunden

---

[1]) Ueber diesen von verschiedenen Autoren und auch von mir selbst gebrauchten Ausdruck der »Abstossung« zweier Radicale von einander (z. B. des Methyls vom Oximhydroxyl) sei zur Vermeidung allfälliger Missverständnisse Folgendes bemerkt: Eine derartige Ausdrucksweise bedeutet nach meiner Meinung nicht, dass sich die betr. Radicale (z. B. Methyl und Hydroxyl in den Oximen von der Configuration $\begin{matrix} CH_3\,.\,C\,.\,X \\ \ddot{N}\,.\,OH \end{matrix}\Big)$ wirklich abstossen; im Gegentheile werden auch sie eine gewisse Anziehung auf einander ausüben; allein dieselbe ist geringer, als die ihr entgegenwirkenden Kräfte (z. B. als die Wirkung des Radicales X auf das Oximhydroxyl), und kommt deshalb nie bezw. kaum zur Wirkung, so dass man kürzer und prägnanter, obgleich weniger correct, in diesen Fällen von »Abstossung« sprechen kann.

worden, dass diese Radicale je nach ihrer Natur nicht nur verschieden, sondern immer in demselben Sinne verschieden wirken. Man kann aus dem Vergleich der verschiedensten Oxime geradezu eine Skala der Wirksamkeit der Radicale X und Y hinsichtlich ihrer Anziehung auf das Hydroxyl aufstellen und danach die Beständigkeit bezw. Existenzfähigkeit der beiden Stereoisomeren aus dem vereinten Einflusse dieser beiden Radicale herleiten.

Diese Scala, welche allerdings nur die häufigst vorkommenden Radicale umfasst, und als erster derartiger Versuch nur auf annähernde Genauigkeit Anspruch macht, beginnt mit den das Oximhydroxyl am stärksten anziehenden und schliesst mit den am schwächsten anziehenden Radicalen, so dass jedes von links nach rechts folgende Radical weniger intensiv wirkt, als das vorangehende:

1. $COOH.CH_2$	2. $COOH.CH_2.CH_2$	3. $COOH$	4. C_6H_5
5. C_6H_4X (*m* od. *p*)	6. $C_6H_5.CO$	7. C_6H_4X (*ortho*)	
8. C_4H_3S (C_4H_3O)	9. C_nH_{2n+1}	10. CH_3.	

Danach besteht also der schärfste Gegensatz zwischen dem das Hydroxyl am stärksten »abstossenden« Methyl und dem es am stärksten anziehenden carboxylirten Methyl ($CH_2.COOH$). Einige einfache und zum Theil nicht unwichtige Radicale, wie Cl, OC_2H_5, CN u. a. sind in obige Reihe nicht aufgenommen, weil ihre Wirksamkeit nur an einigen Oximen beobachtet und noch nicht genügend festgestellt ist Vor allem ist aber vorläufig unberücksichtigt geblieben der Wasserstoff, indess aus einem anderen Grunde; denn die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, die Aldoxime $H.CNOH.Y$, sind sehr gut studirt; allein ihre Configuration wechselt in scheinbar so unregelmässiger Weise, dass man dem Wasserstoff auch hier wie in vielen anderen Fällen eine Ausnahmestellung zuertheilen muss; in der Regel würde er an die Spitze der gesammten Reihe zu stehen kommen; bisweilen wäre er in der Mitte, in der Nähe des Phenyls einzureihen; er wird daher lieber hier ausgeschaltet und am Schlusse besonders betrachtet werden.

Der graduell verschiedene Einfluss der Radicale auf die Beständigkeit der beiden Configurationen lässt sich am besten, natürlich immerhin nur qualitativ, verfolgen, wenn man in einem Molekül von der Form $X.CNOH.Y$ das X constant lässt und das Y variirt. Hierfür eignet sich besonders der Specialfall $X = C_6H_5$, weil dieses Radical eine mittlere Stellung einnimmt und die Verbindungen der allgemeinen Structurformel $C_6H_5.CNOH.Y$ besonders vollständig bekannt sind.

Oxime $C_6H_5.CNOH.Y$

1. $Y = CH_2.COOH$ $C_6H_5.CNOH.CH_2.COOH$,

Phenylketoximessigsäuren (Oxime der Benzoylessigsäure).

a) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.COOH$ (N.OH)

Phenylsynketoximessigsäure, einzig bekannt, im freien Zustande überhaupt nur als inneres Anhydrid (Phenylsynoxazolon) beständig.

b) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.COOH$ (HO.N)

Phenylantiketoximessigsäure, unbekannt, aber in der Lösung des Oxims in concentrirter Schwefelsäure vorübergehend anzunehmen [1]).

2. $Y = CH_2.CH_2.COOH$ $C_6H_5.CNOH.CH_2.CH_2.COOH$,

Phenylketoximpropionsäuren (Oxime der Benzoylpropionsäure).

a) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.CH_2.COOH$ (N.OH)

Phenylsynketoximpropionsäure, äusserst stabil, aber nicht als inneres Anhydrid zu erhalten.

b) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.CH_2.COOH$ (HO.N)

Phenylantiketoximpropionsäure, äusserst labil, aus dem stabilen Oxim durch *concentrirte* Schwefelsäure entstehend und im freiem Zustande rasch in jenes zurückgehend [2]).

3. $Y = COOH$ $C_6H_5.CNOH.COOH$,

Phenylketoximcarbonsäuren (Oxime der Phenylglyoxylsäure).

a) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH$ (N.OH)

Phenylsynketoximcarbonsäure, stabil, aber durch gewisse Agenzien, d. i. in Form gewisser Derivate, in die labile Form übergehend.

b) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH$ (HO.N)

Phenylantiketoximcarbonsäure, labil, in freiem Zustande zum Theil langsam in das stabile Isomere freiwillig übergehend, völlig durch Säuren [3]).

4. $Y = C_6H_4X$ (*p* od. *m*) $C_6H_5.CNOH.C_6H_4X$,

p- bezw. *m*-substituirte Benzophenonoxime.

a) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_4X$ (*p* od. *m*) (N.OH)

im Allgemeinen labil und durch Säuren in die stabilen Oxime übergehend.

b) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_4X$ (*p* od. *m*) (HO.N)

im Allgemeinen stabil.

(Stabilität und Labilität werden hier wiederum von der Natur des Substituenten ganz ähnlich beeinflusst, wie nach der obigen Scala [4]).

5. $Y = C_6H_5CO$ $C_6H_5.CNOH.CO.C_6H_5$,

Phenylbenzoylketoxime (Benzilmonoxime).

a) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.C_6H_5$ (N.OH)

Phenylsynbenzoylketoxim, labil.

b) $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.C_6H_5$ (HO.N)

Phenylantibenzoylketoxim, stabil [5]).

---

[1]) A. Hantzsch, vergl. diese Berichte XXIV, 496.
[2]) W. Dollfus, diese Berichte XXV, 1933.
[3]) A. Hantzsch, diese Berichte XXIV, 41.
[4]) V. Meyer, diese Berichte XXIV, 4025—4058.
[5]) A. W. Smith, diese Berichte XXII, 537.

6. $Y = C_6H_4X(o)$ $C_6H_5 . CNOH . C_6H_4X(o)$,
Ortho-substituirte (bezw. methylirte) Benzophenonoxime.
Vorläufig nur für $X = CH_3$, d. i. für die Oxime des *o*-Tolylphenylketons und Xylylphenylketons untersucht; dort ist:

a) $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_4XCH_3(o)$
$N . OH$
sehr labil, da es sich bereits durch Essigsäure langsam umlagert.

b) $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_4XCH_3(o)$
$HO . N$
sehr stabil [1].

7. $Y = CH_3(C_nH_{2n+1})$ $C_6H_5 . CNOH . CH_3$,
Phenylmethylketoxime (Oxime des Acetophenons).

a) $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$
$N . OH$
Phenylsynmethylketoxim, unbekannt.

b) $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$
$HO . N$
Phenylantimethylketoxim, einzig bekannt.

Die Beständigkeit der beiden Configurationen für die Oxime von der allgemeinen Structurformel $C_6H_5 . CNOH . Y$ verschiebt sich also nach der Natur des Radicales X, bezw. nach seiner Stellung im Sinne der obigen Scala: Gegenüber dem stärkst anziehenden Radical $COOH . CH_2$ vermag sich das Phenyl gar nicht geltend zu machen; die Configuration mit Nachbarstellung von Phenyl und Hydroxyl fehlt; die Gruppe $COOH . CH_2 . CH_2$ wirkt bereits etwas schwächer; die Configuration mit Nachbarschaft von Phenyl und Hydroxyl vermag wenigstens unter gewissen Bedingungen zu existiren, wenngleich sie äusserst labil ist; die Gruppe $COOH$ wirkt ebenfalls noch stärker als Phenyl, aber das Oxim mit Nachbarschaft von Phenyl und Hydroxyl ist doch bereits haltbar, wennschon immer noch labil. Nunmehr würde gegen $X = C_6H_5$ für Y der Wasserstoff folgen; denn die beiden Benzaldoxime $C_6H_5 . CNOH . H$ sind annähernd von gleicher Beständigkeit, Wasserstoff und Benzolrest also von annähernd gleicher Wirksamkeit (die Labilität des Benzsynaldoxims besteht nur gegenüber verdünnten Säuren). Jetzt aber kehren sich die Verhältnisse um: gegenüber den nun folgenden Gruppen gewinnt das Phenyl immer mehr die Oberhand; para- und meta-substituirte Benzophenonoxime sind, mit einziger Ausnahme des *p*-Methoxylderivates (Anisylphenylketoxime), stets etwas stabiler in der Configuration mit Nachbarstellung von Phenyl und Hydroxyl; dies steigert sich bei den orthosubstituirten Oximen, von denen allerdings nur Methylderivate bisher in dieser Richtung untersucht sind. In diesen Oximen, bezw. der Gruppe $C_6H_4 . CH_3$ gegenüber wirkt das Benzoyl $C_6H_5 . CO$ noch etwas stärker anziehend und hat deshalb in der obigen Reihenfolge seinen Platz vor dem orthosubstituirten Benzolrest erhalten — wobei indess nicht ge-

[1]) A. W. Smith, diese Berichte XXIV, 4057.

sagt sein soll, dass bei besonderer Beschaffenheit des Orthosubstituenten (X) nicht auch gewisse Radicale der Formel $C_6H_4X(o)$ vor dem Benzoyl rangiren könnten. Endlich aber existirt das letzte Glied der Reihe, für $X = CH_3$, das Oxim des Acetophenons, gleich dem Anfangsgliede, dem Oxim der Acetophenoncarbonsäure (= Benzoylessigsäure) nur in einer einzigen, aber in der entgegengesetzten Configuration; das Oxim $C_6H_5.CNOH.CH_3$ besteht wegen der geringsten Anziehung zwischen Methyl und Hydroxyl nur mit Antistellung dieser beiden Gruppen, das Oxim $C_6H_5.CNOH.CH_2COOH$ wegen der stärksten Anziehung zwischen carboxylirten Methyl und Hydroxyl nur mit Synstellung dieser beiden Gruppen.

Derartige Erscheinungen treten nun stets in ähnlicher Art auf, wenn in Molekülen X.CNOH.Y für X ein anderes Radical als constant eingesetzt wird.

Es sei X das stärkst anziehende Radical $COOH.CH_2$: dann werden für alle Oxime $COOH.CH_2.CNOH.Y$ die Configurationen $COOH.CH_2.\underset{HO.\ddot{N}}{C}.Y$ stabil, bezw. einzig existenzfähig. Setzt man das in der obigen Skala der Gruppe $COOHCH_2$ nahestehende $Y = COOH$ ein, so resultiren die Oximidobernsteinsäuren = Ketoximessigcarbonsäuren $COOH.CH_2.CNOH.COOH$, bezw. ihre Aethersäuren. Das Carboxyl vermag sich gegenüber der Gruppe $COOH.CH_2$ noch geltend zu machen, steht ihm aber an Intensität der Anziehung auf das Oximhydroxyl nach; denn es ist:

$\underset{HO.\ddot{N}}{COOH.CH_2.C.COOR}$ stabil und $\underset{\ddot{N}.OH}{COOH.CH_2.C.COOR}$ labil [1]).

Die hinter dem Carboxyl folgenden Gruppen vermögen überhaupt nicht mehr das Hydroxyl auf ihre Seite zu bringen; schon für $X = C_6H_5$, für das Oxim der Benzoylessigsäure, die Phenylketoximessigsäure [2]) $C_6H_5.CNOH.CH_2.COOH$ besteht nur die Synstellung der beiden sauerstoffhaltigen Gruppen, und das Gleiche gilt dann natürlich für $X = CH_3$, für das Oxim der Acetessigsäure, die Methylketoximcarbonsäure $CH_3.CNOH.CH_2.COOH$ [3]).

Oder man wähle X = Carboxyl, also Oxime COOH.CNOH.Y. Dann ist, wie soeben erwähnt, für $Y = CH_2COOH$ die Gegenstellung von Carboxyl und Hydroxyl bevorzugt. Aber schon für $Y = C_6H_5$ tritt der Umschlag ein; denn von den Phenylketoximcarbonsäuren $COOH.CNOH.C_6H_5$ besteht die Configuration $\underset{\ddot{N}.OH}{COOH.C.C_6H_5}$

---

[1]) C. Cramer, diese Berichte XXIV, 1198.
[2]) A. Hantzsch, diese Berichte XXIV, 502.
[3]) Ibid. 496.

zwar noch, ist aber labil gegenüber $\mathrm{COOH.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_5}$ [1]); setzt man nunmehr für $Y = C_6H_4X$, so scheint die Synstellung zwischen Phenyl und Hydroxyl kaum mehr bestehen zu können; wenigstens hat man [2]) die Oxime der Piperonyl-, Apiol- und Anisketoncarbonsäure nur in der einzigen Configuration $\mathrm{COOH.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_4X}$ erhalten können und für $Y = C_4H_3S$, bezw. CH_3 war es bereits bekannt, dass die einzig existirenden Formen ebenfalls nur in den Configurationen $\mathrm{COOH.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_4H_3S(CH_3)}$ bestehen [3]).

Setzt man für X die in der obigen Serie nicht aufgenommene Gruppe ($C_6H_5.CO.CH_2$) bezw. ($C_4H_3S.CO.CH_2$), so erhält dieselbe nach den Untersuchungen von Salvatori [4]) jedenfalls ihren Platz vor dem Phenyl, und wahrscheinlich sogar vor dem Carboxyl; wenigstens verwandeln sich die Oxime der Acetophenon- bezw. Acetothiënonoxalsäure $C_6H_5.(C_4H_3S).CO.CH_2.CNOH.COOH$ viel leichter in Oxazolone, als wie in Nitrile, reagiren also viel mehr im Sinne der Configuration $\mathrm{C_6H_5(C_4H_3S).CO.CH_2.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH}$ als nach $\mathrm{C_6H_5(C_4H_3S).CO.CH_2.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH}$. Die kräftige Anziehung dieser Gruppe folgt auch aus ihrer Aehnlichkeit mit der stärker anziehenden Gruppe $CH_2.COOH$; denn beide enthalten in Bezug auf die Gruppe CNOH ein in β-Stellung befindliches Carbonyl; ($C_6H_5.CO.CH_2$ vergleichbar $HO.CO.CH_2$).

Dass Thiophen- (und Furfuran)rest hinter dem Benzolrest reagiren und stereochemisch schon einen Uebergang zu den Alkoholradicalen bilden, ist bekanntlich bereits dadurch nachgewiesen worden, dass die Configuration $\mathrm{C_4H_3S.\overset{\cdot\cdot}{C}.Y}$ nur noch ganz ausnahmsweise besteht [5]). Dass die Alkoholradicale im Allgemeinen die geringste Neigung zum Oximhydroxyl besitzen, ist überall bestätigt worden; denn alle Oxime von der Structurformel $C_nH_{2n+1}.CNOH.Y$ sind bisher nur in der Gegenstellung zwischen Alkyl und Hydroxyl erhalten worden; z. B. sind die Oxime des Acetophenons, der Lävulinsäure, Brenztraubensäure, Acetessigsäure etc. gleichartig configurirt:

---

[1]) A. Hantzsch, diese Berichte XXIV, 41.
[2]) Ciamician und Garelli, Gazz. chim. XXI, 2, 173.
[3]) Diese Berichte XXIV, 48.
[4]) Gazz. chim. XXI, 2, 268.
[5]) Diese Berichte XXIV, 47—49, 60.

$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$ $\quad$ $COOH . CH_2 . CH_2 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$ $\quad$ $COOH . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$

$HO . \underset{\cdot\cdot}{N}$ $\quad$ $HO . \underset{\cdot\cdot}{N}$ $\quad$ $HO . \underset{\cdot\cdot}{N}$

$COOH . CH_2 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$

$HO . \underset{\cdot\cdot}{N}$ etc.

Uebrigens soll um so weniger geläugnet werden, dass die Configurationen $C_nH_{2n+1} . \underset{\cdot\cdot}{C} . X$ / $HO . \underset{\cdot\cdot}{N}$ nicht doch noch aufgefunden werden könnten, als die bekanntlich von Franchimont[1]) zuerst nachgewiesenen, sodann von Dunstan und Dymond[2]) untersuchten zwei »Modificationen« des Acetaldoxims vielleicht durch die Configurationen

$CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . H$ / $\underset{\cdot\cdot}{N} . OH$ und $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . H$ / $HO . \underset{\cdot\cdot}{N}$

wiedergegeben werden könnten.

Der Einfluss der Alkoholradicale äussert sich ganz ähnlich, nur natürlich schwächer bei grosser Entfernung derselben vom Oximhydroxyl; denn die alkylirten Benzophenonoxime sind ohne Ausnahme labil in der Configuration $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_4C_nH_{2n+1}$ / $\underset{\cdot\cdot}{N} . OH$ [3]).

Dass endlich von allen Alkoholradicalen das Methyl im speciellen die eben besprochene Eigenschaft am ausgeprägtesten zeigt, ist durch die Arbeiten über fette und alkylirte aromatische Ketoxime ausführlich gezeigt worden, so dass hier nur der Vollständigkeit halber daran erinnert werde, dass die fetten Ketoxime von der Structurformel $CH_3 . CNOH . C_nH_{2n+1}$ vorwiegend im Sinne der Configuration $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_nH_{2n+1}$ / $\underset{\cdot\cdot}{N} . OH$ reagiren[4]), dass von allen alkylirten Benzophenonoximen das Phenylsyntolylketoxim $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_4CH_3$ / $\underset{\cdot\cdot}{N} . OH$ das labilste darstellt und speciell unbeständiger ist als das analoge Aethylderivat: $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_4C_2H_5$ / $\underset{\cdot\cdot}{N} . OH$. [5]) u. s. w.

Während nach den bisherigen Beispielen die verschiedenartigsten, an die Gruppe $CNOH$ gebundenen Radicale stets im Sinne der obigen Reihenfolge die Configuration der Oxime beeinflussen, lässt sich, wie bereits oben erwähnt, der Wasserstoff in diese Serie nicht einfügen. Der Einfluss des Wasserstoffs auf die Configuration ist,

---

[1]) Rec. trac. chim. X, 236.
[2]) Chem. Zeitung 1892.
[3]) Diese Berichte XXIV, 4052.
[4]) Diese Berichte XXIV, 4018.
[5]) Diese Berichte XXIV, 4052 und 4054.

wenigstens scheinbar, regellos und gegenüber den anderen, kohlenstoffhaltigen Radicalen in hohem Grade wechselnd; mit anderen Worten, die obigen Regeln gelten zwar für die Ketoxime, dagegen nicht oder nur mit bedeutenden Ausnahmen, für die Configuration der Aldoxime H.CNOH.Y im weitesten Sinne des Wortes. Hier steht der Wasserstoff in vielen Fällen an der Spitze aller übrigen Radicale, und sogar speciell vor der Gruppe $CH_2.COOH$, also im schärfsten Gegensatz zum Methyl. Denn für $X = CH_2.COOH$ resultirt die Aldoximessigsäure $H.CNOH.CH_2.COOH$ (sogen. β-Oximidopropionsäure, für welche neulich die Configurationsformel $\begin{matrix} H.C.CH_2.COOH \\ HO.\ddot{N} \end{matrix}$ nachgewiesen worden ist [1]). Die Gruppirung $\begin{matrix} H.C \\ HO.\ddot{N} \end{matrix}$ ist also ungemein begünstigt, wie denn nicht nur die fetten Aldoxime [2]), sondern auch Thiophenaldoxim [3]), Benzoylformoxim [4]) $C_6H_5.CO.CNOH.H$ u. a., bisher ausschliesslich als Synaldoxime bekannt sind. Allein gegen einige in der Mitte der obigen Scala enthalten Radicale verhält sich der Wasserstoff anders und zeigt eine geringe Anziehungskraft. Für $Y = COOH$ ergiebt sich die Aldoximcarbonsäure (Oximidoessigsäure), deren Structurformel H.CNOH.COOH zufolge ihrer Leitfähigkeit [5]) aufzulösen ist in die Configurationsformel $\begin{matrix} H.C.COOH \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$ und für $Y = C_6H_5$ bezw. C_6H_4X, also für die aromatischen Aldoxime ist bekanntlich die Anticonfiguration $\begin{matrix} H.C.C_6H_5\,(C_6H_4X) \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$ stets begünstigt, bezw. einzig stabil 5 und 6).

Diese Sonderstellung des Wasserstoffs wird indess um so weniger Wunder nehmen, als dieselbe bekanntlich auch sonst vorhanden ist, und die Wasserstoffverbindungen meist ein weniger einfaches Verhalten zeigen, als die entsprechenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen: Wahrscheinlich spielen bei den Aldoximen als Wasserstoffverbindungen aussen dem elektrischen Gegensatz der Radicale die wohl mit der Kleinheit und Beweglichkeit des Wasserstoffatoms zusammenhängenden intramolekularen Stabilitätsverhältnisse eine grosse Rolle, denen zufolge z. B. die Configuration mit möglichst centraler Lage des Schwerpunktes der Molekel sehr bevorzugt sein könnte u. s. w.

---

[1]) A. Hantzsch, Diese Berichte XXV, 1904.
[2]) W. Dollfus, Diese Berichte XXV, 1906.
[3]) A. Hantzsch, Diese Berichte XXIV, 47.
[4]) H. G. Söderbaum, Diese Berichte XXIV, 1318.
[5]) Hantzsch u. Miolati, Zeitschrift physik. Chemie Juliheft.

Wie die an die Gruppe CNOH gebundenen Radicale die Configuration im Sinne der bisherigen Entwicklungen beeinflussen, so müssen die Beständigkeitsverhältnisse der Oxime, bezw. ihrer Derivate natürlich auch durch Veränderungen der Gruppe NOH, d. i. durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch andere Radicale verändert werden. Das bedeutet mit anderen Worten die im Grossen und Ganzen immer beobachtete Thatsache, dass die für die Oxime im freien Zustande stabile Configuration ihre Stabilität in Form ihrer Derivate mehr oder minder verändert. Hier ist es sogar im Allgemeinen gestattet, den Gegensatz zwischen positiv und negativ heranzuziehen: Oxime, welche in saurer Lösung bezw. in Form negativer Derivate (Säure-Salze, Acetate) stabil sind, werden mehr oder weniger labil in alkalischer Lösung, bez. in Form von Metallsalzen: Also wenn z. B.

$\overset{-}{\underset{RO.N}{\overset{\cdot\cdot}{X.C.Y}}}$ stabil, so ist $\overset{+}{\underset{RO.N}{\overset{\cdot\cdot}{X.C.Y}}}$ labil, und umgekehrt.

Diese Verhältnisse erklären auch den von den Gegnern der Stereochemie des Stickstoffs wiederholt gemachten Einwurf, warum die »labilen« Oxime überhaupt gebildet werden können. Diese »Labilität« gilt eben häufig nur für die freien Oxime, nicht aber für diejenigen ihrer Derivate, als welche sie erzeugt werden. Lässt man z. B. die Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone in stark alkalischer Lösung vor sich gehen, so entstehen die »labilen« Oxime gewisser substituirter Benzophenone, bezw. des Benzils in Gestalt ihrer stabilen Natronsalze, und zwar um so reichlicher, je stärker alkalisch die Reactionsflüssigkeit ist; so lagern sich die im freien Zustande stabilen Oxime der Phenylglyoxylsäure bezw. des Oxybenzophenons durch Kochen mit Alkali in die im freien Zustande labilen, aber als Natriumverbindungen stabilen Stereoisomeren um; so tritt natürlich die umgekehrte Tendenz durch Säuren zu Tage: dieselben wirken, und zwar jedesfalls proportional ihren Affinitätsconstanten, je nach der Natur des Oxims mehr oder minder umlagernd auf die alkalistabile Configuration. So hat man z. B. für die oben genannten Oxime die Beziehungen:

$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.COONa^{1})$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}.OH \xleftarrow{HCl} NaO.\overset{\cdot\cdot}{N} \quad ;$$

Oxime der Phenylglyoxylsäure

[1]) Die Umwandlung der Phenylsyn- in Phenylanti-Ketoximcarbonsäure durch kochendes Alkali ist von Russanow beobachtet worden.

$$HO.C_6H_4.\underset{\underset{N.OH}{\vdots}}{C}.C_6H_5 \xrightarrow{NaOH} NaO.C_6H_4.\underset{\underset{NaO.N}{\vdots}}{C}.C_6H_5$$

Oxime des p-Oxybenzophenons

wobei die Leichtigkeit des gegenseitigen Ueberganges gerade dieser Oxime jedenfalls durch ihren Sauerstoffreichthum begünstigt wird. [1])

So lassen sich die alkali-stabilen Configurationen bei den freien Oximen am leichtesten unverändert erhalten, wenn man die alkalische Lösung nicht durch Mineralsäuren, sondern durch Kohlensäure fällt.

Derartige Beziehungen treten besonders deutlich auch bei den Glyoximen $X.CNOH.CNOH.Y$ hervor. Dieselben bestehen bisher häufig nur in zwei Configurationen, indem dann die Configuration der Gruppe $X.CNOH$ veränderlich, die der Gruppe $CNOH.Y$ unveränderlich ist; sie lassen sich daher gewissermaassen als stereoisomere Monoxime von der Form $(X).CNOH.(CNOH.Y)$ betrachten im Sinne der Raumformeln

$$X.\underset{\underset{HO.N}{\vdots}}{C}.CNOH.Y \quad \text{und} \quad X.\underset{\underset{N.OH}{\vdots}}{C}.CNOH.Y$$

und hier ist bisher ausnahmslos die erstere Configuration die im freien Zustande, bezw. gegen Säuren stabile, und die letztere die im freien Zustande labile bezw. gegen Alkali stabile. Lässt man daher Hydroxylamin in alkalischer Lösung einwirken auf Benzilmonoxim $C_6H_5.CO.CNOH.C_6H_5$ [2]), auf Phenylglyoxal, $C_6H_5.CO.CO.H$ [3]) auf Chloral $CCl_3.CHO$ [4]), auf Dibrombrenztraubensäure $CHBr_2.CO.COOH$ [5]), auf Diketobernsteinsäure $COOH.CO.CO.COOH$ [6]) auf Oximidoacetessigäther $CH_3.CO.CNOH.COOR$ [7]), so erhält man beim vorsichtigen Ansäuern (allfällig durch Ausfällen mit Kohlensäure) überall zuerst die analog configurirten Glyoxime

$$C_6H_5.\underset{\underset{N.OH}{\vdots}}{C}.CNOH.C_6H_5; \quad C_6H_5.\underset{\underset{N.OH}{\vdots}}{C}.CNOH.H; \quad Cl.\underset{\underset{N.OH}{\vdots}}{C}.CNOH.H$$

$$COOH.\underset{\underset{N.OH}{\vdots}}{C}.CNOH.H \qquad COOH.\underset{\underset{N.OH}{\vdots}}{C}.CNOH.COOH$$

$$COOH.\underset{\underset{N.OH}{\vdots}}{C}.CNOH.CH_3 \quad \text{etc.}$$

---

[1]) Ueber den Einfluss der Radicale auf die Leichtigkeit der Configurationsänderung, s. diese Berichte XXIV, 4056.

[2]) v. Meyer, diese Berichte XXII, 547.

[3]) Russanow, diese Berichte XXIV, 3497.

[4]) A. Hantzsch, diese Berichte XXV, 701.

[5]) Söderbaum, diese Berichte XXV, 904.

[6]) Söderbaum, diese Berichte XXIV, 1215.

[7]) Nussberger, vorhergehende Abhandlung.

welche im freiem Zustande mehr oder minder leicht, am raschesten durch Salzsäuregas in die entgegengesetzt configurirten Stereoisomeren mit der Anordnung $\begin{matrix} C_6H_5 . C . \\ HO . \ddot{N} \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} Cl . C \\ HO . \ddot{N} \end{matrix}$ und $\begin{matrix} COOH . C \\ HO . \ddot{N} \end{matrix}$ übergehen.

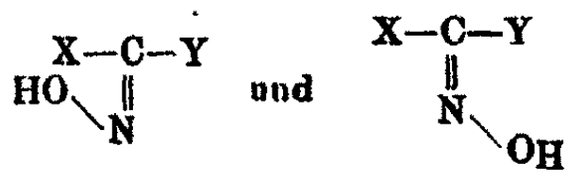
II. Einfluss der Configuration (und dadurch indirect der Constitution) auf die intramolecularen Reactionen asymmetrischer Oxime.

Sehr bemerkenswerth und bisher noch nicht genügend hervorgehoben ist der Umstand, dass nicht nur die Configuration selbst, sondern auch das chemische Verhalten stereoisomerer Oxime von analoger Configuration durch die Natur der Radicale regelmässig in demselben Sinne beeinflusst wird. Zur Erklärung bezw. Verdeutlichung dieses Umstandes kann man von folgender Betrachtung ausgehen:

Die obige Reihenfolge der Radicale in Bezug auf ihre grössere oder geringere Anziehung des Hydroxyls tritt nicht nur in der verschiedenen Stabilität der beiden Configurationen

$$\begin{matrix} X . C . Y \\ HO . \ddot{N} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} X . C . Y \\ \ddot{N} . OH \end{matrix}$$

zu Tage, wonach das Hydroxyl einmal dem Y, das andere Mal dem Y näher erscheint, aber in derselben absoluten Entfernung zu beiden zu stehen scheint; sondern wechselt auch die absolute Entfernung des Hydroxyls von den beiden Radicalen je nach der Stärke ihrer Anziehung. Bedeute z. B. X eine stark und Y eine schwach anziehende Gruppe, so könnten die beiden Stereoisomeren durch folgende Configurationen versinnbildlicht werden:



Berücksichtigt man nun die obige Wirksamkeits-Skala, so sind danach beispielsweise Oxime von der Formel $COOH . CH_2 . CNOH . Y$ und $C_n H_{2n+1} . CNOH . Y$ im Allgemeinen durch die Configurationen



darzustellen, während bei Oximen von der Formel $C_6H_5 . CNOH . Y$ im allgemeinen mittlere Lagen des Oximhydroxyls vorhanden sein werden, die natürlich ebenso wie die obigen wiederum von der Natur des Radicales Y beeinflusst werden.

Das chemische Verhalten derartiger Oxime führt in der That zu einer solchen Auffassung, und zwar wieder zu Folge des Princips der intramolecularen Reactionen und speciell der intramolecularen Zersetzung. Wie gemäss demselben im Allgemeinen durch die gegenseitige Reaction zweier Gruppen (Nitrilbildung von Aldoximen, Anhydridbildung von Ketoximsäuren bezw. Glyoximen, Umlagerung stereoisomerer Ketoxime in structurisomere Säureanilide etc.) auf die räumliche Nähe dieser Gruppe zu schliessen ist, so kann man aus der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher sich derartige Reactionen innerhalb des Moleküles vollziehen, auf die grössere oder geringere Nähe der betheiligten Gruppen schliessen.

Diese wird nun wieder von den im Molekül vorhandenen, bei dieser Zersetzung selbst unbetheiligten Gruppen in dem oben angedeuteten Sinne beeinflusst. Dies werde zuerst gezeigt bei dem

1) Zerfall der Synaldoxime in Nitril und Wasser:

$$\begin{array}{l} X-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} X-C \quad H \\ \vdots\!\| + | \\ N \quad OH. \end{array}$$

Diese Reaction erfolgt mit sehr verschiedener Leichtigkeit, bald schon bei den freien Oximen, bald nur bei ihren Acetaten, und bei diesen wiederum bald freiwillig, bald erst durch Sodalösung u. s. w.

Diese Vorgänge sind nun abhängig von der Natur des Radicales X; je weniger dasselbe das Oximhydroxyl anzieht, je mehr es also am Ende der obigen Skala steht, um so mehr wird der Wasserstoff das Hydroxyl in seine Nähe bringen, um so leichter werden diese beiden Gruppen als Wasser austreten.

Man vergleiche also die Synaldoxime $\begin{array}{l} X.C.H \\ \vdots \\ N.OH \end{array}$ auf ihre Nitrilbildung, indem man, obiger Skala von rechts nach links folgend, setzt $X : CH_3$, $C_6H_5CH : CH$ (in obiger Reihe nicht aufgenommen), C_4H_3S, C_6H_5, $COOH . CH_2$.

$X = CH_3$; $\begin{array}{l} CH_3.C.H \\ \vdots \\ N.OH. \end{array}$ Acetaldoxim; Acetat nicht isolirbar, weil spontan in Acetonitril übergehend. Essiganhydrid spaltet also das Oxim bereits bei gewöhnlicher Temperatur.

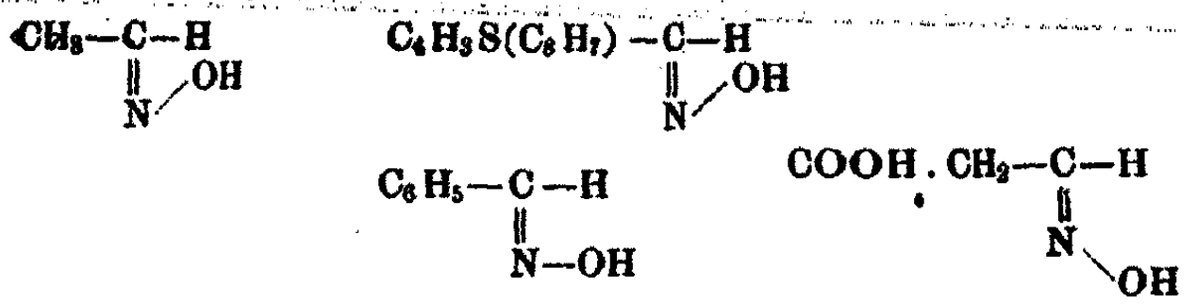
$X = C_8H_7$; $\begin{array}{l} C_6H_5.CH : CH.C.H \\ \vdots \\ N.OH. \end{array}$ Zimmtsynaldoxim. Acetat isolirbar, jedoch langsam bei gewöhnlicher Temperatur Nitril bildend. Die Existenz des Acetats wird wohl durch die Doppelbindung des Zimmtradicales ermöglicht, welche es dem Benzolrest bereits etwas ähnlicher macht.

$X = C_4H_3S$; $\begin{array}{l} C_4H_3S.C.H \\ \vdots \\ N.OH. \end{array}$ Thiophensynaldoxim. Acetat isolirbar, aber nicht sehr haltbar. Das freie Oxim liefert bereits beim Kochen mit Sodalösung Thiophennitril.

$X = C_6H_5$; $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.H$ (N.OH) Benzsynaldoxim. Acetat, wenn isolirt, auch ziemlich haltbar; z. B. aus indifferenten Lösungsmitteln umzukrystallisiren; wird aber schon mit kalter Sodalösung in Benzonitril übergeführt.

$X = COOH.CH_2$; $COOH.CH_2\overset{\cdot\cdot}{C}.H$ (N.OH) Synaldoximessigsäure. Acetat beständig, und weder durch Soda noch durch Natron in Cyanessigsäure zu spalten, sondern einfach zur Aldoximsäure sich verseifend.

Aus dieser graduell sich steigernden Beständigkeit der Configuration $\overset{\cdot\cdot}{C}.H$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.OH$ hat man also auf eine durch die zunehmende Anziehung der Radicale X auf den Wasserrest hervorgerufene graduell zunehmende räumliche Entfernung des Hydroxyls vom Aldehydwasserstoff zu schliessen, im Sinne der Configurationsformeln:



2) Der Zerfall der α-Ketoxymsyncarbonsäuren in Nitrile, Kohlensäure und Wasser.



welcher ebenfalls besonders in Form der Acetate erfolgt, also durch Essiganhydrid eingeleitet wird, ändert sich ebenso regelmässig je nach Natur des Radicales X, bezw. seiner Stellung in obiger Skala. Man setze der Reihe nach für $X = CH_3$, C_4H_3S, C_6H_5, CH_2, COOH und H.

Für $X = CH_3$ resultirt das Oxim der Benztraubensäure, die Methylsynketoximcarbonsäure. Das Acetat ist durch Essiganhydrid nicht zu erhalten; es zerfällt spontan in Essigsäure, Kohlensäure und Acetonitril.

Für $X = C_4H_3S$ erhält man das Oxim der Thiënylglyoxylsäure, deren Acetat auf dieselbe Weise isolirt werden kann, aber höchst unbeständig ist.

Für $X = C_6H_5$ ergiebt sich das Oxim der Phenylglyoxylsäure (Phenylsynketoximcarbonsäure). Dasselbe zerfällt beim Behandeln mit Essiganhydrid nur partiell in Benzonitril; das einmal gebildete Acetat lässt sich vorsichtig umkrystallisiren und zerfällt erst in Soda in analoger Weise.

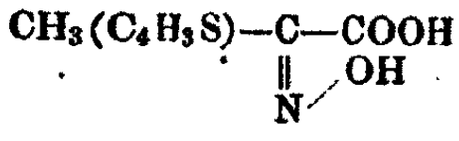
Für X = COOH . CH_2 resultirt die Ketoximessigsyncarbonsäure (Ebert's α-Oximidobernsteinsäure),

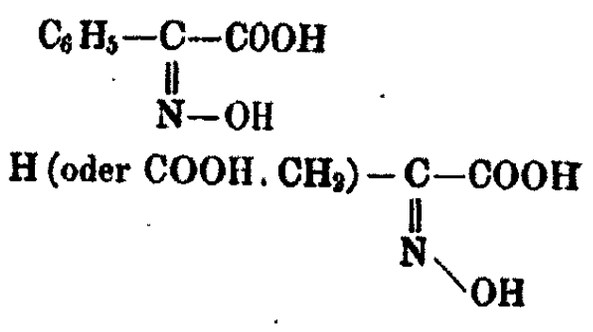
$$COOH . CH_2 . \underset{\ddot{N} . OH}{C} . COOH$$

welche durch Essiganhydrid nicht mehr in analoger Weise zersetzt, d. i. nicht in Cyanessigsäure verwandelt wird.

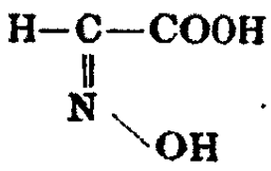
Für X = H resultirt Oximidoessigsäure = Aldoximcarbonsäure, welche durch Essiganhydrid ein so beständiges Acetat bildet, dass dasselbe nicht einmal mehr durch Soda in analoger Weise — d. i. in Cyanwasserstoff, Kohlensäure und Wasser — zerfällt.

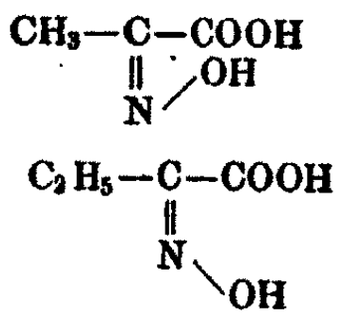
Wieder wird also durch die das Oximhydroxyl am wenigsten anziehenden zu ihm in Gegenstellung befindlichen Radicale die intramoleculare Zersetzung befördert, durch die stärker anziehenden in gleicher Stellung diese Zersetzung verringert; im Sinne der Configurationsformeln:

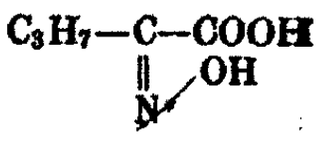




Der genaueste Einblick in derartige intramoleculare Entfernungsverhältnisse ist durch den Vergleich der von der Atomanordnung am meisten beeinflussten Eigenschaft, der Leitfähigkeit, bezw. der Affinitätsconstanten erhalten worden; vorläufig allerdings nur betr. der Wirkung der verschiedenen Alkoholradicale im Molekül der α-Ketoximsäuren von der Structurformel $C_nH_{2n+1} . CNOH . COOH$. Die Affinitätsconstanten nehmen in dieser homologen Reihe nicht regelmässig, sondern sprungweise ab[1]) was wieder auf eine sprungweise wechselnde Wirkung des Alkyls zurückzuführen ist und verdeutlicht werden kann durch die Formeln:

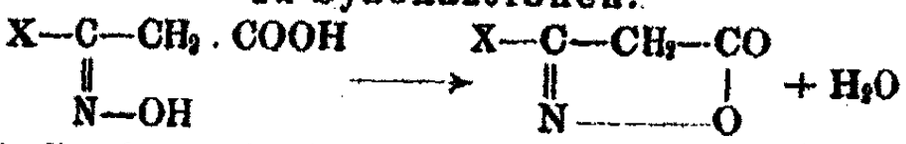






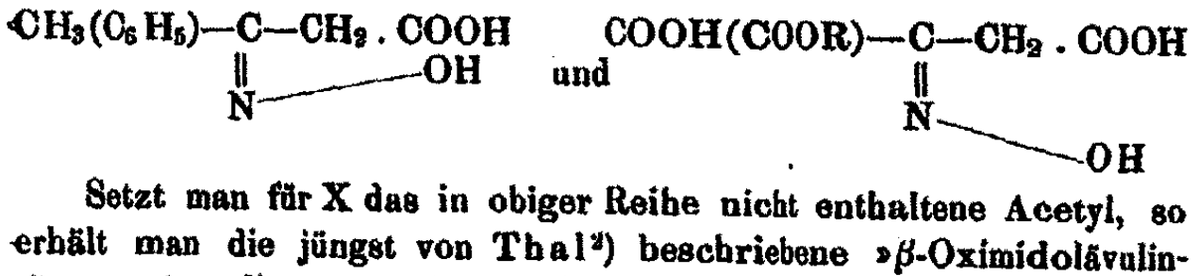
[1]) Diese Berichte XXIV, 498 und 504.

3) Die Anhydrisirung der β-Ketoximsynocarbonsäuren zu Synoxazolonen:



Auch diese intramoleculare Ausscheidung von Wasser vollzieht sich um so leichter, je weniger kräftig das Radical X auf das Oximhydroxyl wirkt, je unumschränkter also das Radical $CH_2 . COOH$ wirken kann. Da diese letztere Gruppe in der Wirksamkeitsskala an der Spitze steht, so vermag nicht nur durch $X = CH_3$, sondern selbst durch $X = C_6H_5$, d. i. nicht nur für Methyl-, sondern selbst für Phenylsynketoximessigsäure die spontane Anhydrisirung nicht verhindert zu werden; es entstehen augenblicklich Methyl- bezw. Phenylsynoxazolon, wobei sich indess doch der etwas kräftigere Einfluss des Phenyls durch die etwas geringere Beständigkeit dieses letzteren Ringderivates äussert; denn Phenylsynoxazolon wird z. B. durch Säuren[1]) und auch durch Kochen mit Baryt langsam in Kohlensäure und Acetophenonoxim gespalten, während das Methylsynoxazolon unter gleichen Bedingungen noch nicht angegriffen, d. i. aufgespalten wird.

Setzt man indess für $X = COOH$, also das nächst der Gruppe $CH_2 . COOH$ stärkst wirkende Radical, so anhydrisirt sich die so resultirende Ketoximsynessigcarbonsäure (sogen. β-Oximidobernsteinsäure, nicht zu Oxazoloncarbonsäure, und ebenso wenig ihre Aethersäure; das Carboxyl verhindert also in Gegenstellung zum Oximhydroxyl, dass das letztere in die zur Anhydrisirung erforderliche Nähe der Gruppe CH_2COOH gelange; man darf dies also wieder durch die Raumbilder darstellen:



Setzt man für X das in obiger Reihe nicht enthaltene Acetyl, so erhält man die jüngst von Thal[2]) beschriebene »β-Oximidolävulinsäure« = Acetylketoximessigsäure $CH_3 . CO . CNOH . CH_2 . COOH$, welche wahrscheinlich ebenfalls die Configuration $CH_3 . CO . \underset{\displaystyle N . OH}{\overset{\displaystyle \|}{C}} . CH_2 . COOH$ besitzen dürfte, sich aber auch nicht anhydrisirt. Das sauerstoffreiche Acetyl ist eben dem Carboxyl vergleichbar, ($CO . CH_3$ ähnlich $CO . OH$) und wird daher seine Stelle jedenfalls in der obigen Reihe nahe hinter dem Carboxyl und ziemlich weit vor den Alkoholradicalen erhalten. Dem entsprechend verhindert es noch, wie das Carboxyl, die Anhydrisirung; verwandelt man es aber in $CH_3 . CNOH$, so ist,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, Juliheft.
[2]) Diese Berichte XXV, 1719.

wie derselbe Autor angiebt, die Anhydrisirung wieder möglich; denn die Säure $CH_3.CNOH.CNOH.CH_2.COOH$ besteht in dieser Form.

4) Dem Verhalten der β-Ketoximsäuren ganz ähnlich ist die besonders von Claisen[1]) studirte Anhydrisirung der β-Oximidoketone von der Formel $X.CNOH.CH_2.CO.R$ zu Synoxazolen

$$X-\underset{\ddot{N}-OH}{\overset{\ddot{}}{C}}-CH_2.CO.R \rightarrow X-\underset{\ddot{N}-\!\!-\dot{O}}{\overset{\ddot{}}{C}}-CH=\dot{C}.R$$

Die sich für $X=CH_3$ bezw. C_6H_5 ergebenden Monoxime des Acetylacetons $CH_3.CNOH.CH_2.CO.CH_3$ bezw. Dibenzoylmethans $C_6H_5.CNOH.CH_2.CO.C_6H_5$ sind ebensowenig im freien Zustande zu erhalten, als wie Oxime der Acet- bezw. Benzoylessigsäure; man erhält spontan Dimethyl (bezw. Diphenyl)-Synoxazol.

Setzt man aber für $X=COOH$, so sind die zu dieser Gruppe gehörigen Oxime der Acetophenon- bezw. Acetothiënonoxalsäure $COOH.CNOH.CH_2.CO.C_6H_5$ bezw. $COOH.CNOH.CH_2.CO.C_4H_3S$ im freien Zustande bekannt, und obgleich ihre Configuration noch nicht bestimmt worden ist, so bedeutet doch ihre Existenz, dass das Anhydrisirungsbestreben zu Oxazolcarbonsäure durch den starken Einfluss des Carboxyls zwar nicht aufgehoben, aber doch verringert worden ist[2]).

Setzt man endlich für $X=H$, so erhält man Ketoaldoxime, z. B. das Oxim des Acetessig- und Benzoylessigaldehyds $H.CNOH.CH_2.CO.CH_3$ und $H.CNOH.CH_2.CO.C_6H_5$. Hier bestehen, entsprechend der grossen Begünstigung der Configuration $\begin{matrix}H.C\\HO.\ddot{N}\end{matrix}$ diese Aldoxime nicht nur in freiem Zustande, sondern sogar, wie die ihnen vergleichbare Aldoximessigsäure $H.CNOH.CH_2.CO.OH$, in der den Alkylderivaten entgegengesetzten Configuration $\begin{matrix}H.\ddot{C}.CH_2.CO.CH_3(C_6H_5);\\HO.\ddot{N}\end{matrix}$ denn sie reagiren direct nur im Sinne dieser Raumformel, indem sie leicht in Cyanide übergehen: $\begin{matrix}\ddot{C}.CH_2.CO.CH_3(C_6H_5),\\\ddot{N}\end{matrix}$ und nur indirect im Sinne der Configuration $\begin{matrix}H.\ddot{C}.CH_2.CO.R,\\\ddot{N}.OH\end{matrix}$ indem sie nur unter Vermittelung des umlagernd wirkenden Acetylchlorids sich zu den Synoxazolen $\begin{matrix}H.\ddot{C}-CH=\dot{C}R\\\ddot{N}-\!\!-\!\!-\!\!-\dot{O}\end{matrix}$ anhydrisiren[3]).

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3901.

[2]) Vergl. daselbst 3908 und besonders Gazz. Chim. XXI, 2, 268.

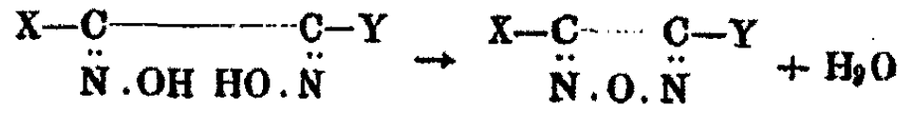
[3]) Claisen, diese Berichte XXV, 130 und Hantzsch, daselbst 505.

5) Ueber die Anhydrisirung von γ-Ketoximsäuren ist z. Th. schon von W. Dollfuss berichtet worden; um die Abhängigkeit dieser Reaction von Constitution und Configuration weiter auszuführen, so werde zunächst daran erinnert, dass die echten gesättigten γ-Ketoximsäuren von der Formel $X.CNOH.CH_2.CH_2.COOH$, d. i. die Oxime der Aceto- und Benzoylpropionsäure sich bisher nicht haben anhydrisiren lassen, obgleich sie im Sinne der Configuration $^{*}CH_3(C_6H_5).\underset{\overset{\cdot\cdot}{N}.OH}{C}.CH_2.CH_2.COOH$ die Synstellung von Carboxyl und Oximhydroxyl besitzen; der Grund hierfür liegt erstens darin, dass diese beiden Gruppen bereits an sich relativ weit von einander entfernt sind, zweitens aber noch mehr wohl darin, dass diese durch drei Kohlenstoffatome getrennten Gruppen in Folge der freien Drehbarkeit dieses Systems jedenfalls in Wirklichkeit noch viel entfernter von einander liegen; was durch die obige Formel nicht direct, am räumlichen Tetraëdermodell indess sofort zu erkennen ist. Dieser Vorstellung entsprechend steigt die Anhydrisirungstendenz der γ-Ketoximsäuren, wenn durch Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen die Gruppen COOH und NOH in planesymmetrische, maleïnoide Stellung gerathen und dadurch am »Ausweichen« verhindert werden; γ-Ketoximsäuren von der Form $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ X-CNOH \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} H \\ \diagup \\ COOH \end{matrix}$ werden also der Anhydridbildung fähig sein. Und in der That finden wir dieselbe bei den der Benzolreihe zugehörigen γ-Ketoximsäuren von der allgemeinen Form $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CNOH-X \\ \\ COOH \end{matrix}$. Allein hier kommt nunmehr wieder als zweiter Factor die Natur des Radicales X in Betracht. Die für $X=CH_3$ und C_6H_5 resultirenden Oxime der Acetophenon- und Benzophenonorthocarbonsäure $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CNOH.CH_3(C_6H_5) & (1) \\ COOH & (2) \end{matrix}$ bestehen wie die β-Oximidosäuren überhaupt nur als innere Anhydride; setzt man indess für $X=H$, so besteht die so resultirende Benzaldoximorthocarbonsäure (das Oxim der Phtalaldehydsäure)[1]) in freiem Zustande: $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CNOH-H \\ \\ COOH \end{matrix}$, weil der Wasserstoff, wieder im Gegensatz zum Methyl, das Oximhydroxyl in grössere Nähe zu sich selbst, also in grössere Entfernung zum Carboxyl bringt und deshalb die Anhydridbildung verhindert. Aehnliches könnte auch für die

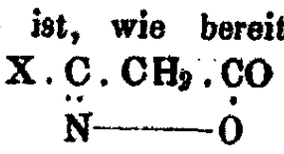
[1]) Racine, Ann. Chem. Pharm. 289, 85.

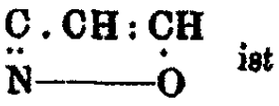
complicirteren Oxime von Benzil- und Desoxybenzoïncarbonsäuren [1]) ausgeführt werden.

6) Die Anhydrisirung von Synglyoximen zu Synazoxazolen (Furazanen)



ist ebenfalls von der Natur der Radicale X und Y abhängig, und tritt bekanntlich nur unter bestimmten Verhältnissen ein. Da dieselben indess noch nicht eingehender bekannt sind und gerade nach dem bisher Bekannten besonders complicirt liegen (weil hier nicht nur ein, sondern zwei Radicale die Configuration der Oximidogruppen und damit auch die intramoleculare Reaction beeinflussen), soll hierauf an dieser Stelle noch nicht eingegangen werden [2]).

7) Die graduell verschiedene Wirkungsweise der Radicale auf die absolute räumliche Entfernung der Atome im Molekül von Oximen und damit auf ihre Ueberführung in stickstoffhaltige Ringe äussert sich natürlich auch im umgekehrten Sinne bei den Aufspaltungen dieser Ringe; sie beeinflusst deren Beständigkeit in hohem Grade. So ist, wie bereits oben bemerkt, der Ring der Synoxazolone  bisher überhaupt kaum zu öffnen, wenn $X = CH_3$; schwer aufzuspalten, wenn $X = C_6H_5$; und spontan aufzuspalten (d. i. bisher überhaupt nicht zu erhalten), wenn $X = COOH$ und $X = H$.

Der Ring der Synoxazole  ist an sich zwar beständiger, aber doch auch von veränderlicher Stabilität; so ist er für $X = CH_3$ oder C_6H_5 sehr stabil, für $X = COOH$ weniger stabil und für $X = H$ sehr labil, ähnlich, aber wieder complicirter, liegen die Verhältnisse für den Ring der Azoxazole (Furazane).

Die hier hervorgehobenen Erscheinungen lassen sich, ausschliesslich auf die Alkoholradicale bezogen, auch so ausdrücken, dass die Alkyle als Beförderer der Ringschliessung, oder als Schützer der Ringe erscheinen. Diese Wirkungsweise ist übrigens durchaus nicht auf das Gebiet der Oxime beschränkt. Sie gilt bekanntlich in ähnlicher Weise auch für stickstofffreie und nicht in Stereoisomeren vorkommende Verbindungen, wie dies vor Allem durch die bereits eingangs erwähnten Untersuchungen von V. Meyer, Auwers, C. Bischoff u. a. [3]) für die Alkylderivate von Dicarbonsäuren und γ-Ketonsäuren nachgewiesen

---

[1]) Graebe, diese Berichte XXIII, 1344.

[2]) Vergl. diese Berichte XXV, 705 und die vorangehende Arbeit von Nussberger.

[3]) Diese Berichte XXIV, 101, 620, 1599, 2414 u. a. O.

worden ist. Bei diesen wird die Tendenz zum Zerfall in Wasser und Anhydrid, bezw. Lacton, bei den Oximen diejenige zum Zerfall in Wasser und Nitril, bezw. Oxazol durch Alkyle befördert. Die Alkoholradicale begünstigen also indirect die intramolecularen Zersetzungen, indem sie diejenigen Configurationen herzustellen streben, bezw. diejenigen Gruppen einander nähern, durch deren gegenseitige Reaction aus einem Moleküle deren zwei gebildet werden.

Zürich, im Juni 1892.

---

312. J. Altschul: Nachtrag zu der Abhandlung über *p*-Oxalkylderivate des Phenylhydrazins etc.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Zu obiger Arbeit[1]) theilt mir Hr. Dr. Groll mit, dass er die von mir als Vorproducte beschriebenen Salze *p*-äthoxydiazobenzolsulfonsaures- und *p*-äthoxyphenylhydrazinsulfonsaures Natrium bereits früher erhalten und in seiner Dissertation (Basel 1888) beschrieben hat. Hr. Dr. Groll hat auch versucht, durch Einwirkung wässriger Salzsäure auf letzteres Salz zum Aethoxyphenylhydrazin zu gelangen, hat jedoch gleich mir hierbei negative Resultate erhalten und seine Versuche damals abgebrochen.

Betreffs der obigen Salze findet sich in der betreffenden Dissertation die unrichtige Angabe, dass sich dieselben nicht unzersetzt wasserfrei erhalten liessen. Dr. Groll schliesst aus seinen Analysen, dass beide Salze, die er nur im Exsiccator trocknete, ein Molekül Krystallwasser enhalten. Doch stimmt thatsächlich seine Natriumbestimmung des *p*-äthoxydiazobenzolsulfonsauren Natriums sehr viel besser auf ein wasserfreies Salz.

Es berechnet sich nämlich

für das wasserfreie Salz	9.1 pCt.	Natrium
» » Salz mit 1 Molekül Wasser . .	8.5 »	»
während Hr. Dr. Groll findet . . .	8.9 »	»

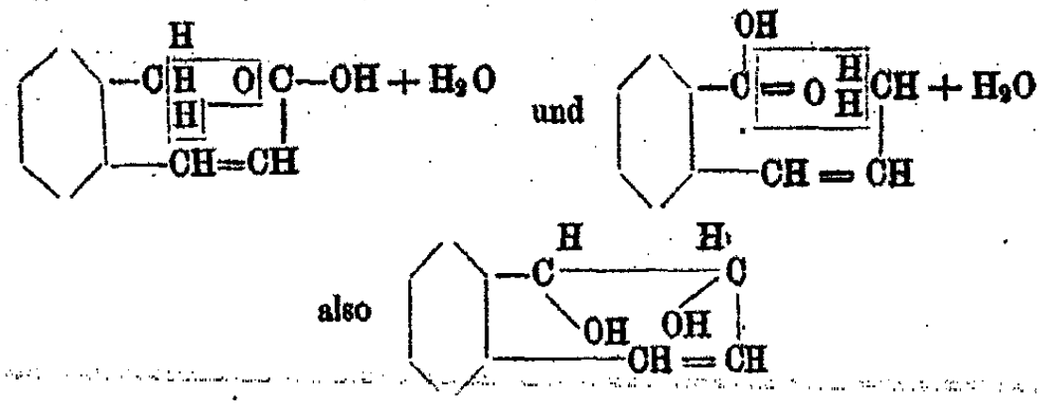
Ueberdies habe ich gezeigt, dass beide Salze sich unzersetzt trocknen lassen und habe die betreffenden Analysen mitgetheilt.

Ich benutze die Gelegenheit, eine in meiner Abhandlung durch ein Versehen fortgelassene Literaturangabe hier nachzutragen. Auf Seite 1852 fehlt die auf die Analyse von Salipyrin bezügliche Fussnote: »Pharm. Centralhalle 1892, S. 61.«

[1]) Diese Berichte XXV, 1842.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 3, S. 398, Z. 2 v. u. soll es heissen:



Jahrg. XXV, No. 11, S. 2006 muss das Chloratom in der zweiten Formel fortfallen.

» » » 11, » 2007, Z. 10 v. u. lies: »Salzsäure« statt »Alkohol«.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Juli 1892, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

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