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

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

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

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

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

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

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

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

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

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

Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 2

1892

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPmg

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

FÜNFUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

25/2

JULI — DECEMBER.

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. Juli 1892.

Vorsitzender: Hr. C. A. Martius.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Bromberg, O., Steglitzerstr. 23, Berlin W.;
am Ende, Friedländerweg 34,
Engels, Dr. Paul, Friedländerweg 14, } Göttingen;
Jenkins, W. H., Untere Maschstr. 23,
Löb, W., Mauerstr. 80, Berlin;
Wechsler, M., Maria-Theresienstr. 3;
Jassoy, Dr. A., Löwenapotheke, Frankfurt a/M.;
Sudborough, J., Univ.-Labor., Heidelberg;
Rivier, H., Chem. Labor., Neuchâtel;
Maull, K.,
Benack, J., } Arcisstr. 1, } München;
Bötzelen, E.,
Jäglé, G., Türkenstr. 90 I,
Lebbin, G., Waldenserstr. 21, Berlin NW.
Levi, Dr. L. E., 66/72 West Genesee Str., Buffalo, N.-Y.
Kauffmann, Victor, Gaisburgstr. 10, Stuttgart.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Paul, Dr. Theodor, Brüderstr. 34, Leipzig (durch J. Wagner und M. le Blanc);
Zahorski, Dr. Boleslaus, } Anorg. Labor. der Techn. Hochsch. } Aachen (durch A. Classen und F. Kehrmann);
Rüst, Carl,
Teichfeld, Arnold, Templergraben 35,
Perlmutter, Alfred, Schloss Béla, I. Post Muszla, Comitat Gran, Ungarn (durch J. Herzig und R. Wegscheider);
Baldracco, Dr. Giacinto, Via Giulio 14, Turin (durch L. Gattermann und P. Jacobson).

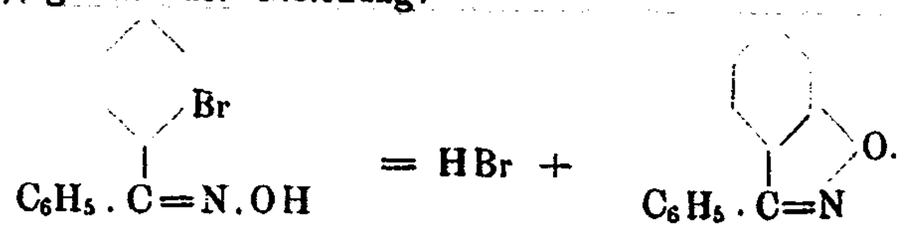
Der Vorsitzende: C. A. Martius. Der Schriftführer: W. Will.

Mittheilungen.

313. Arthur Heidenreich und Victor Meyer: Notiz über Bildung von Diphenylamin aus *o*-Brombenzoësäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Vor Kurzem theilten Cathcart und Victor Meyer mit, dass das *o*-Brombenzophenon durch alkalische Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbade entbromt wird, und dass auch das fertige Oxim dieses Ketons beim Erwärmen mit Natronlauge seinen Bromgehalt abgiebt[1]), gemäss der Gleichung:



Diese Beobachtung regte die Frage an, ob nicht etwa das Brom der *o*-Brombenzoësäure selbst ähnlich dem Halogen der Fettkörper beweglich und durch andere Gruppen ersetzbar sei. Wir haben daher zunächst *o*-Brombenzoësäure mit wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Eine Reaction tritt schon unter 150° ein, durchgreifender verläuft sie beim Erhitzen auf 200°. Nach dem Oeffnen des Rohres zeigte sich, dass ein grosser Theil

[1]) Diese auffallend leichte Entbromung eines in Orthostellung substituirten Oximes kommt nur zu Stande, wenn das die Oximgruppe tragende Kohlenstoffatom mit zwei stark negativen Resten (wie Phenyl) verbunden ist. Ich habe das Oxim des Orthobrombenzaldehydes dargestellt — Nadeln vom Schmelzpunkte 102°C. Bromgehalt gefunden: 40.17 pCt, berechnet: 40.00 pCt. — und gefunden, dass sich dies selbst bei hoher Temperatur mit Alkalien nicht entbromen lässt. Ich beabsichtige, auch das Keton o-$C_6H_4Br.CO.C_2H_5$ darzustellen und sein Oxim mit Alkalien zu behandeln. Wie vorauszusehen, wird es sich, da es ausser Phenyl nur eine positive Aethylgruppe enthält, dem Aldoxim gleich verhalten. — Auch das Hydrazon des Orthobrombenzaldehydes habe ich dargestellt (Krystalle vom Schmelzpunkte 73° C) und, wie zu erwarten war, gefunden, dass es ebenfalls beim Kochen mit Alkalien nicht entbromt wird. — Herr Heidenreich ist damit beschäftigt, andere dem Orthobrombenzophenon homologe und analoge Ketone darzustellen und deren Oxime, die sich voraussichtlich leicht werden entbromen lassen, zu untersuchen. — Der zu den vorher erwähnten Versuchen benutzte Orthobrombenzaldehyd war aus Orthoamidobenzaldehyd durch Diazotiren in bromwasserstoffsaurer Lösung und Behandlung nach Sandmeyer dargestellt. Beim raschen Arbeiten gelingt dies glatt und ohne Verharzung des Orthoamidobenzaldehydes.

Victor Meyer.

des Broms aus der organischen Verbindung ausgetreten war, da die Lösung nach dem Ansäuern und Ausziehen mit Aether mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag vom Bromsilber gab. (Bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak tritt schon bei 130° reichlich Brom als Bromammonium aus.)

Unsere Vermuthung, dass Anthranilsäure gebildet sei, fanden wir nicht, oder doch nur sehr bedingt bestätigt. Von zahlreichen so angestellten Versuchen ergab nur einer kleine Mengen einer Amidosäure, welche den Schmelzpunkt und das Verhalten der Anthranilsäure zeigte. Im Wesentlichen entstehen indessen andere Producte. Die Flüssigkeit enthielt regelmässig reichliche Mengen von Salicylsäure, welche entsteht, indem das wässrige Ammoniak einfach wie Alkali wirkt. (Beim Erhitzen von *o*-Brombenzoësäure mit wässriger Kalilauge auf 170° erhielten wir reichlich Salicylsäure, welche mit Phenol und unangegriffener Brombenzoësäure vermengt war.) Bei der Ammoniakreaction tritt, zumal beim halbstündigen Erhitzen auf 200°, in beträchtlicher Menge ein Product auf, dessen Entstehen wir nicht erwartet hatten, nämlich Diphenylamin. Dasselbe schwimmt auf der wässrigen Lösung als braunes Oel, das bei der Destillation mit Wasserdampf erstarrt und leicht chemisch rein erhalten wird.

Seine Entstehung, wenngleich unerwartet, ist doch leicht verständlich und verläuft wohl nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad NH_3 + 2\,C_6H_4{<}^{COOH}_{Br} = 2\,HBr + NH{<}^{C_6H_4\,.\,COOH}_{C_6H_4\,.\,COOH}$$

$$\text{II.}\quad NH(C_6H_4\,.\,CO_2H)_2 = 2\,CO_2 + NH(C_6H_5)_2.$$

Hiernach mussten wir in der ammoniakalischen Lösung eine Diphenylamincarbonsäure suchen. Die Lösung wurde angesäuert und dabei ein Niederschlag erhalten, in welchem sich Salicylsäure und eine bromhaltige Säure, offenbar unveränderte *o*-Brombenzoësäure nachweisen liess. Das Säuregemisch gab aber bei der Stickstoffprobe mit Kalium viel Berlinerblau, enthielt also eine stickstoffhaltige, durch Säuren ausfällbare Säure, welche nach letzterem Verhalten von der Anthranilsäure verschieden ist und vermuthlich eine Diphenylaminmono- oder -Dicarbonsäure ist. Da die Isolirung dieser Säure für uns im Augenblicke kein Interesse bot, so haben wir den Gegenstand nicht weiter verfolgt, halten es aber durch unsere Beobachtungen für wahrscheinlich gemacht, dass das erhaltene Diphenylamin durch Spaltung einer Carbonsäure entsteht. —

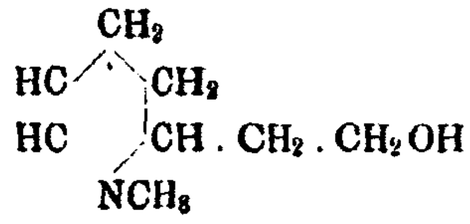
Anderen Basen gegenüber erweist sich die *o*-Brombenzoësäure weniger angreifbar als gegenüber dem Ammoniak. Bei stundenlangem Kochen mit Anilin wurde das Brom derselben nicht herausgenommen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

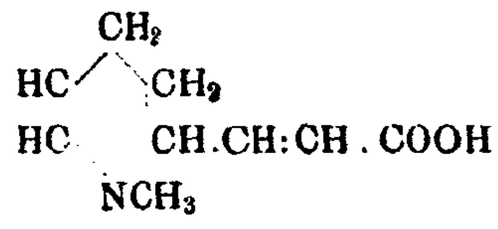
314. A. Lipp: Synthese vierfach hydrirter Pyridinderivate und Ueberführung derselben in Piperidinabkömmlinge.

(Eingegangen am 4. Juli: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nach umfassenden Untersuchungen Ladenburg's[1]) ist das Tropin, das basische Spaltungsproduct des Atropins, ein Abkömmling eines Tetrahydropyridins, nämlich α-Oxäthylentetrahydro-*n*-Methylpyridin



Die doppelte Kohlenstoffbindung könnte sich auch an einem anderen Ort befinden. Durch Erhitzen mit Wasser entziehenden Substanzen auf höhere Temperatur spaltet sich daraus Wasser ab und es entsteht das Tropidin. Die gleiche Verbindung erhielt Einhorn[2]) aus dem Anhydroecgonin durch Abspaltung von Kohlendioxyd. Dasselbe ist daher die Carbonsäure des Tropidins



Es mussten demnach auch das Ecgonin und sein Benzoylmethylester, das Cocaïn, Abkömmlinge eines vierfach hydrirten Pyridins sein. Zu den Tetrahydropyridinderivaten gehören ferner die von A. W. v. Hofmann[3]) zuerst dargestellten Coniceïne, wie Lellmann und W. O. Müller[4]) am γ-Coniceïn nachgewiesen haben, sowie das von Ladenburg[5]) dargestellte Methylpiperideïn und seine Homologen. Es hatte daher die synthetische Darstellung und die genauere Erforschung vierfach hydrirter Pyridinderivate ein grosses Interesse. Da ferner das von mir dargestellte Bromid des Acetobutylalkohols[6]), sowie einige homologe Bromide sich besonders zur Darstellung solcher Verbindungen eignen, so beschäftige ich mich schon seit mehreren Jahren mit denselben.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1028 u. 1141: XX, 1647; XXII, 2587; Ann. Chem. Pharm. 217, 74.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1339.

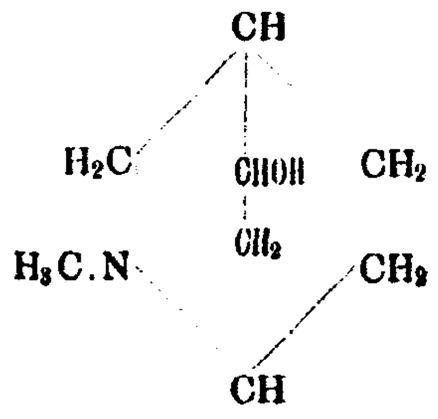
[3]) Diese Berichte XVIII, 5 und 109.

[4]) Diese Berichte XXIII, 680.

[5]) Diese Berichte XX, 1645.

[6]) Diese Berichte XVIII, 3275: XIX, 2844.

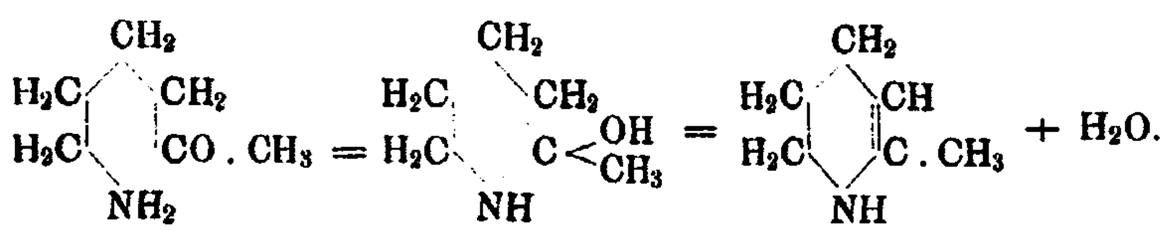
Durch die klassischen Arbeiten Merling's[1]), die vor noch nicht Jahresfrist erschienen, ist über das Tropin und Ecgonin klareres Licht verbreitet worden. Diese sind danach nicht nur Abkömmlinge eines hydrirten Pyridin- sondern auch eines hydrirten Benzolringes, wie es nachstehende Formeln andeuten.



Tropin. Ecgonin

Damit sind diese Verbindungen meinen Arbeiten etwas ferner gerückt worden; immerhin gelangte ich dabei zu wichtigen Resultaten, die ich mir auf den folgenden Blättern kurz mitzutheilen erlaube. Besonders möchte ich hervorheben, dass es mir gelang, eine Verbindung herzustellen, die bis auf den zweifelhaften Ort der doppelten Kohlenstoffbindung dieselbe Constitution besitzt, wie sie nach Ladenburg dem Tropin zukommen sollte, die aber ganz andere Eigenschaften zeigt, wie dieses. Es muss daher dem Tropin eine andere Constitution zugeschrieben werden, und es ist wohl sicher anzunehmen, dass die von Merling entwickelte der Wirklichkeit entspricht.

Wie schon vor 5 Jahren in einer kurzen Notiz mitgetheilt[2]), entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brombutylmethylketon ein Tetrahydropicolin. Aus dem jedenfalls zunächst entstehenden Amidoketon bildet sich ein Condensationsproduct, aus dem sich spontan Wasser abspaltet, wie es in folgender Weise angedeutet ist:



Tetrahydropicolin.

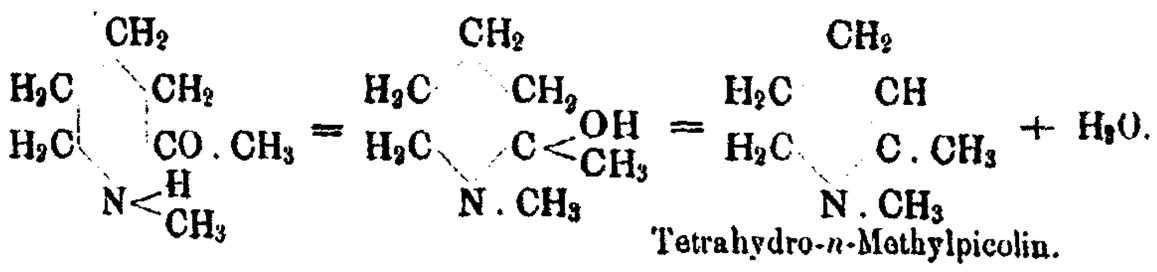
Es findet also der Process nicht einfach so statt, dass die zwei Wasserstoffatome des Stickstoffs mit dem Sauerstoff als Wasser austreten und eine tertiäre Base entsteht, sondern es bildet sich eine secundäre. Deshalb wirken auf das Bromid des Acetobutylalkohols primäre Basen, wie Methylamin und Anilin ganz ähnlich ein, wie das

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3108.

[2]) Diese Berichte XIX, 2844.

Ammoniak. So reagirt das Methylamin in folgender Weise mit dem Brombutylmethylketon, wobei die erste Phase der Reaction weggelassen ist:



Tetrahydro-*n*-Methylpicolin.

Ist an dem Stickstoff des bei dieser Reaction zunächst entstehenden Amidoketons kein Wasserstoff mehr gebunden, so wird sich auch kein Wasser abspalten, also auch keine ringförmige Bindung mehr entstehen können. Dies ist der Fall bei der Einwirkung secundärer Basen. So wirkt das Dimethylamin nach meinen Versuchen auf das Brombutylmethylketon ein unter Bildung von dimethylirtem Amidoketon, welches beständig ist. Dieser Verlauf der Reaction bei secundären Aminen ist auch ein Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme über die Wirkungsweise des Ammoniaks und primärer Amine auf das Bromid des Acetobutylalkohols. Ich möchte dann noch auf das verschiedene Verhalten der α-Amidoketone und des oben erwähnten, jedenfalls als Zwischenproduct entstehenden δ-Amidoketons besonders aufmerksam machen. Erstere condensiren sich spontan unter Zusammentritt zweier Moleküle zu den Aldinen, bei letzterem tritt Condensation innerhalb des eigenen Moleküls zu einem Tetrahydropyridinderivat ein. Ebenso verhalten sich homologe δ-Amidoketone, falls sich an dem Stickstoff noch Wasserstoff befindet. Ganz ähnlich verhält sich das aus dem Bromid des Acetopropylalkohols entstehende γ-Amidoketon, wie ich später mittheilen werde.

Δ^2-Tetrahydropicolin, $C_6H_{10}NH$.

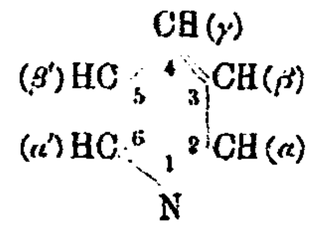
Δ^2-Tetrahydro-α-Methylpyridin[1])

(Constitutionsformel oben schon angegeben.)

Dasselbe wird durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf das Brombutylmethylketon erhalten. Es bildet im frisch destillirten Zustand eine farblose, leicht bewegliche Flüssig-

---

[1]) Diese Bezeichnung wurde entsprechend den beiden gebräuchlichen



Schemata mit Zahlen oder Buchstaben für das Pyridin gewählt. Vergl. ferner Bayer, Ann. Chem. Pharm. **245**, 111.

keit, die bei 131 — 132° siedet (Quecksilber ganz im Dampf, Barometerstand 716 mm). Es riecht sehr stark, dem Piperidin ähnlich, aber unangenehmer wie letzteres. In Wasser löst es sich sehr leicht unter Erwärmen auf; die Lösung wirkt kräftig bräunend auf Curcumapapier. Beim Aufbewahren färbt sich die Base bräunlich.

Das salzsaure Salz bildet eine strahligkrystallinische Masse, die sehr hygroskopisch ist.

Das Platinsalz, $(C_6H_{10}NHHCl)_2PtCl_4$, bildet entweder verwachsene kleine Prismen oder rhombische Täfelchen. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, sehr schwer dagegen in Alkohol. Es schmilzt und zersetzt sich bei 193—194°.

Das Goldsalz, $C_6H_{10}NHHClAuCl_3$, ist schwer löslich in Wasser und bildet kleine, farnkrautähnlich verwachsene Krystalle, die unscharf bei 144—145° schmelzen.

Die Pikrinsäureverbindung der Base stellt gelbe Nädelchen oder kurze Prismen dar, welche bei 119—120° schmelzen.

Die Base bildet ferner eine Nitrosoverbindung und ein gut krystallisirendes Thiocarbamat.

Wahrscheinlich ist diese Base identisch mit dem von Ladenburg[1]) dargestellten α-Pipecolëin, obgleich die Eigenschaften, welche Ladenburg von der freien Base angiebt, nicht ganz mit den von mir gefundenen übereinstimmen. Wie es den Anschein hat, erhielt sie letzterer nicht im ganz reinen Zustand.

Wird das Tetrahydropicolin längere Zeit mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so findet Reduction statt und es geht in α-Methylpiperidin über.

Diese Verbindung wurde schon von Ladenburg[2]) durch Reduction des α-Picolins erhalten. Die von mir dargestellte Base stimmt zwar im Siedepunkt genau mit den Angaben Ladenburg's überein, ebenso in den anderen physikalischen Eigenschaften, nicht aber in dem Schmelzpunkt des Thiocarbamats, des Chlor- und Bromhydrates. Da Ladenburg die Base aus nicht ganz reinem Picolin dargestellt hatte, sah ich mich veranlasst, dieselbe aus reinem Picolin, welches man mittels des Quecksilberchlorid-Doppelsalzes[3]) leicht erhalten kann, nochmals herzustellen und einige Verbindungen derselben genauer zu untersuchen. Es hat sich dadurch eine völlige Uebereinstimmung der Basen aus Tetrahydropicolin und aus Picolin ergeben, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1645.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 62.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 5 und Stöhr, Journ. f. pr. Chemie (NF) **42**, 420.

	aus Tetrahydropicolin	aus Picolin
Freie Base	Siedep. 116—117°	116.5°
Salzsaures Salz derselben	luftbeständige flache Prismen Schmp. 209—216° (Ladenburg giebt als Schmp. 189° an)	ebenso Schmp. 209°
Bromwasserstoffsaures Salz derselben	luftbeständige Prismen bis Nadeln Schmp. 189—190° (Ladenburg giebt als Schmp. 182° an)	ebenso Schmp. 189—190°
Platinsalz derselben	Prismen bis Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Schmelzen und zersetzen sich bei 200—202°	ebenso
Goldsalz derselben	Kurze Prismen, ziemlich leicht in Wasser löslich, beginnen bei 115° zusammenzusintern und schmelzen bei 127—129°	ebenso
Pikrinsäureverbindung derselben	Gelbe Nädelchen Schmp. 134—135°	ebenso
Thiocarbamat derselben	Weisse sternförmig verwachsene Nädelchen, Schmp., wenn vom Krystallalkohol frei, 128—129° (Ladenburg giebt denselben zu 118—119° an)	ebenso

n-Methyl-Δ^2-Tetrahydropicolin, $C_6H_{10}N\,CH_3$.

(*n*-Methyl-Δ^2-Tetrahydro-α-Methylpyridin)

Wässriges Methylamin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur noch energischer auf das Bromid des Acetobutylalkohols ein, als Ammoniak. Es entsteht dabei die oben erwähnte Base. Diese bildet frisch destillirt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht. Der Geruch ist ebenfalls stark piperidinartig, aber unangenehmer. Sie siedet bei 145° (Quecksilber ganz im Dampf, Barometerstand 720 mm). Beim Aufbewahren färbt sie sich bräunlich. In Wasser gegossen schwimmt sie zunächst ölig auf demselben,

erst nach und nach löst sie sich darin unter Erwärmen in grofser Menge auf. Wird diese Lösung erhitzt, so scheidet sich die Base wieder theilweise aus. Sie reagirt sehr kräftig alkalisch.

Das salzsaure Salz ist strahlig-krystallinisch, sehr zerfliesslich.

Das Platinsalz, $(C_6H_{10}NCH_3HCl)_2PtCl_4$, bildet kurze prismatische Kryställchen, die ziemlich leicht löslich sind in Wasser, unlöslich aber in starkem Alkohol. Es schmilzt bei 200—205° unter Zersetzung.

Das Goldsalz, $C_6H_{10}NCH_3HClAuCl_3$, scheidet sich in salmiakähnlichen Krystallaggregaten aus, ist in heissem Wasser ziemlich leicht, schwer aber in kaltem Wasser löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 180—182°.

Die Pikrinsäureverbindung ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sie bildet gelbe, stark glänzende Prismen.

Mit Jodmethyl verbindet sich das Methyltetrahydropicolin unter starker Erwärmung zu dem Jodhydrat einer Ammoniumbase, von der ich auch die Hydrochlorverbindung und das Platinsalz darstellte.

Beim längeren Erhitzen mit Zinn und Salzsäure verhält sich das *n*-Methyltetrahydropicolin ebenso, wie die nicht methylirte Base; es geht nämlich in *n*-α-Dimethylpiperidin oder *n*-Methylpipecolin über.

Dieselbe Verbindung stellte ich auch aus dem reinen α-Methylpiperidin dar durch Methyliren desselben und Trennung der tertiären von der unveränderten secundären Base mittelst der Nitrosoverbindung. Beide Basen stimmen sowohl im freien Zustand, als auch im Verhalten ihrer Salze völlig überein, ihre Eigenschaften sind die folgenden:

Freie Base: $C_6H_{12}NCH_3$, Siedepunkt 125—126°.

(Quecksilber ganz im Dampf, Barometerst. 720 mm).

Salzsaures Salz: Flach nadelförmige bis prismatische Krystalle, in trockener Luft beständig, in feuchter zerfliesslich, Schmelzpunkt 258°.

Platinsalz: Prismatische bis tafelförmige Kryställchen, ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 194—195°, ohne sich zu zersetzen.

Goldsalz: Farnkrautähnlich verwachsene Nädelchen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Schmelzpunkt 213—214° unter Zersetzung.

Pikrinsäureverbindung: Gelbe, lange Nadeln von starkem Glanz, schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heissem. Schmelzpunkt 240—241°.

Ferner stimmen auch die Jod- und Chlormethylate, sowie die Platinsalze der letzteren von beiden Basen überein. Das Methyl-α-pipecolin wurde auch von Merling[1]) durch stärkeres Erhitzen des

[1]) Ann. Chem. Pharm. 264, 339.

Dimethyl-α-pipecolinammoniumchlorids erhalten und der Siedepunkt der Base bei 126—128°, der Schmelzpunkt des Platinsalzes bei 180—185° gefunden.

n-Phenyl-Δ^2-Tetrahydropicolin, $C_6H_{10}NC_6H_5 + H_2O$.

(*n*-Phenyl-Δ^2-Tetrahydro-α-Methylpyridin).

Wird Anilin in molecularen Gewichtsverhältnissen allmählich zu Brombutylmethylketon gesetzt, so findet bedeutende Erwärmung statt und es entsteht in glatter Weise das bromwasserstoffsaure Salz des *n*-Phenyltetrahydropicolins.

Die freie Base stellt farblose, flache Prismen oder Täfelchen dar, die meistens sternförmig verwachsen sind. Sie schmilzt bei 54—55°. Beim Erhitzen bis zum Siedepunkt tritt Zersetzung ein. Bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, zeigt sie bei höherer Temperatur einen eigenthümlichen charakteristischen Geruch.

In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem sehr schwer. Diese Lösung reagirt schwach bräunend auf Curcumapapier. In Weingeist und Aether löst sie sich ziemlich leicht auf, schwer in kaltem, ziemlich leicht dagegen in heissem Petroleumäther. Die freie Base enthält ein Molekül Wasser, von dem ich sie nicht ohne tiefere Zersetzung befreien konnte.

Das salzsaure Salz ist zerfliesslich, mit Platinchlorid, sowie mit Pikrinsäure bildet sie gut krystallisirende Verbindungen. Mit Jodmethyl verbindet sie sich unter Erwärmen.

Dimethylacetobutylamin, $CH_3.CO(CH_2)_4.N(CH_3)_2$.

Wirkt wässriges Dimethylamin auf die äquivalente Menge Brombutylmethylketon, so entsteht die Bromwasserstoffverbindung obiger Base. Das freie dimethylirte Amidoketon bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem ammoniakalischem Geruch, der zugleich etwas an die Ketone erinnert. Es siedet unzersetzt bei 195° (Quecksilber ganz im Dampf, Barometerstand 720 mm). In Wasser ist die Base sehr leicht unter schwacher Erwärmung löslich; diese Lösung bräunt Curcumapapier sehr kräftig. Auch in Aether und Weingeist löst sie sich leicht.

Das salzsaure Salz der Base ist strahlig krystallinisch und sehr zerfliesslich. Das Goldsalz ist schwer löslich in Wasser und fällt ölig aus, auch nach längerer Zeit erstarrt dasselbe nicht. Das Platinsalz konnte ich ebenfalls nicht krystallisirt erhalten, sondern nur als dicken Syrup. Die Pikrinsäureverbindung bildet gelbe krystallinische Blättchen die schwer löslich sind in kaltem Wasser.

Wird das Dimethylacetobutylamin mit der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins, welches in wenig Wasser gelöst ist, zusammengebracht, so verbinden sich beide unter beträchtlicher Temperaturerhöhung. Auch mit Phenylhydrazin verbindet es sich.

Ausführlichere Mittheilungen werden seinerzeit in Liebigs Annalen folgen.

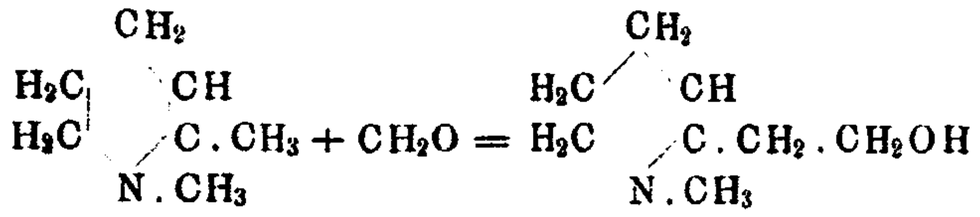
München, den 30. Juni 1892.

315. A. Lipp: Ueber *n*-Methyl-Δ^2-Tetrahydro-α-Oxäthylenpyridin.

Ein Beitrag zur Kenntniss des Tropins.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wird das in vorstehender Abhandlung kurz beschriebene *n*-Methyltetrahydropicolin in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst und dann allmählich die berechnete Menge vierzigprocentigen Formaldehyds hinzugesetzt, so tritt Erwärmung ein und es bildet sich obenerwähnte, in der Seitenkette hydroxylirte Base.



Nach dem Stehen bis zum andern Tage kann dieselbe mit Wasserdampf überdestillirt werden. Wird das Destillat mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, so bleibt das salzsaure Salz zurück. Daraus lässt sich die Base mit Aetzkali abscheiden und trocknen.

Diese mit dem Tropin isomere Base bildet frisch destillirt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Beim Aufbewahren färbt sie sich etwas bräunlich. Ihr Geruch ist schwach ammoniakalisch, nach längerem Stehen der Base wird er etwas unangenehmer. Ihr Siedepunkt liegt bei 198—199° (Quecksilber ganz im Dampf, Barometerstand 710 mm). In Wasser löst sie sich in jedem Verhältniss unter Temperaturerhöhung auf. Die Lösung wirkt stark bräunend auf Curcumapapier. Beim Abkühlen auf —20° wird sie dickflüssig, erstarrt aber nicht.

Das salzsaure Salz, $C_7H_{12}ONCH_3HCl$, bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad als strahlig krystallinische

Masse zurück. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; an nicht zu feuchter Luft ist es unveränderlich, an feuchter zerfliesst es aber. Sein Schmelzpunkt liegt bei 155—157°.

Das Goldsalz, $C_7H_{12}ONCH_3HClAuCl_3$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich; es bildet verwachsene Blättchen und schmilzt nicht besonders scharf bei 119—121°.

Das Platinsalz, $(C_7H_{12}ONCH_3HCl)_2PtCl_4$, stellt nadelförmige Kryställchen dar, welche stern- oder büschelförmig verwachsen sind. Es ist ziemlich schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei 200—205° schmilzt und zersetzt es sich.

Die Pikrinsäureverbindung scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen prismatischen Kryställchen aus, aus der alkoholischen in langen, stark glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 126—127°.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_8H_{15}ONHCl + 6HgCl_2$, bildet kleine, stark glänzende Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Es schmilzt theilweise bei 161—162°. Wahrscheinlich tritt dabei eine Zersetzung unter Ausscheidung eines Theiles des Quecksilberchlorids ein.

Dem *n*-Methyl-Δ^2-Tetrahydro-α-Oxäthylenpyridin kommt nach seiner Entstehungsweise sicher die oben aufgeführte Formel zu. Es sollte deshalb ähnliche Eigenschaften wie das Tropin haben, wenn dieses wirklich die von Ladenburg aufgestellte Constitution besitzt. Die von mir erhaltene Base unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dem Tropin durch den flüssigen Aggregatzustand, durch ihre Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen, durch ihren Geruch, durch ihre, wenn auch schwache, Zersetzlichkeit beim Aufbewahren und durch das Verhalten ihrer Salze. Könnte man diese Verschiedenheit vielleicht noch durch den verschiedenen Ort der doppelten Kohlenstoffbindung erklären, da in dem Tropin dieselbe sich nach Ladenburg bei Δ^5 befindet, in obiger Base aber bei Δ^2, so ist ein anderes unterscheidendes Verhalten beider Basen bei dieser Annahme ganz unverständlich. Tropin[1]) lässt sich nämlich nach den Untersuchungen Ladenburg's nicht reduciren, ebenso wenig wie dies bei dem Norhydrotropidin[2]), welches die gleiche doppelte Kohlenstoffbindung wie das Tropin noch enthalten müsste, gelingt; weder mit Zinn und Salzsäure, noch mit Natrium in alkoholischer Lösung, noch mit Jodwasserstoff und Phosphor bei höherer Temperatur. Das *n*-Methyl-Δ^2-Tetrahydro-α-Oxäthylenpyridin dagegen lässt sich mit Alkohol und Natrium sehr leicht reduciren, wobei *n*-Methylpipecolylalkin entsteht.

Es muss demnach dem Tropin auch eine ganz andere Constitution zukommen, in der keine derartige Kohlenstoffbindung sich

[1]) Diese Berichte XXIV, 1624.
[2]) Diese Berichte XX, 1647.

befindet. Ist eine solche vorhanden, so können die betreffenden Verbindungen leicht reducirt werden, wie dies ja auch bei dem Tetrahydropicolin und seinem methylirten Derivat[1]) der Fall ist. Am besten verständlich ist ohne Zweifel das Verhalten des Tropins, wenn ihm die von Merling aufgestellte Formel zuerkannt wird. Das *n*-Methyltetrahydrooxäthylenpyridin ist auch verschieden von dem von Ladenburg dargestellten Paratropin[2]).

Das von mir aus dem *n*-Methyltetrahydrooxäthylenpyridin erhaltene Reductionsproduct muss identisch sein mit dem von Ladenburg dargestellten *n*-Methylpipecolylalkin[3]).

Die freie Base bildet eine syrupöse Flüssigkeit, welche bei 215 bis 216° siedet (Quecksilber ganz im Dampf, Barom. 720 mm). Sie besitzt einen schwachen, an Ammoniak erinnernden Geruch; löst sich sehr leicht unter Erwärmen in Wasser. Diese Lösung reagirt stark alkalisch. Auch in Weingeist ist sie leicht löslich, etwas schwieriger in Aether. Das salzsaure Salz bildet farblose Nädelchen bis Prismen, die sehr zerfliesslich sind. Das Platinsalz konnte ich nicht krystallisirt erhalten, sondern nur als dicken Syrup.

Wird zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats der Base Goldchlorid gesetzt, so scheidet sich zunächst ein öliges Salz aus, das aber bald krystallinisch erstarrt. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, schwer aber in kaltem. Aus der heissen Lösung scheidet es sich in kleinen Blättchen aus, die warzig verwachsen sind. Es hat die Zusammensetzung $C_7H_{14}ONCH_3HClAuCl_3$ und schmilzt bei 127 bis 128°, fängt aber schon an bei 120° zusammen zu sintern.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz, ($C_8H_{17}NOHCl + 6HgCl_2$), bildet kleine, gut ausgebildete Krystalle von starkem Glanz. Es schmilzt bei 165—166°, aber nur theilweise, indem wahrscheinlich eine Zersetzung in Quecksilberchlorid und ein an Quecksilberchlorid ärmeres Doppelsalz eintritt.

Ladenburg giebt für die freie Base den Siedepunkt zu 225 bis 226° (corr. 232.5°) an; den Schmelzpunkt für das Goldsalz zu 169 bis 170° und den für das Quecksilberdoppelsalz zu 214°. Für letzteres fand er auch die Formel $C_8H_{17}NOHCl + 5HgCl_2$.

Es ist dies etwas auffallend, da das Quecksilbersalz des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Paratropins nach Ladenburg auf ein Molekül des Hydrochlorats sechs Moleküle Quecksilberchlorid enthält, dasselbe Verhältniss, wie ich es für das Quecksilberdoppelsalz des *n*-Methylpipecolylalkins und des *n*-Methyltetrahydrooxäthylenpyridins fand. Ein Zweifel an der Richtigkeit des von Ladenburg ange-

[1]) Siehe vorige Abhandlung.
[2]) Diese Berichte XXIV, 1625.
[3]) Diese Berichte XXIV, 1622.

gebenen Schmelzpunktes zu 214° ist daher nicht ganz ungerechtfertigt. Vielleicht verlieren sich bei einer wiederholten Darstellung des *n*-Methylpipecolylalkins nach dem Verfahren von Ladenburg auch noch die übrigen Unterschiede zwischen dieser Verbindung und der von mir erhaltenen Base, ähnlich wie beim *α*-Methylpiperidin[1]), und ergiebt sich die Identität derselben.

Ausführlichere Angaben gedenke ich seinerzeit in Liebigs Annalen zu veröffentlichen.

München, den 2. Juli 1892.

316. E. Přiwoznik: Ueber die Bildung von Schwefelsäure durch brennendes Leuchtgas.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im 13. Bande der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien (mathematisch-naturwissenschaftliche Classe) findet sich auf Seite 286 eine von Professor Ad. Lieben verfasste Abhandlung vor über eine durch die Bildung von Schwefelsäure beim Brennen von Leuchtgas herbeigeführte Fehlerquelle bei chemischen Operationen. Allerdings hat Price[2]) schon im Jahre 1864 darauf hingewiesen, dass schmelzender Salpeter aus der mit letzterem in Berührung stehenden Gasflamme Schwefelsäure aufnimmt. Dessungeachtet verdienen die von Lieben ausgeführten Versuche schon deshalb besondere Beachtung, weil sie sich auf den Einfluss beziehen, den die chemische Beschaffenheit der schmelzenden, oder in Lösung befindlichen Substanz auf die Aufnahme der Schwefelsäure aus den Flammengasen äussert, wodurch der Beweis erbracht wurde, dass die aus dem Schwefelgehalt des Gases erwachsenden Fehler von sehr allgemeiner Art sind.

Da ich schon vor 18 Jahren damit beschäftigt war, die Beschläge chemisch zu untersuchen, welche durch brennendes Leuchtgas auf Rauchschalen aus Glas und Messing, in Lampencylindern, sodann auf Abdampfschalen aus Platin entstehen, so bin ich durch die Arbeit Lieben's zu einigen Bemerkungen veranlasst, zumal derselbe von meiner, in Dingler's polytechnischem Journal, Band CCXIII, Seite 223, unter dem Titel: »Ueber die Bildung von Sulfaten bei Gasflammen«[3])

---

[1]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

[2]) Zeitschrift für analytische Chemie (1864), Bd. 3, S. 483.

[3]) Auch Jahresbericht über d. Fortschritte d. Chemie, 1874, S. 213. Jahresbericht über d. Leistungen der chem. Technologie, 1874, S. 1002. Polytechn. Centralblatt, 1874, S. 1304. Chemisches Centralblatt, 1874, S. 679.

veröffentlichten Abhandlung keine Kenntniss zu haben scheint. Die quantitative, chemische Analyse des Beschlages von den gläsernen und messingenen Rauchschalen, welche im früheren Bureau der englischen Gasgesellschaft am Bauernmarkt in Wien, in der gewöhnlichen Höhe, etwa 31 cm, über den dort befindlichen Schmetterlingsflammen aufgehängt waren, hat ergeben, dass derselbe aus einfach-schwefelsaurem Ammoniak besteht, dem nur Spuren von Kalium- und Natriumsulfat beigemengt sind. Der Beschlag an den Rauchschalen aus Messing, die durch die langjährige Einwirkung der Hitze oberflächlich stark oxydirt waren, enthielt ausser den genannten Salzen noch etwas schwefelsaures Kupferoxyd. Ebenso wurde im wässrigen Auszuge aus Russ, welcher mittelst einer leuchtenden Gasflamme dargestellt wurde, schwefelsaures Ammoniak und Natronsulfat nachgewiesen. Es unterlag wohl keinem Zweifel, dass der Schwefelsäuregehalt der genannten Salze nur vom Leuchtgase stammen konnte, welches allerdings keine Spur von Schwefelwasserstoff, aber nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelkohlenstoff, und wie noch angenommen wird, Schwefelcyan und Phenylsenföl, von dem der eigenthümliche, penetrante Geruch stammen soll, enthält, indem es bei der üblichen Methode der Entschwefelung des im Grossen erzeugten Gases nicht gelingt, die letztgenannten drei Verbindungen vollständig zu entfernen. Im Jahre 1874, wo mir die Untersuchung des Wiener Leuchtgases auf die lichtschädlichen Bestandtheile und auf seine Leuchtkraft oblag, war ich täglich veranlasst, das Gas mittelst Bleipapier auf Schwefelwasserstoff zu prüfen, ohne die geringsten Spuren hiervon nachweisen zu können. Dagegen gaben zu derselben Zeit wiederholt ausgeführte Proben auf Schwefelkohlenstoff durch Umwandlung desselben in xanthogensaures Kali mittelst alkoholischer Kalilösung und durch die Rothfärbung einer Lösung von Triäthylphosphin in Aether stets positive Resultate.

Zur Bildung des Schwefelkohlenstoffs giebt der Schwefelkies der Steinkohlen Veranlassung, welcher nach Odling im letzten Stadium des Destillationsprocesses schmilzt und durch den bereits gebildeten Koks in Eisensulfür und Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

$$2\,FeS_2 + C = 2\,FeS + CS_2$$

zerlegt wird.

Ob die beim leuchtenden Brennen des Gases entwickelte Schwefelsäure überhaupt als Ammoniumsulfat entweicht, oder sich erst durch das in der atmosphärischen Luft stets enthaltene Ammoniak mit der Zeit absättigt, wäre noch zu erweisen.

Bei der verhältnissmässig bedeutenden Höhe, in welcher die Rauchschalen über den Gasbrennern angebracht sind, ist einleuchtend, dass

[1]) Schilling's Journ. f. Gasbeleuchtung, 1872, S. 549.

nur ein kleiner Theil der Verbrennungsproducte des Gases mit den Rauchschalen in Berührung kommt und dass es eines langen Zeitraumes bedarf, bis sich nennenswerthe Mengen des Beschlages bilden. Das von der untersuchten Messingschale, welche monatelang, vielleicht sogar viel länger keiner Reinigung unterworfen wurde, mit Wasser abgespülte Ammoniumsulfat, welches viel mehr zu sein schien, als es in der That war, wog nicht mehr als 0.2 g.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Schwefelverbindungen des Leuchtgases beim Brennen desselben Schwefelsäure liefern, ergab die mit den Angaben von Ulex und Vogel [1]) übereinstimmende, im Laboratorium des k. k. Hauptmünzamtes in Wien häufig wiederholte Beobachtung, dass beim Abdampfen von Flüssigkeiten in Platinschalen von ½ bis 1 L Fassungsraum über einer nicht leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners dort, wo der äussere Flammentheil das Platin bespülte, Tröpfchen von concentrirter Schwefelsäure wahrgenommen wurden.

Den Grund, warum die Schwefelverbindungen des Gases in der Flamme nur Spuren von schwefliger Säure, hauptsächlich aber Schwefelsäure bilden, sucht Lieben in der höheren Temperatur der Gasflamme im Vergleich zur Schwefelflamme, in der Anwesenheit von reichlichem Wasserdampf und in der möglichen Dissociation des Schwefeldioxydes bei höherer Temperatur in Schwefeltrioxyd und Schwefel.

Hierzu sei bemerkt, dass Schönbein [2]) beim Brennen des Leuchtgases auf die Bildung von salpetriger Säure, beziehungsweise salpetrigsaurem Ammoniak, dagegen Than [3]) auf die Bildung von Ozon in der nächsten Umgebung der Flammen der Bunsenbrenner hinweist. Wenn sich diese Angaben bestätigen, so wäre hierdurch eine einfache und ungezwungene Erklärung für die Oxydation des beim Brennen des Leuchtgases wahrscheinlich zunächst entstehenden Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd gegeben.

Auf Seite 294 der in Rede stehenden Abhandlung führt Lieben auch an, dass brennender Schwefel lediglich Schwefeldioxyd giebt. Als ich Stangenschwefel in einer 19 mm weiten, durch eine Gasflamme erhitzten Glasröhre, dessen Enden unter einem Winkel von 150° nach aufwärts gebogen waren, anzündete und unter beständigem Nachfüllen von Schwefel denselben unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft zur Verbrennung brachte, zeigten sich nach Ablauf von 2½ Stunden im Innern der Röhre Tröpfchen von Schwefelsäure, die, mit Baryumchlorid bestimmt, 0.5918 g wog. Dieses Resultat steht bei eiliger

---

[1]) Jahresbericht über d. Fortschritte d. Chemie, 1871, S. 207. Derselbe, 1871, S. 208.

[2]) Journal f. praktische Chemie, Bd. 86, S. 142.

[3]) Dasselbe Journal, neue Folge, 1870, Bd. I, S. 415.

Beurtheilung mit den diesbezüglichen Angaben Lieben's in directem Widerspruche. Erwägt man aber, dass gepulverter Stangenschwefel beim Schütteln desselben mit Wasser an dieses in der Regel etwas Schwefelsäure abgiebt, so ist die Frage, ob beim Brennen des Schwefels nur Schwefeldioxyd, oder auch etwas Schwefeltrioxyd[1]) entsteht, eigentlich noch als schwebend zu betrachten und von weiteren Versuchen abhängig.

Als Lieben die Leuchtgasflamme eine Viertelstunde lang unter der mit Wasser gefüllten Platinschale brennen liess, konnte er auf der unteren Fläche der Platinschale nur Schwefelsäure beobachten, deren Gegenwart nach dem Abspülen mit Wasser durch Baryumsalz mit Sicherheit nachgewiesen wurde..

Diese Beobachtung ist dahin zu ergänzen, dass bei diesem Versuche nicht nur Schwefelsäure, sondern auch schwefelsaures Ammoniak entsteht, welches gleichfalls eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen bildet[2]).

Man stelle eine 19 cm weite, mit etwa 1 Liter Wasser gefüllte Platinschale in den 18 cm weiten Ring eines eisernen Dreifusses so hinein, dass eine etwa 7 cm hohe, nicht leuchtende Bunsenflamme die Mitte ihres Bodens mit der Spitze des Flammenkerns berührt. In dieser Weise lasse man den Boden der Schale durch $1^1/_2$ bis 2 Stunden von der Bunsenflamme bespülen, wobei die Flüssigkeit in der Schale noch nicht zum wallenden Kochen kommt. Wenn man nach dieser Zeit die Flüssigkeit ausgiesst und die untere Bodenfläche der Platinschale genauer besieht, so findet man in der Mitte einen irisirenden, runden Fleck von der Grösse eines halben Kreuzers, um welchen die Beschläge der Flamme in folgender Weise concentrisch angeordnet sind: Der irisirende Fleck ist umgeben von einem schwachen, aber deutlich sichtbaren Beschlage von schwefelsaurem Ammoniak (Ammonsulfatzone), dessen örtliche Lage ungefähr jenem Flammentheil entspricht, der den Kern der Flamme umgiebt. Die Ammonsulfatzone ist umgeben von Schwefelsäuretröpfchen, deren örtliche Lage dem heissesten Theil der Flamme, dem Flammenmantel entspricht. Die Schwefelsäurezone endlich ist in einer Entfernung von 6 cm vom Mittelpunkt des Schalenbodens wieder mit einem Beschlage von schwefelsaurem Ammoniak umsäumt, der mehrere Centimeter breit ist und von der Flamme nicht mehr berührt wurde.

Aus vorstehender Darlegung ist zu ersehen, dass nicht nur bei leuchtenden, sondern auch bei nichtleuchtenden Gasflammen die Bildung von Schwefelsäure und von schwefelsaurem Ammon stattfindet,

---

[1]) Polacci, diese Berichte VIII, 1193.

[2]) Gunning, Zeitschr. für analyt. Chemie (1868) 7, 840.

obgleich die Bedingungen für die Bildung des letzteren im äusseren Flammenkegel nicht vorhanden sind.

Bestimmungen des Schwefels in dem von der englischen Gasgesellschaft in Wien gelieferten Leuchtgase wurden von Franz Reim, derzeit Director der Kuffner'schen Brauerei in Wien, in den Jahren 1865 und 1868 an der technischen Hochschule ebendaselbst ausgeführt. Im Jahre 1865 enthielten 100 ccm Gas 8.37, im Jahre 1868 13.77 g Schwefel, während aus den Berichten der Londoner Gasprüfungs-Commission hervorgeht, dass zu Beginn der siebziger Jahre der Schwefelgehalt des von der Great Central Company in London gelieferten Gases zwischen 7.78 und 54.93 g in 100 ccm schwankte[1]).

Das Leuchtgas enthält auch Ammoniak, offenbar an Kohlensäure gebunden, denn Schwefelammonium würde durch Bleipapier nachweisbar sein. Nach der von Boussingault[2]) angegebenen Methode fand Reim ungefähr zu derselben Zeit in 100 ccm des Wiener Leuchtgases im Mittel aus sieben Bestimmungen 2.12 g Ammon. Ich habe mich von der Gegenwart des Ammons im Leuchtgas auch dadurch überzeugt, dass ich ein mit Salzsäure benetztes Schälchen von Leuchtgas einige Zeit bespülen liess. Es entstanden Nebel von Salmiak, und in der durch Abspülen des Schälchens mit Wasser erhaltenen Lösung gab Kalium-Quecksilberjodid einen reichlichen Niederschlag.

Der Ammoniakgehalt des Beschlages auf der Platinschale innerhalb der Schwefelsäurezone konnte daher nur aus dem inneren, kühleren Theil des Flammenkegels stammen, da wohl anzunehmen ist, dass das im Sauerstoff brennbare Ammon den äusseren, heissen Theil des Flammenkegels nicht passiren kann, ohne zersetzt zu werden. Dass auch der Ammoniakgehalt des Beschlages auf der Platinschale ausserhalb der Schwefelsäurezone und der Ammongehalt des Beschlages an den Rauchschalen, welche über Gasflammen angebracht sind, aus dem Leuchtgas stamme, ist aus dem besagten Grunde kaum anzunehmen. Wahrscheinlicher ist, dass diese Ammonmengen aus der Atmosphäre stammen, in welcher sie zwar einen kleinen, aber wesentlichen Bestandtheil ausmachen.

Die chemische Untersuchung des Beschlages an der Innenseite der Glascylinder, welche bei Argendbrennern angebracht sind, ergab, dass dieser Beschlag die Sulfate des Calciums, Natriums und Kaliums und geringe Mengen von Chlornatrium, jedoch kein schwefelsaures Ammoniak enthält, da dieses bei der hohen Temperatur, welcher diese Glascylinder ausgesetzt sind, nicht mehr bestehen kann. Alle

---

[1]) Schilling's Journ. f. Gasbeleuchtung 1871, 26.

[2]) Annales de Chimie et de Physique, 1853, III. série, XXXIX, 253.

Umstände sprechen dafür, dass die basenbildenden Bestandtheile des letztuntersuchten Beschlages einzig und allein von dem in unseren Wohnräumen stets vorhandenen Staube stammen, dessen mineralische Bestandtheile den Kalk und dessen organische Bestandtheile eine kali- und natronhaltige Asche liefern.

Wien, den 4. Juli 1892.

317. A. Angeli und A. Chiussi: Ueber die Einwirkung von Jodsäure auf Lävulinsäure [1]).

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn).

Lävulinsäure wird von Jodsäurelösung in der Wärme lebhaft angegriffen und verwandelt sich dabei in eine jodhaltige Säure, die wir in der vorliegenden Mittheilung kurz beschreiben. Zur Darstellung derselben eignet sich am besten die folgende Vorschrift: In eine siedende Lösung von 7 g Jodsäure in 30 ccm Wasser werden 9 g reiner Lävulinsäure eingetragen; die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und scheidet, nach lebhafter Reaction, beim Abkühlen eine hellgelbe krystallinische Verbindung ab. Die Ausbeute beträgt ca. 24 pCt. der angewandten Lävulinsäure. Der neue Körper lässt sich aus siedender Essigsäure umkrystallisiren und bildet so grosse gelbe Schuppen, welche, ohne vorher zu schmelzen, sich zwischen 150—160° unter Ausscheidung von Joddämpfen zersetzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_5H_4J_2O_3$.

	Gefunden			Ber. für $C_5H_4J_2O_3$
C	16.63	—	—	16.39 pCt.
H	1.39	—	—	1.09 »
J	—	69.00	69.20	69.39 »

[1]) Durch andere Versuche dazu veranlasst, habe ich in verschiedenen Fällen die Einwirkung von Jodsäure auf organische Verbindungen geprüft und mich überzeugt, dass dabei oft noch nicht beschriebene, krystallinische Körper erhalten werden können. Da man die Jodsäure meines Wissens in der organischen Chemie bisher nur zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure beim Jodiren benutzt hat (Beilstein, Handbuch, I, p. 78, III. Auflage), so habe ich mir vorgenommen, das Verhalten einiger organischen Substanzen gegen Jodsäure zu studiren. In der vorliegenden Abhandlung theile ich einige diesbezügliche Versuche über die Lävulinsäure mit, die ich im nächsten Semester wieder aufzunehmen und zu beendigen beabsichtige. A. Angeli.

Er ist in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform fast unlöslich, wird hingegen von Alkohol, Essigäther und Essigsäure leicht aufgenommen; die Lösungen zersetzen sich jedoch sowohl am Lichte als beim Erwärmen unter Jodentbindung. Die beschriebene Verbindung besitzt saure Eigenschaften, sie löst sich in den kohlensauren Alkalien, doch erfolgt dabei Zersetzung; es bildet sich Jodoform und die alkalische Lösung enthält eine neue, noch nicht näher untersuchte Säure.

Am einfachsten gestaltet sich die Umsetzung bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure. Schon in der Kälte bewirkt dieses Reagens eine starke Jodausscheidung, und aus der mit schwefliger Säure entfärbten Lösung entzieht Aether einen jodfreien Körper, der nach Krystallisation aus Benzol bei 125° schmilzt und alle Eigenschaften der von Wolff[1]) entdeckten Acetacrylsäure, $CH_3 . CO . CH : CH . COOH$, besitzt.

	Gefunden		Ber. für $C_5H_6O_3$
C	52.65	52.65	52.63 pCt.
H	5.34	5.51	5.26 »

Nach diesem Verhalten ist man wohl berechtigt, die ursprünglich erhaltene jodhaltige Verbindung als Bijodacetacrylsäure aufzufassen, obwohl ihre Constitution noch nicht als vollkommen bestimmt angesehen werden kann. Die Untersuchung der neuen Säure wird von dem Einen von uns (Angeli) fortgesetzt werden; an dieser Stelle möchten wir nur noch über ihr Verhalten gegen Hydroxylamin kurz berichten.

Wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet und die Bijodacetacrylsäure mit dem doppelten Gewicht von salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man eine jodhaltige Verbindung, welche unter Zersetzung bei 155° schmilzt und nach der Formel $C_5H_6JNO_3$ zusammengesetzt ist.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_6JNO_3$
C	23.34	23.53 pCt.
H	2.41	2.35 »
J	49.95	49.80 »
N	5.29	5.49 »

Diese Verbindung, welche als Oxim der Monojodacetacrylsäure, $C_5H_5JO_2(NOH)$, betrachtet werden könnte, liefert bei weiterer Einwirkung von Hydroxylamin einen jodfreien Körper, der sich einfacher auch aus der ursprünglichen Säure erhalten lässt. Wenn man diese letztere in eine siedende wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin einträgt, so löst sie sich unter Jodausscheidung auf, und aus der mit schwefliger Säure entfärbten Lösung erhält man durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 264, 247.

Ausäthern eine feste, farblose Substanz. Aus Essigäther umkrystallisirt, schmilzt sie unter Gasentwicklung bei 189°.

Ihre Zusammensetzung ist die des Acetacrylsäureoxims, $C_5H_7NO_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_7NO_3$
C	46.44	46.51 pCt.
H	5.88	5.43 »
N	11.03	10.85 »

Sie hat saure Eigenschaften, löst sich leicht in Alkohol und warmem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser, Essigäther, Benzol und Chloroform. Fehling'sche Lösung wird davon leicht reducirt.

Mit Essisäureanhydrid liefert sie beim schwachen Erwärmen ein Monoacetat: $C_5H_6NO_3(C_2H_3O)$,

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_4$
N	8.49	8.18 pCt.

welches bei 143° schmilzt.

Man hat somit allen Grund, die Verbindung als Oxim der Acetacrylsäure aufzufassen; nur ist es dabei bemerkenswerth, dass das von Wolff direct aus Acetacrylsäure dargestellte Oxim von dem oben beschriebenen sicher verschieden ist. Nach diesem Chemiker schmilzt das gewöhnliche Acetacrylsäureoxim bei 206°, also um 17° höher als das von uns erhaltene. Wir haben Acetacrylsäure, welche mit Jodwasserstoff aus der oben beschriebenen jodirten Säure erhalten worden war, nach der Vorschrift Wolff's in das Oxim übergeführt und konnten die Angaben dieses Chemikers bestätigen und uns von der Verschiedenheit der beiden Oxime direct überzeugen. Wir haben auch das bisher noch nicht bekannte Acetat des höher schmelzenden Oxims dargestellt und haben gefunden, dass den beiden Oximen zwei verschiedene Acetate entsprechen. Es schmilzt bei 155°, also höher als das aus dem niedrig schmelzenden Oxim erhaltene.

Ueber die Ursachen dieser Isomerie kann man sich mit Bestimmtheit noch nicht aussprechen, da die Theorie auch die Existenz zweier stereoisomeren Acetacrylsäuren voraussehen lässt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass die beiden Oxime derselben Säure angehören und ihre Verschiedenheit, bei gleicher Constitution, jener Art von Stereoisomerie verdanken, die von Victor Meyer und von Hantzsch und Werner entdeckt wurde. Mit dieser Auffassung steht die Thatsache in Uebereinstimmung, dass das bei 189° schmelzende Oxim sich beim Kochen mit Wasser in das höher schmelzende verwandelt. Dieses letztere besitzt somit eine grössere Beständigkeit.

Wenn man also die beiden Oxime als stereoisomer nach Hantzsch und Werner ansieht, so kämen für dieselben die folgenden Raumformeln in Betracht:

$CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH : CH . COOH$ und $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH : CH . COOH$
$HO . \underset{\cdot\cdot}{N}$ $\underset{\cdot\cdot}{N} . OH$

labil; Schmp. 189° stabil; Schmp. 206°

Die Existenzfähigkeit der beiden möglichen Oxime hätte dann ein besonderes Interesse, da die labile Form:

$$CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . R$$
$$HO . N$$

bisher noch nicht mit Sicherheit erhalten worden ist. Es ist nicht unmöglich, dass die relativ grosse Beständigkeit derselben in diesem Falle durch das Vorhandensein der doppelten Bindung bedingt wird.

Durch das weitere Studium der hier angedeuteten Reactionen hoffen wir auch diese Frage einer Lösung entgegen zu bringen.

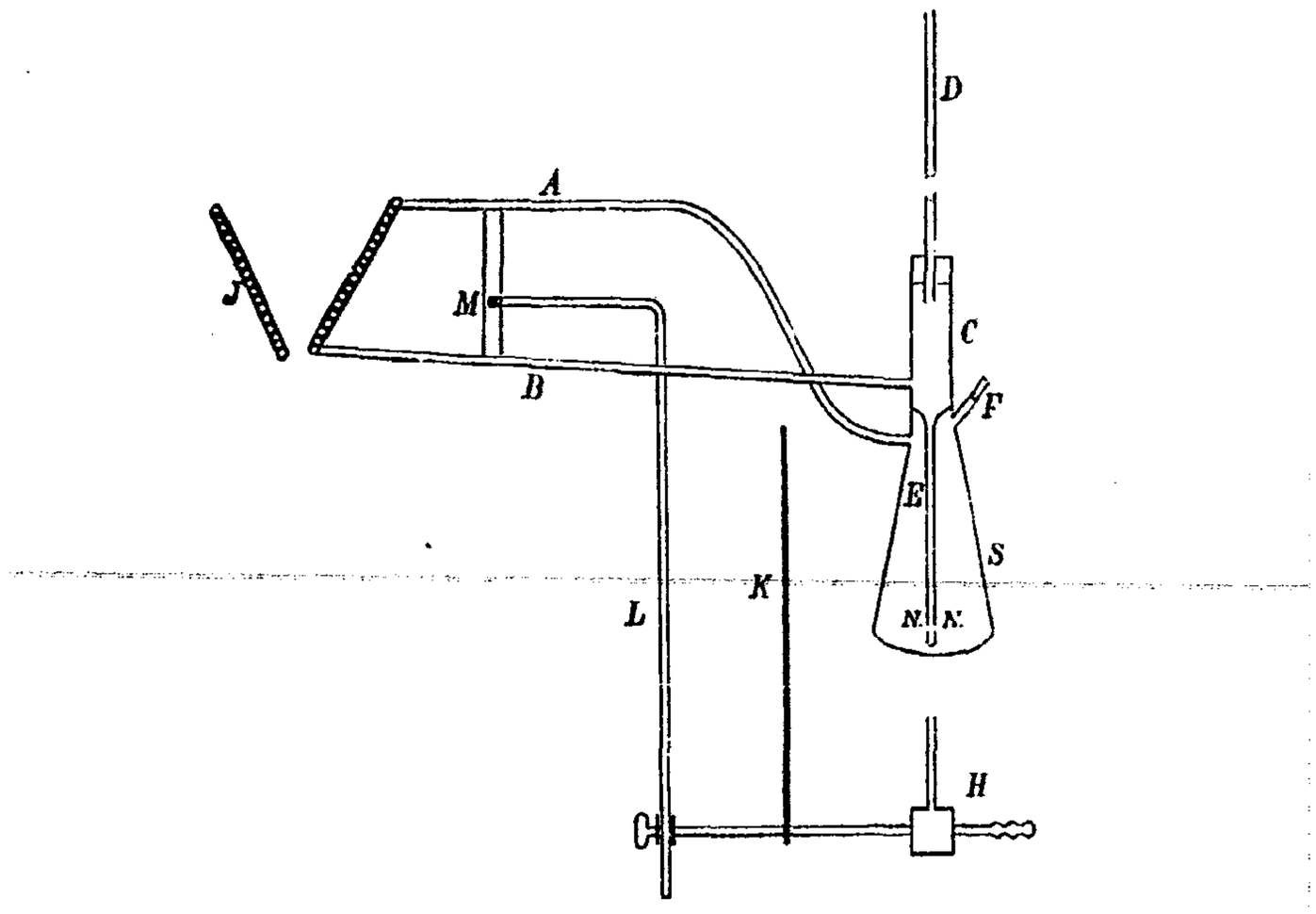
Bologna, chem. Laborat. der Universität, den 15. Juni 1892.

318. Th. Paul: Eine Vorrichtung zum Heissfiltriren.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Filtriren heissgesättigter Lösungen wie auch das Auswaschen von Niederschlägen mit heissen Flüssigkeiten wird oft dadurch sehr erschwert, dass diese sich im Trichter zu schnell abkühlen.

Um diesem Uebelstande abzuhelfen, sind verschiedene Vorrichtungen im Gebrauch, die theils wie der Heisswassertrichter für das Filtriren von heissen wässrigen Lösungen bestimmt sind, theils wie der Dampftrichter von Bergami und Stange zum Heissfiltriren leicht entzündlicher Flüssigkeiten dienen. Bei dem nebenbei abgebildeten Apparat ist das Princip des Trichters von Bergami und Stange beibehalten, ferner aber die Einrichtung getroffen, dass nicht nur die condensirte Flüssigkeit aus der Trichterspirale ununterbrochen in das Siedegefäss zurückfliesst, sondern auch der aus der Spirale entweichende Dampf durch einen Luftrückflusskühler verdichtet und hierauf ebenfalls dem Siedegefäss zugeführt wird. Auf diese Weise ist man im Stande, ununterbrochen, beliebig lange und mit sehr wenig Heizflüssigkeit den Apparat in Thätigkeit zu lassen, ohne dass es nöthig ist ihn zu beaufsichtigen. Die Einrichtung und Handhabung des Apparates ist aus der Abbildung leicht ersichtlich.



Im Siedegefäss *S* wird durch den Brenner *H* die Heizflüssigkeit, deren Siedepunkt beliebig hoch liegen kann, zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe steigen durch das Rohr *A* in die Trichterspirale *J*, in welche der zum Filtriren dienende Trichter eingesetzt wird, und gelangen von da nebst der auf diesem Wege verdichteten Flüssigkeit durch das Rohr *B* in den Cylinder *C*, welcher das ca. 60 cm lange und ca. 2 cm dicke, als Luftrückflusskühler wirkende Glasrohr *D* trägt. (Ist in der Figur verkürzt gezeichnet.) Von *C* führt noch ein engeres Rohr *E* bis nahe an den Boden des Siedegefässes. Dieses Rohr ist unten am Ende verschlossen, hat indessen seitlich ca. 1 mm über dem unteren Rande eine Anzahl ringförmig angeordneter Löcher *N*. An die beiden Röhren *A* und *B* ist ein Verbindungsstück gelöthet, welches einerseits den einen halbkreisförmig gebogenen Schirm *K* und den Brenner *H* haltenden Stab *L* und andrerseits eine Klemme *M* trägt (ist der Deutlichkeit halber in der Zeichnung nur angedeutet), mit welcher der ganze Apparat an jedes Gestell geschraubt werden kann.

Man steigert die Temperatur so lange, bis der Dampf der Heizflüssigkeit im Glasrückflusskühler sichtbar wird und sich darin verdichtet. Da die gesammte Flüssigkeit durch das Rohr *E* wieder in das Siedegefäss zurückfliesst, kann man, wie schon oben bemerkt, mit sehr wenig Material (für einen Apparat mittlerer Grösse sind 30 bis 50 ccm hinreichend) den Apparat beliebig lange in Thätigkeit halten.

Die Heizflüssigkeit wird durch den Tubus *F* ein- und ausgebracht. Ferner wird dadurch, dass die Röhren *A* und *B* beliebig lang gemacht werden können und zwischen Flamme und Trichterspirale ein Blechschirm *K* angebracht ist, die Entzündungsgefahr auch bei leicht entzündlichen Flüssigkeiten vermieden.

Da die Wärmeleitung des Glases nur gering ist, empfiehlt es sich, um den Trichterinhalt immer auf einer dem Siedepunkte nahen Temperatur zu erhalten, als Heizflüssigkeit einen Körper zu verwenden, dessen Siedepunkt 40—60° höher liegt, als der der zu filtrirenden Flüssigkeit. So eignen sich zum Filtriren von wässrigen Lösungen sehr gut käufliches Xylol (Sdp. 134°) oder noch besser Cumol (Sdp. 160—170°). Da der Apparat bis auf das gläserne Steigrohr vollkommen aus Metall (am besten aus hartgelöthetem Kupferblech) hergestellt werden kann, ist er unzerbrechlich und ausserdem sind zum Anheizen nur wenige Minuten erforderlich. Der Apparat wird in dauerhafter Ausführung von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W. Wilhelmstrasse 50, geliefert.

Leipzig, II. chemisches Universitätslaboratorium (Ostwald's Laboratorium).

---

319. Hugo Schiff: Ueber Amidotolylurethan.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In einer in diesen Berichten XXIV, 687 mitgetheilten Notiz habe ich beschrieben, in welcher Weise das

Amidotolylurethan, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ NH.CO.OC_2H_5 & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$,

vom Paranitrotoluidin, $CH_3.C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$, aus dargestellt wurde. Ueber genannten Gegenstand und über eine Anzahl sich hieran schliessende Verbindungen habe ich inzwischen in den Annalen der Chemie 268, 305 eine ausführlichere Abhandlung veröffentlicht. Ich gelange in derselben zum Resultat, dass eine in das gewöhnliche Toluylendiamin (1, 2, 4) eingeführte Säuregruppe zuerst in die zum Methyl in Parastellung sich befindende Amidogruppe substituirend eintritt. Das bereits früher von Tiemann erhaltene Monoacetyltoluylendiamin besitzt also die Constitution: $CH_3.C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (2)\\ NH.C_2H_3O & (4)\end{cases}$.

Ich werde später mittheilen, unter welchen Verhältnissen dasselbe in reichlicher Ausbeute und fast frei von Diacetylderivat erhalten wird.

Werden 20—30 g der Monoacetylverbindung in der 8—10fachen Menge wasserfreien Aethers suspendirt, für je 10 g der Verbindung 3 ccm Aethylchloroformiat zugefügt und die Mischung öfters umgeschüttelt, so gesteht sie nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden zu einem Brei weisser Krystalle, welche neben salzsaurem Acetyltoluylendiamin Acetamidotolylurethan, $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH . CO . OC_2H_5 & (2) \\ NH . CO . CH_3 & (4) \end{matrix}$, enthalten. Man destillirt den Aether im Wasserbade ab und zieht aus dem staubtrockenen, fast farblosen Rückstand das Chlorhydrat durch sehr schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser aus.

Das ungelöst bleibende Acetamidotolylurethan löst sich sehr leicht in Weingeist, schwer in heissem Wasser. Nach öfterem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist (10—15 pCt.) erhält man lange, farblose, atlasglänzende Nadeln, welche bei 181° schmelzen.

Trägt man dieses Acetylurethan allmählich in mit dem halben Volum Wasser verdünnte fast kochende Salzsäure ein, so löst es sich leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten nichts mehr abscheidet. Neben Essigsäure enthält sie das Chlorhydrat

des Amidotolylurethans, $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH . CO_2C_2H_5 & (2) \\ NH_2 & (4) \end{matrix}$.

Dasselbe wird aus der concentrirten Lösung durch Zusatz von gepulvertem Natriumcarbonat ausgefällt; das in Lösung Gebliebene wird mittelst Aether ausgeschüttelt.

Während nach der früheren Methode, vom Paranitrotoluidin aus, in mühseliger Weise eine kleine Ausbeute eines schwer zu reinigenden Präparats erhalten wurde, führt die oben dargelegte Bereitungsweise in kurzer Zeit zu einer reichlichen Menge der wohlkrystallisirten Verbindung, welche am besten durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Es ist hierbei zu beachten, dass die Verbindung mit den Wasserdämpfen flüchtig ist.

Die früher vom Nitrotoluidin aus dargestellte und wahrscheinlich noch nicht völlig reine Verbindung schmolz bei 91°, wie die isomere Verbindung $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 & (2) \\ NH . CO_2C_2H_5 & (4) \end{matrix}$, welche letztere direct aus Toluylendiamin und Aethylchloroformiat erhalten wird. Auch das nur einmal umkrystallisirte Product der jetzigen Darstellung schmolz bei 91°, aber bei fünfmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhöhte sich der Schmelzpunkt allmählich auf 95°, welcher sich constant erhielt.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Dr. Bartalini krystallisirt die Verbindung trimetrisch mit den vorherrschenden Flächen (110) und (011) und dem Verhältniss

$$a : b : c = 0.673 : 1 : 0.498.$$

Dr. Bartalini wird später eine eingehende krystallographische Untersuchung der beiden isomeren Amidotolylurethane veröffentlichen.

Florenz. Universitäts-Laboratorium.

320. G. Pulvermacher: Bemerkung über Mandelsäureamid.

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

(Eingegangen am 11. Juli).

Das Mandelsäureamid ist von Zinin[1]) und von C. Beyer[2]) als ein bei 132° schmelzender Körper beschrieben worden. Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Mandelsäurenitril erhielten F. Tiemann und L. Friedländer[3]) ein bei 190° schmelzendes Product, welches nach dem Ergebniss der Analysen[4]) als Mandelsäureamid angesprochen wurde.

I. 0.202 g Substanz gaben 0.109 g Wasser und 0.47 g Kohlensäure, entsprechend 5.99 pCt. Wasserstoff und 63.45 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.164 g Substanz gaben bei 758.1 mm Bar. und 21° C.: 13.5 ccm Stickstoff, entsprechend 9.34 pCt. Stickstoff.

Theorie für $C_6H_5.CHOH.CONH_2$:

C 63.57, H 5.96, N 9.28 pCt.

Denselben Schmelzpunkt, 190°, giebt auch J. Biedermann[5]) an, welcher es durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das α-Lacton der Mandelsäure darstellte.

Im Gegensatz hierzu haben Helen Abbott Michaël und John Jeanprêtre[6]) bei Wiederholung der Versuche von Tiemann und Friedländer eine bei 194° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{15}H_{13}NO_2$ erhalten, welche schon früher auf anderem Wege von Zinin (loc. cit.) gewonnen worden war und, wie auch Helen Abbott Michaël und John Jeanprêtre hervorheben, ein unter Abspaltung

---

[1]) Jahresberichte 1868, 626.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 1885, 385.
[3]) Diese Berichte XIV, 1967.
[4]) Inaug.-Diss. von L. Friedländer, Freiburg (Berlin) 1882, p. 21.
[5]) Diese Berichte XXIV, 4083.
[6]) Diese Berichte XXV, 1683.

von Wasser aus Mandelsäureamid und Benzaldehyd entstandenes, voraussichtlich nach der Formel $C_6H_5.CHOH.CO.N:CH.C_6H_5$ zusammengesetztes Condensationsproduct ist. In der alkoholischen Mutterlauge fanden Helen Abbott Michaël und John Jeanprêtre in untergeordneter Menge das bei 132° schmelzende Mandelsäureamid. Denselben Schmelzpunkt beobachteten sie auch bei Darstellung des Amids nach den Angaben Biedermann's.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. F. Tiemann habe ich die im hiesigen Institute früher zur Erlangung des Mandelsäureamids angestellten Versuche wiederholt und bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Mandelsäurenitril ebenfalls die Bildung des bei 194° schmelzenden Condensationsproductes $C_{15}H_{13}NO_2$ beobachtet (eine Stickstoffbestimmung ergab 6.34 pCt. Stickstoff, gegenüber der Theorie 5.90). Von dem eigentlichen Mandelsäureamid habe ich in den Mutterlaugen des Condensationsproductes nur geringe Mengen aufzufinden vermocht. Die oben mitgetheilten analytischen Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Mandelsäureamid unter den von Tiemann und Friedländer inne gehaltenen Versuchsbedingungen in grösserer Menge entstanden ist. Die unzutreffende Schmelzpunktsangabe dieser Experimentatoren dürfte daher rühren, dass der Schmelzpunkt von einer ersten Krystallisation genommen und die Analyse mit späteren Krystallisationen ausgeführt worden ist.

Die Wiederholung des Biedermann'schen Versuchs führte ebenfalls zu dem Mandelsäureamid vom Schmelzpunkt 132°. Die Angabe Biedermann's, dass das von ihm erhaltene Mandelsäureamid bei 190° schmelze, muss auf einem Druckfehler beruhen, da sich unter den von diesem Autor nachgelassenen Präparaten auch Mandelsäureamid, aus dem oben erwähnten α-Lacton dargestellt, vorfand, welches den richtigen Schmelzpunkt, 132°, zeigte.

321. E. Schulze: Zur Kenntniss des β-Galactans.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Den Namen β-Galactan hat E. Steiger[1]) einem von ihm in meinem Laboratorium untersuchten Kohlenhydrat gegeben, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose liefert; dasselbe findet sich in dem Samen der Lupine, wahrscheinlich auch noch in anderen Leguminosensamen[2]), vor. Eine erneute Untersuchung

[1]) Diese Berichte XIX, 827, sowie Zeitschr. f. physiolog. Chemie 11, 373, vgl. auch Landwirthsch. Versuchsstationen 36, 417.

[2]) Vgl. Landwirthsch. Versuchsstationen 39, 300.

dieses Kohlenhydrats war besonders deshalb erforderlich, weil bisher noch nicht festgestellt war, welche Glucosen dasselbe bei der Inversion neben Galactose liefert[1]); auch lässt sich auf Grund der früher erhaltenen Ergebnisse nicht mit völliger Sicherheit behaupten, dass es verschieden von der inzwischen von A. von Planta und mir[2]) untersuchten Stachyose sei. Beide Körper besitzen nämlich ungefähr das gleiche Drehungsvermögen und liefern bei der Oxydation durch Salpetersäure ungefähr die gleichen Schleimsäure-Mengen. Allerdings ist die Stachyose ein krystallinischer Körper, während das β-Galactan nicht in Krystallform erhalten wurde; doch war letzteres vielleicht nur durch Zufälligkeiten bedingt. Auch konnten die bei der Elementaranalyse der beiden Kohlenhydrate erhaltenen Resultate, aus denen für das β-Galactan die Formel $C_6H_{10}O_5$, für die Stachyose dagegen die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder ein Multiplum derselben abgeleitet worden ist, nicht als ein völlig sicherer Beweis für die Verschiedenheit der beiden Körper angesehen werden; denn es war auf das Resultat vielleicht von Einfluss, dass E. Steiger die für die Analyse verwendeten β-Galactan-Proben vorher bei 115° getrocknet hat, während sich die für die Zusammensetzung der Stachyose angegebenen Zahlen auf ein nur bei 103—104° getrocknetes Präparat beziehen.

Als Material für die Darstellung des β-Galactans benutzte ich entschälte Lupinensamen. Ich extrahirte dieselben nicht, wie es von Steiger geschah, mit verdünntem Weingeist, sondern mit Wasser; bei der Reinigung der Extracte und bei der Abscheidung des β-Galactans aus denselben verfuhr ich aber im Wesentlichen nach den von Steiger gemachten Angaben. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst Weingeistes gereinigt, zeigte das β-Galactan die von Steiger angegebenen Eigenschaften; es bildete eine rein weisse amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Weingeist, erst nach dem Erhitzen mit Säuren die Fehlingsche Lösung reducirend, beim Erhitzen mit Salpetersäure viel Schleimsäure liefernd; auch das specifische Drehungsvermögen der wässrigen Lösung entsprach der von Steiger gemachten Angabe.

Nach den Versuchen Pohls[3]) werden die meisten colloïden Kohlenhydrate durch Zusatz von gewissen Salzen, z. B. von Natriumsulfat, Natriumphosphat, Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat, aus ihren Lösungen ausgefällt. Durch keines dieser Salze konnte ich beim β-Ga-

---

[1]) Aus der Schleimsäure-Ausbeute, welche man bei der Oxydation des β-Galactans durch Salpetersäure erhält, ist der Schluss zu ziehen, dass nur die Hälfte des bei der Inversion dieses Kohlenhydrats sich bildenden Glucose-Gemenges aus Galactose besteht.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1692 und XXIV, 2705.

[3]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 14, 154.

lactan eine Fällung hervorbringen. Spricht dieses Resultat dafür, dass der genannte Körper nicht zu den colloïden Substanzen gehört, so vermochte ich doch denselben nach den bei der Stachyose zum Ziele führenden Methoden[1]) nicht in Krystallform überzuführen; er ist also, falls er überhaupt zu krystallisiren vermag, doch nur sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen. Von der Stachyose unterscheidet er sich ferner nicht nur dadurch, dass er beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Strontiumhydrat in Form einer Strotianverbindung ausgefällt wird (was bei der Stachyose nicht gelingt), sondern auch durch die Beschaffenheit seiner Inversionsproducte. Während die Stachyose bei der Inversion Galactose, Fruchtzucker und Traubenzucker liefert, konnte ich unter den bei Inversion des β-Galactans entstehenden Producten nach den von A. von Planta und mir (loc. cit.) auf die Stachyose und früher schon von Tollens und Hädicke[2]) auf die Raffinose angewendeten Verfahren neben Galactose noch Fruchtzucker, nicht aber Traubenzucker[3]), nachweisen. Dass aber das β-Galactan bei der Inversion neben Galactose und Fruchtzucker mindestens noch eine andere Glucose liefert, ist aus den Resultaten zu schliessen, welche bei gleichzeitiger Untersuchung der invertirten Lösungen auf ihr Reductions- und ihr Drehungs-Vermögen erhalten wurden. Es ist darüber Folgendes zu sagen: Nach Versuchen, welche Dr. E. Winterstein auf meine Veranlassung ausführte, lässt sich das β-Galactan durch eine Säuremenge, welche zur Inversion des Rohrzuckers ausreicht, nicht vollständig invertiren; man muss dazu stärkere Säure anwenden. Dass dabei ein Theil des bei der Inversion entstehenden Fruchtzuckers zerstört werden würde, war im Hinblick auf die geringe Widerstandsfähigkeit dieser Zuckerart gegen Säuren zu erwarten. Das Resultat entsprach dieser Erwartung. Das β-Galactan lieferte bei 1½ stündigem Kochen mit ⅕ Normal-Salzsäure die grösste Glucosemenge; die letztere betrug aber nur ungefähr 80 pCt. von derjenigen Quantität, welche nach der Theorie aus dem β-Galactan entstehen kann. Das Deficit muss wohl hauptsächlich auf die Zersetzung eines Theils des Fruchtzuckers zurückgeführt werden[4]). Die im obigen Versuch erhaltene Zuckerlösung hätte nun, falls bei der Inversion des β-Galactans nur Galactose und Fruchtzucker

---

[1]) Vgl. in Betreff derselben diese Berichte XXIII, 1693.

[2]) Ann. Chem. 238, 308.

[3]) Ich bemühte mich, Zuckersäure aus den Producten zu isoliren, welche bei der Oxydation des β-Galactans sowie des bei Inversion des letzteren erhaltenen Glucose-Gemenges durch Salpetersäure entstanden, erhielt dabei aber negative Resultate.

[4]) Doch kann auch die von Wohl (diese Berichte XXIII, 2084) beobachtete Erscheinung der »Reversion« mitgewirkt haben.

entstehen, nur schwach rechts drehend sein können. Da nämlich die Hälfte des aus dem β-Galactan sich bildenden Glucosegemenges aus Galactose besteht[1]), so hätte jene Zuckerlösung, im Falle der Richtigkeit obiger Voraussetzung, Galactose und Fruchtzucker ungefähr im Verhältniss von 5:3 enthalten müssen; dann aber hätte sie nur schwach rechtsdrehend sein können. Sie war aber stark rechtsdrehend; und zwar berechnet sich für den darin enthaltenen Zucker $[\alpha]_D$ = ca. + 58°[2]). Dies zwingt zu der Annahme, dass neben Galactose und Fruchtzucker noch eine andere, und zwar eine rechtsdrehende, Zuckerart sich vorfand. Der gleiche Beweis lässt sich noch in etwas anderer Weise führen. Kocht man die Raffinose, welche bei der Inversion gleiche Gewichtsmengen Galactose, Traubenzucker und Fruchtzucker liefert, mit Schwefelsäure gewisser Concentration, so geht ihr Drehungsvermögen auf + 21.5° herunter[3]). Behandelt man das β-Galactan genau in der gleichen Weise mit Schwefelsäure gleicher Concentration, so vermindert sich sein Drehungsvermögen nur bis auf + 55°. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn das β-Galactan bei der Inversion nur Galactose und Fruchtzucker lieferte. Man muss also annehmen, dass neben diesen Zuckerarten mindestens noch eine andere entsteht. Ueber die Beschaffenheit derselben vermag ich aber zur Zeit keine Angaben zu machen. Die Prüfung der Inversionsproducte auf Mannose ergab ein ganz negatives Resultat. Auch Pentosen können sich unter diesen Producten nicht vorfinden; denn das β-Galactan liefert nach dem Verfahren von de Chalmot und Tollens nur Spuren von Furfurol. Es scheint also neben Galactose und Fruchtzucker noch eine Glucose zu entstehen, welche mit den gewöhnlichen Mitteln sich nicht nachweisen lässt.

Da man auf Grund der im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse annehmen muss, dass das β-Galactan eine Triose oder ein noch complicirter zusammengesetztes Polysaccharid ist, so erschien es fraglich, ob die demselben bisher gegebene Formel $C_6H_{10}O_5$ als richtig betrachtet werden kann. Wie schon oben erwähnt wurde, hat E. Steiger die für die Analyse bestimmten Galactan-Proben im Luftbade bei 115° bis zur Constanz des Gewichts getrocknet; dass aber bei dieser Temperatur die Entwässerung mit beginnender Zersetzung (Anhydrid-Bildung) verbunden ist, konnte im Hinblick auf die an

---

[1]) Wie sich aus der Schleimsäure-Ausbeute berechnen lässt, welche das β-Galactan bei der Oxydation liefert.

[2]) Aus Gründen, welche hier nicht dargelegt zu werden brauchen, kann das Resultat dieser Bestimmung nur ein approximatives sein.

[3]) Nach Tollens und Hädicke (loc. cit.).

einigen anderen Kohlenhydraten[1]) gemachten Beobachtungen als möglich bezeichnet werden. Für die Richtigkeit dieser Vermuthung sprechen die Resultate einiger Versuche. Ich fand in Uebereinstimmung mit Steiger's Beobachtungen, dass man beim Trocknen des β-Galactans im gewöhnlichen Luftbade Constanz des Gewichts nur bei einer Temperatur von 110—115° erreichen kann, wobei die Substanz sich schon zu bräunen beginnt. Es trat aber, bei viel geringerer Gewichtsabnahme[2]), Constanz des Gewichts rasch ein, als das β-Galactan bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet wurde. Dabei veränderte sich das Aussehen der Präparate nicht; insbesondere behielten dieselben ihre rein weisse Farbe. Es muss demnach als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass die bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknete Substanz wasserfrei ist, wenn es auch andererseits nicht ausser dem Bereich der Möglichkeit liegt, dass dieselbe noch ein oder zwei Moleküle Hydratwasser enthält, deren Entweichen erst über 100° bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher das β-Galactan sich zu zersetzen beginnt.

Die Elementar-Analyse eines bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Präparats[3]), deren Ausführung ich der Gefälligkeit des Hrn. Dr. E. Winterstein verdanke, gab Zahlen, welche der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder einem Multiplum derselben entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	42.11	41.89	41.91	42.07	pCt.
H	6.43	6.67	6.43	6.82	»
O	51.46	—	—	—	»

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass nur ein Multiplum der obigen Formel in Betracht kommen kann; denn das β-Galactan ist ja kein Disaccharid, sondern ein Kohlenhydrat von complicirterer

[1]) Für die Maltose und für die Stachyose ist nachgewiesen, dass schon bei einer Temperatur von 110° Zersetzung beginnt (vgl. Journ. für Landwirthschaft 1878, 67 und diese Berichte XXIII, 1692). Besonders empfindlich ist in dieser Hinsicht die Raffinose; um in derselben den Krystallwassergehalt richtig bestimmen zu können, muss man sie sehr vorsichtig, zuletzt bis auf 100°, erhitzen (Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 751).

[2]) Dieselbe betrug nur 7.12 pCt., während das gleiche Präparat bei 110° bis 115° im Luftbade 14.58 pCt. an Gewicht verlor.

[3]) Dasselbe war durch 7—8maliges Wiederauflösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst Weingeist gereinigt worden. Es enthielt noch 2 pCt. Asche (kein β-Galactan-Präparat konnte bis jetzt ganz von Aschenbestandtheilen befreit werden). Die oben angegebenen Zahlen sind auf aschenfreie Substanz berechnet.

Zusammensetzung. Die Formeln $C_{24}H_{44}O_{22}$ [1]) und $C_{36}H_{66}O_{33}$ können wohl bis auf Weiteres als möglich bezeichnet werden. Diese Formeln gehen in $C_{24}H_{42}O_{21} + H_2O$ und $C_{36}H_{64}O_{32} + H_2O$ über, wenn die bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Galactanpräparate noch ein Molekül Hydratwasser enthalten.

Bei Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde für ein bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknetes Galactanpräparat in 5 procentiger wässriger Lösung bei 22° C. $[\alpha]_D = +138°$ gefunden.

Für die bei 110—115° getrocknete Substanz berechnet sich aus dieser Bestimmung $[\alpha]_D = +150°$. Für drei andere β-Galactanpräparate ist früher in der gleichen Weise $[\alpha]_D = +148.7°$, $+149.8°$ und $+147.2°$ gefunden worden [2]). Dass diese Zahlen nur geringe Differenzen zeigen, obgleich die bezüglichen Präparate nicht nur nach verschiedenen Methoden [3]), sondern auch aus verschiedenen Mustern von Lupinensamen dargestellt worden sind, kann wohl als ein Beweis dafür angesehen werden, dass das β-Galactan eine einheitliche Substanz ist. Für diese Annahme spricht auch die Thatsache, dass verschiedene β-Galactanpräparate bei der Oxydation durch Salpetersäure ungefähr die gleichen Schleimsäuremengen lieferten [4]).

Es ist schliesslich noch darauf aufmerksam zu machen, dass der Name »β-Galactan« für das im Vorigen besprochene Kohlenhydrat zur Zeit nicht mehr als recht geeignet betrachtet werden kann. Ich schlage daher vor, denselben durch den Namen »Lupeose« zu ersetzen.

Eine ausführlichere Mittheilung über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse soll in den »Landwirthschaftlichen Versuchsstationen« publicirt werden.

Zürich, Agricultur chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) Gesetzt, dass diese Formel die richtige ist, so würde das β-Galactan bei der Inversion 4 Glucose-Moleküle, darunter 2 Galactose-Moleküle und ein Fruchtzucker-Molekül, liefern.

[2]) Vgl. Landwirthschaftl. Versuchsstationen 36, 423.

[3]) Es wurde z. B. eines dieser Präparate durch Ausfällung mittelst Strontianhydrats aus einem mit verdünntem Weingeist aus den Lupinensamen dargestellten Extract gewonnen.

[4]) Vgl. Landwirthschaftl. Versuchsstationen 36, 424.

322. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

[Siebente Mittheilung.]

Ueber die aus Heptachlorresorcin dargestellte Säure $C_6Cl_8H_2O_3$ und deren Umwandlungsproducte

von Th. Zincke und H. v. Lohr.

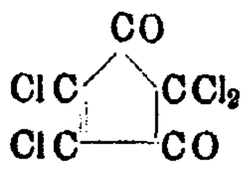
Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche sind eine Fortsetzung der Untersuchungen von Zincke und Rabinowitsch[1]) über das Heptachlorresorcin: $C_6Cl_7HO_2$; sie betreffen die aus dieser Verbindung dargestellte Säure $C_6Cl_8H_2O_3$ und das Diketon: $C_5Cl_4O_2$.

Wie in diesen Berichten[2]) ausgeführt worden ist, entsteht die Säure $C_6Cl_8H_2O_3$ aus dem Heptachlorresorcin (Heptachlordiketo-R-hexen) unter dem Einfluss von Chlor und Wasser, es findet Aufnahme von unterchloriger Säure und Spaltung des Hexenringes statt.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure entsprechend der Gleichung:

$$C_6Cl_8H_2O_3 + H_2O = C_5Cl_4O_2 + CO_2 + 4HCl.$$

Die Verbindung $C_5Cl_4O_2$ wird durch Alkali in Dichloracrylsäure und Dichloressigsäure gespalten, woraus Zincke und Rabinowitsch den Schluss ziehen, dass ihr die Constitutionsformel:



zukomme. Im Weiteren wird dann gefolgert, dass die Säure $C_6Cl_8H_2O_3$ durch die Formel:

$$CCl_3.CO.CCl_2.CClH.CCl_2.COOH$$

auszudrücken sei.

Unsere Versuche bestätigen diese letzte Folgerung; wir haben die Bildung des Diketons aus der Säure allerdings nicht schrittweise verfolgen können, die Isolirung von Zwischenproducten gelang nicht, doch konnte die Säure durch Alkali anscheinend glatt in Chloroform und eine zweibasische Säure von der Formel: $C_3Cl_3H_3O_4$

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3766 und XXIV, 912.
[2]) Ebend. XXIV, 913.

zerlegt werden, eine Spaltung, welche nur möglich ist, wenn der Säure die obige Formel zukommt; die zweite noch denkbare Formel:

$$CCl_3 . CClH . CCl_2 . CO . CCl_2 . COOH$$

kann nicht mehr in Betracht gezogen werden.

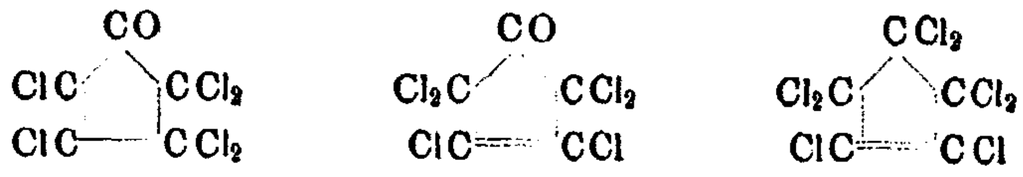
Die Zersetzung der Säure verläuft nach der Gleichung:

$$CCl_3 . CO . CCl_2 . CClH . CCl_2 . COOH + H_2O = CCl_3H + HOOC . CCl_2 . CClH . CCl_2 . COOH,$$

die entstehende zweibasische Säure ist eine Pentachlorglutarsäure.

Bei der Verbindung $C_5Cl_4O_2$ ist es namentlich das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid, welches Interesse verdient, es lässt sich dasselbe auf Grund der bisherigen Versuche mit der oben gegebenen Structurformel nicht in Einklang bringen.

Die Verbindung $C_5Cl_4O_2$ ist nach dieser Auffassung ein Pentenderivat, sie steht in naher Beziehung zu den von Zincke und Küster untersuchten Pentenderivaten:



eine von diesen drei Verbindungen sollte aus ihr mit Hülfe von Phosphorpentachlorid darstellbar sein.

Das ist nun nicht der Fall. Zincke und Rabinowitsch erhielten vielmehr eine Verbindung C_5Cl_8O, welche bei weiterer Einwirkung von fünffach Chlorphosphor Hexachloräthan lieferte; sie beobachteten, dass das Phosphorpentachlorid zunächst chloraddirend wirke und dann erst Sauerstoff ersetzend. Es gelang aber nicht, beide Reactionen aus einander zu halten, eine Verbindung $C_5Cl_6O_2$ war nicht darstellbar, auch dann nicht, als mit berechneten Mengen von Pentachlorid gearbeitet wurde; es blieb alsdann ein Theil des Diketons unzersetzt, die Verbindung C_5Cl_8O entsteht auch unter diesen Verhältnissen.

Zincke und Rabinowitsch heben dann noch hervor, dass ihnen die am nächsten liegende Formel: $CO\langle^{CCl_2 . CCl_2}_{CCl_2 . CCl_2}$ für die Verbindung C_5Cl_8O, welche die Bildung eines Zwischenproductes $CO\langle^{CCl_2 . CO}_{CCl_2 . CCl_2}$ zur Voraussetzung hat, wenig wahrscheinlich erscheine, die Verbindung C_5Cl_8O zeige nicht das Verhalten eines Ketochlorids.

In der That liegt hier kein Ketochlorid vor; auch die als erstes Product entstehende Verbindung $C_5Cl_6O_2$, welche bei Anwendung von Phosphorpentachlorid als Chlorirungsmittel sich nicht isoliren lässt,

ist kein Ketochlorid. Dadurch, dass wir an Stelle von fünffach Chlorphosphor freies Chlor anwandten, konnten wir die Verbindung $C_5Cl_6O_2$ isoliren, sie hat sich als ein Säurechlorid, entstanden durch Spaltung des Pentenringes, herausgestellt. Der Verlauf der Einwirkung von Chlorphosphor auf das Diketon $C_5Cl_4O_2$ ist jetzt leicht zu erklären.

Das Phosphorpentachlorid giebt in höherer Temperatur 2 Atome Chlor ab, welche sich aber nicht an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome addiren, sondern sich an eine CO- und eine CCl_2gruppe anlagern und dadurch eine Spaltung des Ringes herbeiführen; es entsteht die Verbindung:

$$CCl_3 . CO . CCl : CCl . COCl,$$

also das Chlorid einer Perchloracetylacrylsäure. Dieses Chlorid wird aber sofort von unverändertem Phosphorpentachlorid angegriffen, indem eines der beiden Sauerstoffatome durch zwei Atome Chlor ersetzt wird, wodurch die von Zincke und Rabinowitsch beschriebene Verbindung C_5Cl_8O sich bildet. Diese letztere Reaction geht aber augenscheinlich leichter von statten, als die Addition von Chlor, und so ist es nicht möglich das Säurechlorid zu isoliren.

Leicht und glatt gelingt dieses aber, wenn man freies Chlor bei höherer Temperatur auf das Diketon $C_5Cl_4O_2$ einwirken lässt, ein Ersatz von Sauerstoff durch Chlor ist jetzt ausgeschlossen, man erhält nur die Verbindung $C_5Cl_6O_2$. Das Verhalten derselben lässt nun keinen Zweifel, dass ihr die oben gegebene Constitutionsformel zukommt; durch Ammoniak wird sie in ein Säureamid $C_5Cl_5(NH_2)O_2$, durch Erhitzen mit Wasser in eine Säure $C_5Cl_5HO_3$ übergeführt und diese spaltet sich mit Alkali in Chloroform und Dichlormaleïnsäure: $OHCO . CCl : CCl . COOH$. Diese letzteren Producte erhält man natürlich auch, wenn das Chlorid $C_5Cl_6O_2$ direct mit Alkali behandelt wird, ihr Auftreten schliesst für die genannte Verbindung die Formel: $CO\begin{<}{CCl_2 . CO \atop CCl_2 . CCl_2}$ aus, eine solche Verbindung muss, nach den bei dem Diketon $C_5Cl_4O_2$ gemachten Beobachtungen als Spaltungsproducte Dichloressigsäure und Trichloracrylsäure liefern.

Lässt man an Stelle von freiem Chlor Braunstein und Salzsäure auf das Diketon einwirken, so findet ebenfalls Aufnahme von 2 At. Chlor und Sprengung des Ringes statt, man erhält aber nicht das Säurechlorid, sondern die entsprechende Säure, welche durch das Wasser der Salzsäure aus diesem entsteht.

Die folgenden Formeln und Gleichungen drücken den Verlauf der besprochenen Reactionen aus:

$CO\begin{cases}CCl:CCl \\ CCl_2.CO\end{cases}$ Diketon $\qquad$ $ClOC.CCl:\underset{\cdot}{C}Cl$ $\quad Cl_3C.CO$ Säurechlorid $\qquad$ $HOOC.CCl:\underset{\cdot}{C}Cl$ $\quad Cl_3C.CO$ Säure.

$$HOOC.CCl:\underset{\cdot}{C}Cl \quad Cl_3C.CO + KOH = HOOC.CCl:CCl.COOK \quad CCl_3H.$$

Aus dem Säurechlorid $C_5Cl_8O_2$ entsteht durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor die Verbindung C_5Cl_8O, indem ein Sauerstoffatom durch Chlor ersetzt wird. Die Constitution dieses letzteren Chlorids sollte demnach einer der beiden folgenden Formeln entsprechen:

$$CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_3, \qquad CCl_3.CCl_2.CCl:CCl.COCl.$$

Nach der ersten Formel würde es ein Perchlorketoderivat eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs C_5H_{10} sein, nach der zweiten das Chlorid einer ungesättigten Säure C_4Cl_7COOH.

Das gesammte Verhalten der Verbindung C_5Cl_8O stimmt nun mit dieser Folgerung nicht überein, sie ist ausserordentlich beständig, wird von wässrigem Alkali so gut wie garnicht, von alkoholischem nur sehr langsam angegriffen, während Verbindungen, wie sie durch die obigen Formeln ausgedrückt werden, leicht zersetzbar sein müssen; man wird aus der ersten Verbindung Chloroform und Perchlorcrotonsäure, aus der zweiten dagegen Perchlorpropylidenessigsäure: C_4Cl_7COOH erhalten.

Derartige Umsetzungen treten hier nicht ein und so glauben wir, dass keine der beiden obigen Formeln, so nahe sie auch liegen mögen, in Betracht zu ziehen ist; das eine noch vorhandene Sauerstoffatom kann kein Ketosauerstoff sein.

Es bleibt nur noch eine Möglichkeit, die Verbindung ist ein Oxyd, der Formel:

$$CCl_3.\underset{\cdot}{C}Cl.CCl:CCl.CCl_2$$
$$\quad\quad\quad

Die verschiedenen charakteristischen Reactionen, welche das Chlorid $C_5Cl_6O_2$ zeigt, lassen sich natürlich auch mit der letzteren Formel erklären.

Aus dem Chlorid C_5Cl_8O erhielten Zincke & Rabinowitsch, wie schon oben bemerkt wurde, durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid Perchloräthan: C_2Cl_6, ferner eine ölige Verbindung, für welche sie an die Formeln C_3Cl_4O denken; eine Verbindung C_5Cl_{10} konnte nicht nachgewiesen werden.

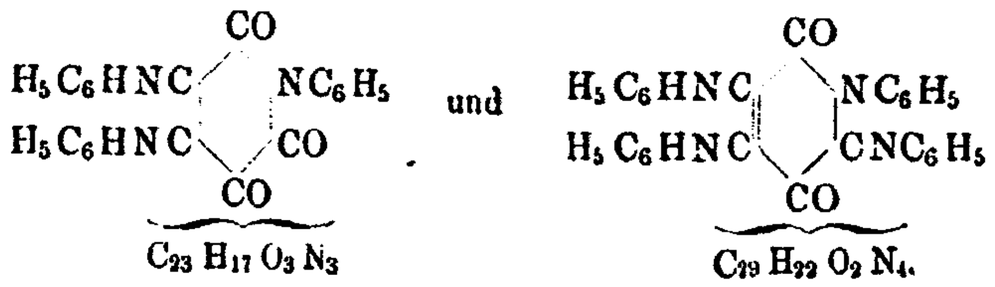
Diese auffällige, aber erst in hoher Temperatur eintretende Zersetzung haben wir jetzt eingehender verfolgt, ohne aber zu einem sicheren Ergebniss zu kommen. Perchloräthan entsteht in Menge, ein andrer gechlorter Kohlenwasserstoff konnte nicht erhalten werden, aber auch die Abscheidung eines Oxyds C_3Cl_4O, so viel Mühe wir uns auch gegeben haben, gelang nicht, unsere Beobachtungen lassen es vielmehr als fraglich erscheinen, ob ein solches Oxyd wirklich entsteht. Es sieht aus, als ob die Verbindung C_5Cl_8O bei genügend langer und energischer Einwirkung von Phosphorpentachlorid in C_2Cl_6 und $COCl_2$ zerfällt, entsprechend der Gleichung:

$$C_5Cl_8O + 3\,PCl_5 = 2\,C_2Cl_6 + COCl_2 + 3\,PCl_3$$

eine vollständige Zersetzung wird allerdings kaum zu erreichen sein.

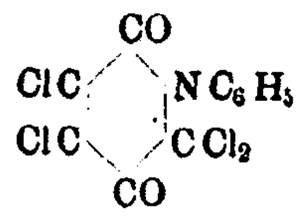
Wie schon erwähnt worden ist, geht die als Säurechlorid aufgefasste Verbindung $C_5Cl_6O_2$ durch Ammoniak in ein Amid über; in ganz gleicher Weise wirkt Anilin, es entsteht ein Anilid, dem man die Formel: $CCl_3.CO.CCl:CCl.CONHC_6H_5$ geben kann. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Anilin geht die Reaction aber weiter, sämmtliche Chloratome werden eliminirt, es entstehen zwei Verbindungen: $C_{23}H_{17}O_3N_2$ und $C_{29}H_{22}O_2N_4$.

Beide sind sehr beständig, einfachere Verbindungen haben sich aus ihnen nicht darstellen lassen und ist ihre Constitution in Folge dessen nicht sicher aufgeklärt. Wir glauben aber nicht fehl zu gehen, wenn wir annehmen, dass hier complicirtere Pyridonderivate vorliegen:



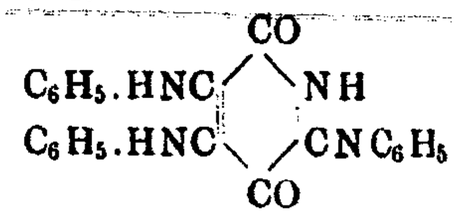
$C_{23}H_{17}O_3N_3$ $C_{29}H_{22}O_2N_4$.

Die Bildung dieser Derivate kann in der Weise zu Stande gekommen sein, dass das Anilid zunächst Salzsäure verliert und in das Pyridonderivat

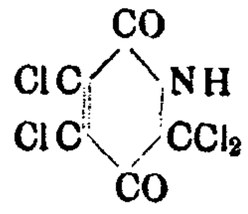


übergeht; auf dieses wirkt das Anilin nun weiter ein, indem bei der Bildung der Verbindung $C_{29}H_{22}O_2N_4$ je 2 At. Cl gegen $2\,NHC_6H_5$ und NC_6H_5 ausgetauscht werden, während beim Uebergang in das Derivat $C_{23}H_{17}O_3N_3$ an Stelle von NC_6H_5 ein Atom Sauerstoff die beiden Chloratome ersetzt. Leider sind alle Versuche, das oben angenommene Zwischenproduct zu isoliren, vergeblich gewesen.

Auch auf das dem Anilid entsprechende Amid (vgl. oben) wirkt Anilin unter Eliminirung sämmtlicher Chloratome ein; man erhält eine Verbindung $C_{23}H_{18}N_4O_2$, welche durch die Formel:



ausgedrückt werden kann; ihre Bildung würde ebenso erfolgen, wie die der oben erwähnten Verbindungen, als erstes Product muss ein Pyridon von der Formel:



entstehen, dessen wir aber ebenso wenig habhaft werden konnten, wie der oben angenommenen Verbindung.

Die Abspaltung von Salzsäure aus dem Amid und Anilid der Verbindung $C_5Cl_6O_2$ scheint nur mit primären Aminen leicht zu gehen, wobei aber diese sofort weiter wirken. Versuche mit Chinolin ergaben ein durchaus negatives Resultat, die Bildung eines Pyridonderivats war nicht zu erkennen.

Experimenteller Theil.

Darstellung der Säure $C_6H_2Cl_8O_3$ und des Diketons $C_5Cl_4O_2$ aus Heptachlorresorcin.

Die Darstellung der Säure $C_6H_2Cl_8O_3$ aus dem Heptachlorresorcin $C_6HCl_7O_2$ kann ganz bedeutend dadurch vereinfacht werden, dass an Stelle von Chlor und Wasser eine Lösung von Chlorkalk zur Spaltung verwendet wird. Man stellt sich das Heptachlorresorcin in der früher beschriebenen Weise in essigsaurer Lösung dar, lässt den grössten Theil des Eisessigs bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen

und giesst alsdann unter gutem Umrühren in eine verdünnte Lösung von Chlorkalk. Es entwickelt sich nur wenig Chlor, die anfangs trübe Lösung wird beim Rühren bald klar und erstarrt dann rasch zu einem dicken Krystallbrei, welcher aus dem Kalksalz der Säure besteht. Wichtig ist, dass die Chlorkalklösung die richtige Concentration hat; ist sie zu concentrirt, so nimmt die Reaction einen anderen Verlauf, die Ausscheidung des Kalksalzes findet dann nicht statt. Die besten Resultate erhielten wir mit einer Lösung, welche etwa 1.15—1.2 pCt. unterchlorige Säure enthielt. Auf 100 g Resorcin kamen 5 l dieser Lösung in Anwendung.

Zur Abscheidung der Säure wird das Reactionsproduct direct mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das Kalksalz abzufiltriren und für sich zu zersetzen, ist überflüssig, da die kleine Menge von Chlor, welche sich beim Ansäuern des Krystallbreies aus dem überschüssigen Chlorkalk entwickelt, nicht auf die Säure einwirkt.

Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig, aus 100 g Resorcin wurden 360 g lufttrockene Säure gewonnen, während sich 370 g berechnen. Die Säure selbst ist reiner wie die nach der früheren Methode dargestellte.

Das ausgeschiedene Kalksalz entspricht der Formel $(C_6HCl_6O_3)_2Ca$ (1.00 g lieferte 0.1550 g $CaSO_4$ = 4.56 pCt. Ca, während sich 4.71 pCt. berechnen). Es bildet weisse, fettig glänzende Blättchen, in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, eine kalt gesättigte Lösung scheidet beim Verdunstenlassen das Salz in kleinen Täfelchen aus; beim Erhitzen mit Wasser wird es unter Bildung des Diketons $C_5Cl_4O_2$ zersetzt.

Zur Darstellung des Diketons $C_5Cl_4O_2$ wurde die schon früher angegebene Methode befolgt[1]), die Säure mit der zwanzigfachen Menge Wasser übergossen, etwas Salzsäure zugefügt, zum Sieden erhitzt und nun mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Diketon wurde zur Reinigung, nachdem es über Schwefelsäure getrocknet war, im luftverdünnten Raume destillirt, unter 25—30 mm Druck kocht es bei 147—149°; im flüssigen Zustande bildet es ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel.

Die Ausbeute ist nicht besonders, wie früher wurde nur die Hälfte der berechneten Menge erhalten, ein grosser Theil der Säure zersetzt sich also in anderer Weise[2]). Zieht man die im Destillations-

---

[1]) Zincke und Rabinowitsch, diese Berichte XXIV, 916. Der Zusatz von Salzsäure verhindert kleine Nebenreactionen, welche sich durch Auftreten von etwas Chloroform bemerkbar machen.

[2]) Wir haben auch daran gedacht, dass die aus Heptachlorresorcin dargestellte Säure nicht einheitlich ist, dass sie die zweite bei der Spaltung noch mögliche Säure in erheblicher Menge beigemengt enthält. Dann aber müssten beide Säuren so zusammenkrystallisiren, dass eine Trennung durch Umkrystallisiren nicht erreichbar ist, was wenig wahrscheinlich erscheint. Auch das Verhalten gegen Alkali spricht nicht für diese Vermuthung.

gefäss zurückbleibende Flüssigkeit mit Aether aus und lässt diesen verdunsten, so hinterbleibt ein dickes, bräunliches, stark saures Oel, aus dem charakteristische Producte bis jetzt nicht erhalten werden konnten.

Spaltung der Säure $C_6H_2Cl_8O_3$ mit Alkali.

Pentachlorglutarsäure, $COOH.CCl_2.CHCl.CCl_2.COOH$.

Die Spaltung der Säure $C_6H_2Cl_8O_3$ in Chloroform und Pentachlorglutarsäure gelingt am besten mit Sodalösung, bei Anwendung von Alkali entstehen leicht Nebenproducte.

Man löst die Säure in der Kälte in überschüssiger zehnprocentiger Sodalösung und lässt stehen. Die Zersetzung beginnt bald, sie ist beendet, wenn durch Salzsäure keine Abscheidung der ursprünglichen Säure mehr erfolgt. Man säuert nunmehr mit Salzsäure ab, trennt vom ausgeschiedenen Chloroform, welches nach der Reinigung durch seine Eigenschaften identificirt wurde, und zieht wiederholt mit Aether aus. Die mit Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung hinterlässt die Säure beim Abdestilliren in Form eines dicken Syrups, welcher beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Man presst ab und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol.

Die Säure bildet kleine weisse Nadeln, welche ein Molekül Wasser enthalten, sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzin schwer löslich. Der Schmelpunkt ist nicht constant, da beim Erwärmen Wasser abgegeben wird; die bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Säure schmilzt bei 165°.

Die Analyse der wasserhaltigen Säure ergab:

I. 0.6322 g verloren bei 100° im trockenen Luftstrom 0.0364 g Wasser.
II. 0.2752 g lieferten 0.1864 g Kohlensäure und 0.041 g Wasser.
III. 0.1802 g lieferten 0.4024 g Chlorsilber.
IV. 0.5104 g lieferten 1.1314 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_5Cl_5H_3O_2, H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
H_2O	5.58	5.75	—	—	—	pCt.
C	18.61	—	18.47	—	—	»
H	1.55	—	1.65	—	—	»
Cl	55.00	—	—	55.22	54.92	»

Der Methylester, durch Erhitzen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt, entspricht der Formel $C_3Cl_5H\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3,\end{cases}$ er krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in langen, weissen Nadeln, welche bei 61—62° schmelzen.

I. 0.181 g lieferten 0.1664 g Kohlensäure und 0.0354 g Wasser.
II. 0.0751 g lieferten 0.163 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_5Cl_5H_7O_4$	Gefunden I.	II.	
C	25.28	25.06	—	pCt.
H	2.11	2.18	—	»
Cl	53.35	—	53.66	»

In ganz derselben Weise zersetzt sich die von Zincke und Rabinowitsch mit Hülfe von Brom und Wasser aus dem Heptachlorresorcin dargestellte Säure $C_6Cl_7BrH_2O_3$. Beim Behandeln mit kohlensaurem Natron liefert sie Dichlorbrommethan CCl_2BrH (gef. 47.75 Br und 43.47 Cl, ber. 47.56 Br und 43.27 Cl) und die oben beschriebene Pentachlorglutarsäure. Aus dieser wurde der Methylester dargestellt, er stimmte in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem obigen Ester überein (gef. 24.88 C und 2.33 H).

Einwirkung von Chlor auf das Tetrachlordiketo-R-penten $C_5Cl_4O_2$.

Wie schon in der Einleitung dargelegt worden ist, haben wir einerseits freies Chlor bei höherer Temperatur, andrerseits Braunstein und Salzsäure auf das Diketon einwirken lassen. Im ersteren Falle bildet sich ein Säurechlorid $C_5Cl_6O_2$ — Perchlor-β-acetylacrylsäurechlorid —, aus welchem die zugehörige Säure leicht erhalten werden kann, im zweiten Falle entsteht diese Säure direct.

Perchlor-β-acetylacrylsäurechlorid,
$CCl_3 . CO . CCl : CCl . COCl$.

Das Tetrachlordiketo-*R*-penten wird in Mengen von 20—30 g in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage im Oelbade auf 200° erhitzt und nun ein langsamer Strom von trockenem Chlorgas 2 bis 3 Stunden durch die geschmolzene Masse geleitet. Hierbei destillirt ein kleiner Theil des Diketons in die Vorlage über, er wird entfernt und dann das Reactionsproduct durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt.

Das Perchloracetylacrylsäurechlorid bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von charakteristischem durchdringendem kampherähnlichem Geruch; unter 17—20 mm Druck kocht es bei 149—150°. Das specifische Gewicht, mit der Mohr'schen Waage bestimmt, beträgt bei 17° 1.781, der Brechungscoëfficient ist bei 22.9° für Natriumlicht = 1.54953 (mit dem Pulfrich'schen Refractometer bestimmt)

I. 0.4332 g lieferten 0.3112 Kohlensäure und 0.0049 g Wasser.

II. 0.2014 g lieferten 0.5638 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_5Cl_6O_2$	Gefunden I.	II.	
C	19.68	19.59	—	pCt.
H	0.00	0.13	—	»
Cl	69.81	—	69.23	»

Das Perchloracetylacrylsäurechlorid ist ein sehr reactionsfähiger Körper, durch Erhitzen mit Wasser kann es in die zugehörige Säure, durch Einwirkung von Ammoniak in das entsprechende Amid übergeführt werden. Alkali wirkt spaltend ein, es entsteht Chloroform und Dichlormaleïnsäure.

Mit Anilin und Toluidin bilden sich ausser den einfachen, dem Amid entsprechenden Verbindungen, complicirte chlorfreie Körper (vergl. die Einleitung und weiter unten). Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht die Verbindung C_5Cl_8O.

Perchlor-β-acetylacrylsäure, $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$.

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Braunstein und Salzsäure auf das Diketon $C_5Cl_4O_2$, sowie durch Zersetzen des oben beschriebenen Chlorids $C_5Cl_6O_2$ mit Wasser.

Der Versuch mit Braunstein und Salzsäure wurde ausgeführt, ehe wir die spaltende Einwirkung von freiem Chlor kennen gelernt hatten, wir hofften ein Diketon $C_5Cl_6O_2$, spaltbar in Dichloressigsäure und Trichloracrylsäure zu erhalten, ein solches Diketon entsteht indessen nicht, wir erhielten Perchloracetylacrylsäure, welche natürlich nur aus dem oben beschriebenen Chlorid entstanden sein kann, das nascirende Chlor hat ebenso eingewirkt wie freies Chlor.

Die Ausführung ist leicht, man bringt zuerst den feingepulverten Braunstein (auf 1 Mol. Diketon C_5Cl_4O 1 Mol. Braunstein) in ein Einschmelzrohr, dann das Diketon, drückt letzteres fest und lässt nun vorsichtig die berechnete Menge von Salzsäure einlaufen. Nach dem Zuschmelzen wird bis zur völligen Mischung geschüttelt und nun einige Stunden auf 150—160° erhitzt.

Nach dem Oeffnen zieht man die unreine Säure, welche als Oel auf der Manganlösung schwimmt, mit Aether aus, löst in Natriumacetat, säuert mit Salzsäure an und zieht wieder mit Aether aus. Beim Verdunsten hinterlässt der Aether die Säure als ein gelbliches bald erstarrendes Oel. Beim Liegen über Schwefelsäure wurde die Masse unter Abgabe von Wasser flüssig, beim Versetzen mit Wasser wieder fest. Zur Reinigung muss man die Säure aus heissem Wasser umkrystallisiren, man erhält sie alsdann in wasserhellen, glänzenden Schuppen oder kleinen tafelförmigen Krystallen, welche bei 50—51° schmelzen und $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Beim Liegen in luftverdünntem Raume verliert die Säure rasch Wasser; die Blättchen verwittern zunächst, dann wird das Ganze halbflüssig, zuletzt aber wieder fest; der Schmelzpunkt steigt gegen 80°. Die so getrocknete Säure kann aus wasserfreiem Benzin umkrystallisirt werden, man erhält kleine weisse Nadeln oder Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 83—84° liegt, in Alkohol, Aether, Benzol ist die Säure leicht löslich. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser entstehen wieder wasserhaltige Krystallblättchen.

I. 0.1712 g der wasserfreien Säure lieferten 0.1344 g Kohlensäure und 0.0086 g Wasser.

II. 0.067 g lieferten 0.1682 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5Cl_5HO_3$		Gefunden I.	II.	
C	20.96	21.35	—	pCt.
H	0.35	0.56	—	»
Cl	61.93	—	62.07	»

Zur Wasserbestimmung wurde die frisch umkrystallisirte Säure, nachdem sie einige Zeit an der Luft gelegen hatte, im luftverdünnten Raume bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, was lange Zeit in Anspruch nahm.

0.6624 g verloren so 0.0552 g an Gewicht, was 8.18 pCt. Wasser entsprechen würde, während sich für $1^1/_2$ Molekül Wasser 8.62 pCt. berechnen.

Die Elementaranalyse dieser Säure ergab:

I. 0.2376 g lieferten 0.1715 g Kohlensäure und 0.031 g Wasser.

II. 0.2290 g lieferten 0.5264 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5Cl_5HO_3$, $1^1/_2 H_2O$		Gefunden I.	II.	
C	19.15	19.64	—	pCt.
H	1.28	1.44	—	»
Cl	56.57	—	56.84	»

Um die Säure aus dem Säurechlorid $C_5Cl_6O_2$ darzustellen, erhitzt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure einige Zeit auf 130—140° und reinigt die entstandene, meist etwas gefärbte Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Man erhält die oben beschriebenen Krystallschuppen, welche im Exsiccator Wasser abgeben und schliesslich ihren Schmelzpunkt auf 83 — 84° erhöhen. Durch Umkrystallisiren und Reinigen wurde die Säure ganz rein erhalten.

0.1980 g lieferten 0.1514 g Kohlensäure und 0.0082 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	20.96	20.88 pCt.
H	0.35	0.46 »

Einwirkung von Alkali. Essigsaures und kohlensaures Natron lösen die Säure ohne Zersetzung auf, von Natronlauge wird sie dagegen sofort zersetzt, es bildet sich Chloroform und Dichlormaleïnsäure. Auf die Reindarstellung des Chloroforms glaubten wir Verzicht leisten zu dürfen, die Dichlormaleïnsäure wurde in reinem Zustand dargestellt und durch die Analyse des Baryum- und Silbersalzes sicher identificirt

Das Baryumsalz krystallisirt aus 50procentigem Alkohol in glänzenden weissen Blättchen mit $2^1/_2$ Molekülen Krystallwasser; in Wasser ist es ziemlich löslich.

0.3725 g verloren bei 135° 0.0582 g.
0.1790 g des trockenen Salzes gaben 0.1287 g Barymsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	12.32	12.19 pCt.
Ba	42.86	42.29 »

Das Silbersalz bildet lange weisse Nadeln, welche beim Erhitzen explodiren.

0.1998 g lieferten 0.142 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	54.13	53.5 pCt.

Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure schmolz nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 118—119°, beim Anhauchen zerfloss sie; beim Erhitzen sublimirten dünne, glänzende Blättchen, welche ebenfalls bei 118—119° schmolzen (Anhydrid der Säure).

Amid der Perchlor-β-acetylacrylsäure,
$CCl_3 . CO . CCl : CCl . CONH_2$.

Entsteht aus dem Chlorid der Säure durch Einwirkung von conc. wässrigem Ammoniak; ein Ueberschuss ist zu vermeiden und für gute Kühlung Sorge zu tragen. Das ölige Chlorid verwandelt sich bald in das feste Amid, man säuert, wenn alles Oel verschwunden ist, mit Salzsäure an, filtrirt und krystallisirt aus heissem Wasser um.

Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in durchsichtigen farblosen Täfelchen, welche bei 85 — 86° schmelzen; sie enthalten Wasser und verwittern beim Liegen an der Luft. Aus heissem Benzol krystallisirt das Amid in wasserhellen Prismen mit rhombischem Querschnitt, welche unter Abgabe von Benzol rasch verwittern und dann bei 143° schmelzen. In verdünnter Salzsäure ist das Amid weniger löslich als in Wasser; in Alkohol und Eisessig löst es sich leicht.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0.2544 g lieferten 0.1970 g Kohlensäure und 0.0194 g Wasser.
II. 0.2282 g lieferten 0.5762 g Chlorsilber.
III. 0.4282 g lieferten 18 ccm Stickstoff bei 747 mm Druck u. 14°.

	Berechnet für $C_5Cl_5O_2NH_2$	Gefunden I	II	III	
C	21.27	21.04	—	—	pCt.
H	0.70	0.84	—	—	»
Cl	62.13	—	62.43	—	»
N	4.85	—	—	4.86	»

Eine Verseifung des Amids ist nicht gelungen; die Verbindung ist sehr beständig, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure tritt nur langsam Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure ein, den Verlauf derselben haben wir nicht ermittelt.

Anilid und Toluidid der Perchloracetyl-β-acrylsäure.

Diese Verbindungen entstehen, wenn das Chlorid der Säure in Eisessiglösung mit der nöthigen Menge von Anilin resp. Toluidin (auf 1 Molekül Chlorid 2 Moleküle Base) zusammengebracht wird; man lässt etwa eine Stunde stehen, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol oder Benzol um.

Das Anilid, $CCl_3 . CO . CCl : CCl : CONHC_6H_5$, krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in schönen weissen, seideglänzenden Nadeln, in Eisessig, Benzol und Aether ist es leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 182—183°.

I. 0.1840 g lieferten 0.2481 g Kohlensäure und 0.0331 g Wasser.
II. 0.1692 g lieferten 0.3388 g Chlorsilber.
III. 0.6744 g lieferten 23.3 ccm Stickstoff bei 13.25° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_5Cl_5O_2NHC_6H_5$	Gefunden I	II	III	
C	36.53	36.76	—	—	pCt.
H	1.67	1.99	—	—	»
Cl	49.06	—	49.51	—	»
N	3.89	—	—	4.01	»

Von Natronlauge wird das Anilid unter Zersetzung gelöst; Anilin führt es in die unten beschriebenen chlorfreien Anilide über.

Das Toluidid, $CCl_3 . CO . CCl : CCl . CONHC_7H_7$, gleicht in jeder Beziehung dem Anilid; es schmilzt bei 192—193°.

0.1976 g lieferten 0.3772 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	47.10	47.20 pCt.

Einwirkung von überschüssigem Anilin resp. Toluidin auf das Säurechlorid $C_5Cl_6O_2$.

Der Verlauf der Einwirkung von Anilin und Toluidin auf das Chlorid $C_5Cl_6O_2$ ist bereits in der Einleitung besprochen worden,

man erhält je zwei beständige chlorfreie Verbindungen, welche wahrscheinlich Derivate einer Verbindung: $\begin{matrix}\ddot{C}H \cdot CO \cdot NH \\ CH \cdot CO \cdot \dot{C}O\end{matrix}$ — Triketotetrahydropyridin oder Ketoglutaconsäureimid — sind (vergl. die Einleitung).

Anilid $C_{23}H_{17}N_3O_3$.

Man erhitzt das Chlorid $C_5Cl_6O_2$ in Eisessiglösung mit überschüssigem Anilin einige Stunden im Wasserbade, wobei sich das Anilid in tiefrothen Nadeln abscheidet. Auch in der Kälte erfolgt die Bildung, beansprucht dann aber längere Zeit. Ganz ebenso wie das Chlorid verhält sich das oben beschriebene Anilid gegen Anilin.

Das Anilid $C_{23}H_{17}N_3O_3$ krystallisirt aus heissem Benzol, worin es ziemlich löslich ist, in intensiv mennigrothen Nadeln, in Eisessig und in Alkohol ist es schwer löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 229°.

I. 0.2748 g lieferten 0.7236 g Kohlensäure und 0.1411 g Wasser.
II. 0.2530 g lieferten 0.6704 g Kohlensäure und 0.1114 g Wasser.
III. 0.2492 g lieferten 23.7 cmm Stickstoff bei 741.5 mm Druck und 13°.
IV. 0.1262 g lieferten 12 ccm Stickstoff bei 743 mm Druck und 14°.

	Berechnet für $C_{23}H_{17}N_3O_3$	Gefunden I	II	III	IV	
C	72.03	71.80	72.26	—	—	pCt.
H	4.44	4.90	4.82	—	—	»
N	10.99	—	—	10.96	10.92	»

Gegen Säuren und Alkalien ist die Verbindung sehr beständig, es ist nicht gelungen sie zu spalten und einfachere Verbindungen aus ihr darzustellen, was immerhin gegen die in der Einleitung gegebene Formel ins Feld geführt werden kann.

Anilid, $C_{29}H_{22}N_4O_2$.

Entsteht gleichzeitig mit dem rothen Anilid und bleibt in der Essigsäure gelöst, man fällt mit Wasser aus, entfernt aus dem getrockneten Product mit Alkohol harzige Verunreinigungen und krystallisirt dann aus heissem Benzin um.

Die Verbindung bildet kleine gelbe Warzen, welche bei 146—147° schmelzen, in Eisessig, Benzol, Aether ist sie leicht löslich, schwieriger in Benzin, Alkohol löst sie nur wenig.

I. 0.1944 g lieferten 0.5394 g Kohlensäure und 0.0866 g Wasser.
II. 0.2012 g lieferten 23.4 cm Stickstoff bei 9° und 727 mm Druck.

	Berechnet für $C_{29}H_{22}N_4O_2$	Gefunden I	II	
C	75.94	75.67	—	pCt.
H	4.81	4.87	—	»
N	12.26	—	12.90	»

Im Gegensatz zu dem rothen Anilid zeigt diese Verbindung schwach basische Eigenschaften, sie enthält an Stelle von Sauerstoff den Rest NC_6H_5. Versuche, sie in die rothe Verbindung überzuführen, ergaben kein Resultat.

Toluidid, $C_{26}H_{23}N_3O_3$.

Diese Verbindung wird mit *p*-Toluidin in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie das Anilid $C_{23}H_{17}N_3O_3$. Sie krystallisirt ebenfalls in Nadeln, welche etwas dunkler gefärbt sind wie die Anilinverbindung und bei 196° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ziemlich dieselben.

I. 0.2500 g lieferten 0.6708 g Kohlensäure und 0.1308 g Wasser.
II. 0.3024 g lieferten 25.4 ccm Stickstoff bei 8° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{26}H_{23}N_3O_3$	Gefunden I		II	
C	73.38	73.18	—		pCt.
H	5.42	5.82	—		»
N	9.91	—		10.07	»

Auch hier entsteht, aber nur in geringen Mengen, eine zweite Verbindung, welche gelb gefärbt ist, sie entspricht jedenfalls dem oben beschriebenen gelben Anilid, ihr Schmelzpunkt liegt bei 152°.

Einwirkung von Anilin auf das Amid $C_5Cl_5O_2NH_2$ aus $C_5Cl_6O_2$.

Verbindung $C_{23}H_{15}N_4O_2$.

Verläuft die Einwirkung von Anilin auf das Chlorid $C_5Cl_6O_2$ thatsächlich so, dass ein Anilid mit offener Kette entsteht und aus diesem durch Abspaltung von Salzsäure eine Verbindung mit geschlossenem stickstoffhaltigen Ring, so muss aus dem Amid $C_5Cl_5O_2NH_2$ unter dem Einfluss von Anilin zunächst eine Verbindung $\begin{matrix}CCl_2 . CCl : \dot{C}Cl \\ \ddot{C}O . CCl_2 . \dot{N}H\end{matrix}$ sich bilden und diese dann ihr Chlor gegen Anilinreste austauschen.

Das ist nun auch der Fall; man erhält zwei chlorfreie Verbindungen, eine indifferente, nur in geringer Menge entstehende, nicht näher untersuchte Verbindung und eine schwach basische, welche 4 At. Stickstoff enthält, also wohl dem gelben Anilid entprechen dürfte.

Um diese Verbindung zu erhalten, kocht man das oben beschriebene Amid in alkoholischer Lösung längere Zeit mit überschüssigem Anilin, versetzt dann mit Wasser und Salzsäure, filtrirt das ausgeschiedene indifferente Product ab, fällt mit kohlensaurem Natron und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Die Verbindung $C_{23}H_{15}N_4O_2$ krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen orangefarbenen rhombischen Blättchen, welche bei 221° schmelzen.

I. 0.1000 g lieferten 0.2624 g Kohlensäure und 0.046 g Wasser.
II. 0.1564 g lieferten 0.4134 g Kohlensäure und 0.0696 g Wasser.
III. 0.3250 g lieferten 40.8 ccm bei 9.5° und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{18}N_4O_2$		Gefunden I	II	III	
C	72.21	71.57	72.09	—	pCt.
H	4.72	5.12	4.93	—	»
N	14.69	—	—	14.79	»

Die Verbindung zeigt, wie aus ihrer Darstellung hervorgeht, ausgesprochen basische Eigenschaften, sie giebt auch in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein schwer lösliches Platindoppelsalz, dasselbe ist aber wenig charakteristisch; es enthielt 15.15 pCt. Platin, während sich für die Formel $(C_{23}H_{15}N_4O_2HCl)_2PtCl_4$ 16.59 pCt. berechnen.

Einwirkung von Alkali auf das Säurechlorid $C_5Cl_6O_2$.

Durch wässriges Alkali wird das Chlorid $C_5Cl_6O_2$, entsprechend der Gleichung: $C_5Cl_6O_2 + H_2O = C_4Cl_2H_2O_4 + CHCl_3 + HCl$ in Dichlormaleïnsäure, Chloroform und Salzsäure gespalten. Diese Zersetzung steht im Einklang mit den andern Beobachtungen, sie zeigt auf das Bestimmteste, dass dem Chlorid $C_5Cl_6O_2$ nicht die Formel $\begin{matrix} CCl_2 . CO \\ \cdot \\ CCl_2 . CO \end{matrix}\!\!>\!CCl_2$ zukommen kann, welche wir im Anfang unserer Untersuchung für wahrscheinlich hielten.[1]) Das Chloroform haben wir in Substanz dargestellt und durch Analyse, Siedepunkt und sonstige Eigenschaften sicher identifirt. Aus der Dichlormaleïnsäure ist das charakteristische Anhydrid, sowie Baryum- und Silbersalz dargestellt worden, beide wurden analysirt.

Das Anhydrid, durch vorsichtiges Erhitzen der Säure dargestellt, bildet grosse, sehr dünne, glänzende Blättchen, welche bei 117—118° schmelzen. Das Baryumsalz krystallisirte aus heissem verdünntem Alkohol in weissen glänzenden wasserhaltigen Blättern (das trockene Salz enthielt 42.77 pCt. Baryum, berechnet 42.86 pCt.); das Silbersalz krystallisirte in Nadeln, welche verpufften.

	Gefunden	Berechnet
C	12.43	12.04 pCt.
Cl	18.17	17.78 »
H	0.11	— »

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Säurechlorid $C_5Cl_6O_2$.

Verbindung: C_5Cl_8O.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid tauscht das Chlorid $C_5Cl_6O_2$ ein At. Sauerstoff gegen zwei At. Chlor aus, die entstehende

[1]) Diese Berichte XXIV, 923.

Verbindung C_5Cl_8O ist identisch mit der von Zincke und Rabinowitsch direct aus dem Diketon $C_5Cl_4O_2$ erhaltenen. (Vergl. d. Einleitung.) Die Einwirkung findet erst bei etwa 200° statt, man muss 8—10 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Die Röhren öffnen sich meistens ohne starken Druck, man zersetzt das entstandene Phosphoroxychlorid mit Wasser, nimmt das Oel mit Aether auf, trocknet und destillirt nach dem Abdunsten des Aethers mehrmals im luftverdünnten Raum.

Die Verbindung C_5Cl_8O bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von dem durchdringenden charakteristischen Geruch, der vielen Ketochloriden eigen ist. Der Siedepunkt liegt bei 12—15 mm Druck bei 153—154° (Z. und R. fanden bei 25—30 mm Druck 165—170°), das spec. Gewicht ist bei 15.5° 1.823 (mit der Mohr'schen Waage bestimmt) das Brechungsvermögen ist nahezu dasselbe, wie bei dem Chlorid $C_5Cl_6O_2$, für Natriumlicht ist es bei 15.5° = 1.5558.

I. 0.2636 g lieferten 0.1590 g Kohlensäure und 0.0024 g Wasser.
II. 0.1544 g lieferten 0.4918 g Clorsilber.

	Ber. für C_5Cl_6O	Gefunden I	II	
C	16.68	16.45	—	pCt.
H	—	0.10	—	»
Cl	78.86	—	78.76	»

Das Chlorid C_5Cl_8O ist sehr beständig, woraus Z. und R. den Schluss gezogen haben, dass es ein eigentliches Ketochlorid nicht sein kann; unsere Untersuchungen, welche das erste Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Diketon $C_5Cl_4O_2$ in dem Chlorid $C_5Cl_6O_2$ kennen gelehrt haben, bestätigen dies. Es ist uns aber nicht gelungen, die Constitution der Verbindung C_5Cl_8O sicher aufzuklären. Von concentrirtem wässerigen Alkali wird sie nicht angegriffen, man kann bis zum Verdampfen fast allen Wassers einkochen, ohne dass Einwirkung erfolgt; alkoholisches Kali greift bei tagelangem Kochen langsam an, es entsteht in geringer Menge eine Säure, welche die Eigenschaften der Dichlormaleïnsäure zeigt, das Silberzalz verpuffte, es enthielt 54.24 pCt. Silber, während sich 54.18 pCt. berechnen. Mit Ammoniak und mit Anilin konnte eine Zersetzung nicht erzielt werden.

Diese Beständigkeit spricht jedenfalls gegen die beiden folgenden Formeln:

$$CCl_3 . CO . CCl : CCl . CCl_3$$
$$CCl_3 . CCl_2 . CCl : CCl . COCl,$$

mit welchen auch die Bildung von Dichlormaleïnsäure nicht recht in Einklang zu bringen ist.

Am wahrscheinlichsten erscheint uns, wie schon in der Einleitung gesagt wurde, dass sich ein Alkylenoxyd gebildet hat, demselben müsste die Formel:

$$CCl_3 . CCl . CCl : CCl . CCl_2$$
$$\text{——————O——————}$$

zukommen. Die Bildung der Dichlormaleïnsäure ist mit dieser Formel in Einklang zu bringen, durch Aufnahme von Wasser würde zuerst die Verbindung $CCl_3 . \underset{OH}{C}Cl . CCl : CCl . \underset{OH}{C}Cl_2$ entstehen und diese sich dann spalten.

Merkwürdig und nicht ausreichend zu erklären ist die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid C_5Cl_8O. Zincke und Rabinowitsch erhielten hierbei grössere Mengen von Perchloräthan neben Phosphortrichlorid und einer öligen Verbindung, welche einen für die Formel C_3Cl_4O stimmenden Chlorgehalt zeigte. Hiernach konnte die Reaction durch die Gleichung:

$$C_5Cl_8O + Cl_2 = C_2Cl_6 + C_3Cl_4O$$

ausgedrückt werden.

Wir haben uns nun bemüht, die fragliche Verbindung C_3Cl_4O in grösserer Menge darzustellen, aber ohne Erfolg. Die Einwirkung von Phosphorchlorid erfolgt keineswegs leicht, sie geht erst bei Temperaturen von 300—310° vor sich. Höher darf nicht erhitzt werden, da sonst die Röhren leicht zerspringen. Das Reactionsproduct wurde zunächst im luftverdünnten Raum, dann bei gewöhnlichem Druck mehrmals destillirt und jedes Mal das ausgeschiedene Hexachloräthan abfiltrirt, wodurch ein grosser Theil desselben beseitigt werden kann, dann wurde fractionirt, die einzelnen Fractionen abgekühlt, vom Perchloräthan abgegossen und wieder destillirt. Als sich nichts mehr ausschied, wurden die niedrigeren Fractionen längere Zeit im luftverdünnten Raum stehen gelassen und dann analysirt. Der Chlorgehalt war beträchtlich zu hoch; durch Destillation mit Wasserdampf liess sich auch noch Perchloräthan abtreiben, eine vollständige Entfernung gelang aber nicht, die Oele enthielten immer noch davon gelöst und der Chlorgehalt entsprach nicht der Formel C_3Cl_4O; die öligen Producte schienen vielmehr nur eine Lösung von C_2Cl_6 in der unveränderten Substanz zu sein. Wurden sie von neuem mit Phosphorpentachlorid behandelt, so liess sich wieder Perchloräthan abscheiden, die Röhren öffneten sich auch unter Druck und das Gas schien Kohlenoxychlorid zu sein.

Es bleibt hiernach noch unentschieden, in welcher Weise Phosphorchlorid auf die Verbindung C_5Cl_8O einwirkt, nur soviel steht fest, dass der Sauerstoff nicht durch Chlor ersetzt wird.

323. J. J. Sudborough: Ueber isomere Umwandlungen in der Stilbenreihe.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wird Desoxybenzoïn mit Chlorphosphor behandelt, so geht es nach Zinin in Chlorstilben $C_6H_5 . CH : CCl . C_6H_5$ über. In analoger Weise habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer die alkylirten Desoxybenzoïne, welche nach V. Meyer und Oelkers aus dem Keton durch Alkylirung erhalten werden, in die Chlorstilbene:

$C_6H_5 . C(CH_3) : CCl . C_6H_5$
$C_6H_5 . C(C_2H_5) : CCl . C_6H_5$
$C_6H_5 . C(C_7H_7) : CCl . C_6H_5$

übergeführt. Die Producte aus Methyl- und Aethyldesoxybenzoïn mussten zur Reinigung mit verdünntem alkoholischem Kali im Wasserbade erwärmt werden. Die beiden ersteren der zuvor formulirten Körper sind durchsichtige Oele, das letztere bildet Krystalle, welche bei 80° schmelzen. Am leichtesten erhält man das Methylderivat. Dieses habe ich zuerst etwas näher untersucht. Wird dasselbe destillirt oder besser längere Zeit unter Rückfluss gekocht, so geht es in einen prächtig krystallisirten Körper über, welcher dieselbe Zusammensetzung besitzt und bei 117—118° schmilzt. Aehnlich verhält sich auch das ölige Chlorstilben von Zinin. Wie ich gefunden habe, giebt es beim Erhitzen unter Rückfluss einen isomeren Körper vom Schmelzpunkte 54° C.

Folgendes sind die Analysen der erhaltenen Körper:

Flüssiges Methylchorstilben:

I. 0.25 g gaben 0.126 g Wasser und 0.716 g Kohlensäure.
II. 0.50 g gaben 0.307 g Chlorsilber.
III. 0.58 g gaben 0.355 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	78.75	78.12	—	—	pCt.
H	5.69	5.60	—	—	»
Cl	15.57	—	15.11	15.16	»

Festes Methylchlorstilben:

I. 0.200 g gaben 0.106 g Wasser und 0.5767 g Kohlensäure.
II. 0.233 g gaben 0.146 g Chlorsilber.

	Gefunden I.	II.	
C	78.6	—	pCt.
H	5.85	—	»
Cl	—	15.47	»

Flüssiges Chlorstilben:

0.706 g gaben 0.450 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.55	15.74 pCt.

Festes Chlorstilben:

0.164 g gaben 0.107 g Chlorsilber.

	Gefunden
Cl	16.11 pCt.

Flüssiges Aethylchlorstilben:

0.621 g gaben 0.374 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.64	14.87 pCt.

Benzylchlorstilben:

I. 0.724 g gaben 0.373 g Chlorsilber.
II. 0.517 g gaben 0.267 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	11.65	12.72	12.75 pCt.

Welches die Ursache der Isomerie ist, habe ich bisher noch nicht festgestellt. Es ist zu prüfen, ob Polymerie oder, was wahrscheinlicher ist, Raumisomerie vorliegt. Ich beabsichtige diese sehr interessanten Verbindungen eingehend zu untersuchen. Für heute möge noch folgendes hinzugefügt werden: Das feste und das flüssige Methylchlorstilben haben sehr nahe liegende (unerwartet niedrige) Siedepunkte. Das feste siedet bei 311° [corr.], das flüssige [welches sich beim raschen Destilliren nur zum sehr geringen Theile in festes verwandelt] bei 316° [corr.]; die Dampfdichte [im Diphenylamindampfe nach V. Meyer und Demuth bestimmt] fand ich beim festen = 8.16, beim flüssigen = 8.01; die Formel $C_6H_5 . CCl : C(CH_3) . C_6H_5$ verlangt 7.90. Bestimmungen nach Raoult werde ich noch ausführen. All dies spricht gegen das Vorliegen einer Polymerie, wenn dieselbe nicht der der Traubensäurederivate entsprechen sollte.

Mit Bezug auf die chemische Natur der untersuchten Körper möchte ich noch bemerken, dass auch die Annahme, die festen Substanzen enthielten 2 Wasserstoffatome weniger als die flüssigen — wonach sie als Phenanthrenderivate erscheinen könnten — zunächst nicht definitiv ausgeschlossen war; es konnte nämlich der Sauerstoff der Luft 2 Wasserstoffatome durch Oxydation abgespalten haben. Ich habe daher die Versuche in luftfreier Kohlensäure wiederholt und zwar mit dem gleichen Erfolge. Ich halte daher jenen Einwand nicht für berechtigt.

Bei Anlass meiner Versuche über Desoxybenzoïne habe ich auch ein hochmoleculares Alkylderivat desselben, das Cetyldesoxybenzoïn dargestellt. Dasselbe wird nach dem V. Meyer-Oelkers'schen Verfahren bereitet und schmilzt bei 76° C. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei ca. 430° C. Seine Analyse ergab:

I. 0.186 g gaben 0.1720 g Wasser und 0.5825 g Kohlensäure.
II. 0.20 g gaben 0.187 g Wasser und 0.6245 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_6H_5 . CH(C_{16}H_{33}) . CO . C_6H_5$	Gefunden I.	II.
C	85.71	85.32	85.05 pCt.
H	10.47	10.27	10.40 »

Sein chemisches Verhalten ist genau das seiner niederen Homologen. Wie diese lässt es sich nicht weiter alkyliren.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

324. P. Petrenko-Kritschenko: Ueber einige Derivate des Desoxybenzoïns.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Austauschbarkeit der beiden Methylenwasserstoffe des Benzylcyanids gegen Alkoholreste ist bekanntlich durch den Einfluss des Phenyls und der Cyangruppe als negative Radicale hervorgerufen.

Obwohl das Desoxybenzoïn ebenfalls Methylenwasserstoffe enthält, welche von einem Phenyl und der negativen Carbonylgruppe beeinflusst werden, so ist es bis jetzt doch nur gelungen, ein einziges Wasserstoffatom durch einen einwerthigen Alkoholrest zu ersetzen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. V. Meyer suchte ich die Methylenwasserstoffe des Nitro- resp. Chlordesoxybenzoïns durch zwei einwerthige Alkoholreste zu ersetzen, da es möglich erschien, dass der durch Hinzutreten der Chlor- resp. Nitrogruppe verstärkte negative Charakter diese Operation ermöglichen würde.

Bis jetzt ist nur der Versuch mit Chlordesoxybenzoïn ausgeführt worden, welcher ergab, dass auch hier blos ein einziges Wasserstoffatom durch ein Alkoholradical ersetzbar ist.

Da wir nun im Besitze von Chlor- resp. Nitrodesoxybenzoïn waren, so schien uns der Versuch, aus ihnen die entsprechenden Desaurine darzustellen, nicht uninteressant.

Parachlordesoxybenzoïn.

Um das am leichtesten zugängliche *p*-Chlordesoxybenzoïn erhalten zu können, musste zuerst *p*-Chlorphenylessigsäure dargestellt werden. Da die in der Literatur angegebene Methode diesen Körper zu gewinnen sehr unbequem ist, so stellte ich die *p*-Chlorphenylessigsäure auf folgende Weise dar:

$$p.NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . COOH \longrightarrow NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . COOH$$
$$\longrightarrow ClN:N . C_6H_4 . CH_2 . CO_2H \longrightarrow Cl . C_6H_4 . CH_2 . CO_2H$$

Die *p*-Nitrophenylessigsäure wurde nach der von Gabriel angegebenen Weise[1]) aus Benzylcyanid dargestellt.

Die zuerst genannte Verbindung ist nun durch die berechnete Menge Zinnchlorür und Salzsäure zu *p*-Amidophenylessigsäure reducirt worden. In die Salzsäurezinnchlorürlösung wurde Nitrophenylessigsäure portionsweise eingetragen; um die Reaction zu Ende zu führen, wurde das Product auf dem Wasserbade erwärmt.

Nachdem die erhaltene Lösung mit dem gleichen Wasservolumen verdünnt war, konnte dieselbe in der allgemein üblichen Weise diazotirt werden.

Zu einer kochenden 10procentigen Lösung von Kupferchlorür[2]), welche sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand, wurde tropfenweise das diazotirte Product zugegeben.

Die beim Erkalten der Lösung ausgeschiedene *p*-Chlorphenylessigsäure wurde nach dem Filtriren mit Aether extrahirt, wobei, nach dem Verdunsten des letzteren, dieselbe sich in nadelförmigen Krystallen ausscheidet.

Um aus der gewonnenen *p*-Chlorphenylessigsäure das *p*-Chlordesoxybenzoïn darzustellen, wurde dieselbe in das Chlorid, welches vermittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese das Keton liefert, umgewandelt.

In eine Auflösung von *p*-Chlorphenylessigsäure in der doppelten Menge Chloroforms wurde allmählich Phosphorpentachlorid eingetragen und gegen Ende der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt.

Der nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids im luftleeren Raume resultirende schwarze Rest wurde mit kochendem Benzol behandelt, die abfiltrirte Lösung mit kleinen Portionen Aluminiumchlorid versetzt und ca. 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach dem Abdestilliren des Benzols erhaltene Rückstand wurde mit Wasser zersetzt und durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure von der gebildeten Thonerde befreit.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2342.
[2]) Sandmeyer, diese Berichte XVII, 1633.

Die Salzsäure wurde nun abgegossen, worauf dann der Rückstand mit verdünnter Sodalösung gewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 133°, ist in kaltem Alkohol schwer löslich, Benzol, Chloroform und heisser Alkohol lösen ihn dagegen sehr leicht auf.

Die Analyse ergab ein auf Chlordesoxybenzoïn stimmendes Resultat.

0.1728 g Substanz gaben 0.108 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.40	15.46 pCt.

Wie früher erwähnt, suchten wir die Methylenwasserstoffe des *p*-Chlordesoxybenzoïns durch zwei Benzylgruppen zu ersetzen. In eine Auflösung von 0.4 g Natrium in 5 g Alkohol wurden 2 g *p*-Chlordesoxybenzoïn eingetragen, worauf diese Lösung mit 2.7 g Benzylchlorid versetzt und ca. 12 Stunden bis zum Eintreten der neutralen Reaction erwärmt wurde. Die heisse alkoholische Lösung schied, nachdem dieselbe von gebildetem Chlornatrium abfiltrirt war, beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus, welche bei 138° schmolzen. Obgleich die angewandten Mengen der folgenden Gleichung entsprachen:

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2\,C_2H_5ONa + 2\,C_7H_7Cl =$$
$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot C(C_7H_7)_2CO \cdot C_6H_5 + 2\,C_2H_6O + 2\,NaCl$$

erhielt ich nur monobenzylirtes Desoxybenzoïn.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1280 g Substanz gaben 0.0555 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11.14	10.72 pCt.

Bei der Darstellung des *p*-Chlordesaurins verfuhr ich in folgender Weise [1]). Ein Gewichtstheil *p*-Chlordesoxybenzoïn, 2 Theile fein gepulvertes Kali und die 20—30fache Menge Schwefelkohlenstoff wurden längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2KOH + CS_2 =$$
$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot C(CS)CO \cdot C_6H_5 + K_2S + 2H_2O$$

Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wurde der mit Wasser versetzte Rückstand einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und filtrirt. Aus der mit Wasser gut ausgewaschenen Masse konnte das unveränderte Keton vermittelst kochenden Alkohols extrahirt werden. Der so gereinigte Rückstand wurde aus kochendem Xylol um-

[1]) V. Meyer und Wege, diese Berichte XXIV, 3535.

krystallisirt, wobei man eine feurig-gelbe mikrokrystallinische Masse erhält, welche bei 280° schmilzt und in Alkohol schwer, in heissem Xylol leicht löslich ist. Die Analyse ergab auf Chlordesaurin stimmende Resultate.

0.107 g Substanz gaben 0.058 Chlorsilber und 0.0868 Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.02	13.40 pCt.
S	11.74	11.15 »

Charakteristisch ist die prächtige violette Farbe, mit welcher die kleinsten Spuren des Chlordesaurins sich in conc. Schwefelsäure lösen.

Paranitrodesoxybenzoïn.

Da die Versuche mit *p*-Nitrodesoxybenzoïn noch nicht beendet sind, so sei hier nur auf die Darstellungsweise und Eigenschaften dieser Verbindung hingewiesen.

Analog dem *p*-Chlordesoxybenzoïn wurde die Nitroverbindung aus *p*-Nitrophenylessigsäurechlorid nach Friedel-Crafts dargestellt. Das *p*-Nitrodesoxybenzoïn schmilzt bei 145°, krystallisirt in schönen Prismen, ist in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem Alkohol dagegen ziemlich leicht. Die minimalsten Mengen des *p*-Nitrodesoxybenzoïns ertheilen alkoholischer Kalilauge eine prächtige rothviolette Farbe.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

0.1816 g gaben 9.7 ccm Stickstoff bei 755 mm Druck und 19°.

	Berechnet	Gefunden
N	5.81	6.17 pCt.

Der von Golubew[1]) durch directe Nitrirung von Desoxybenzoïn erhaltene Körper besitzt, abgesehen vom Schmelzpunkte 142°, die Eigenschaften des *p*-Nitrodesoxybenzoïns und ist vielleicht mit demselben identisch.

Die Versuche, das *p*-Nitrodesoxybenzoïn zu benzyliren und in das entsprechende Desaurin überzuführen, sind noch nicht beendet.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 11, 99.

325. F. Krafft und L. Reuter: Zur Kenntniss der höheren Acetylenhomologen.

(Eingegangen am 11. Juli).

Ausgehend von den höheren Olefinen — die ihrerseits aus den entsprechenden normalprimären Alkoholen $C_nH_{2n+1}.CH_2.CH_2.OH$ vermittelst Wasserabspaltung gewonnen werden und daher gemäss den jetzigen Anschauungen unzweifelhaft die Constitution $C_nH_{2n+1}.CH:CH_2$ besitzen — hat der Eine von uns vor bereits acht Jahren einige höhere Acetylenhomologen[1]) gewinnen und deren physikalische Constanten mit grosser Genauigkeit feststellen können. Es handelte sich damals wesentlich um eine experimentelle Bestätigung der interessanten Thatsache, dass »der Erstarrungspunkt für ausgedehnte Reihen von Flüssigkeiten ein scharf gekennzeichneter Punkt der physikalischen Vergleichbarkeit« ist. Hier muss diese eigenartige Tendenz jener Untersuchung nur deshalb angedeutet werden, um zu erklären, warum mit der Beschreibung von vier neuen, verhältnissmässig einfach zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen nicht auch sogleich die Erörterung von deren Constitution, einer für den reinen Chemiker sicherlich fundamentalen Frage, verbunden wurde. Für gewisse damals angebahnte Probleme, zu deren Wiederaufnahme der Eine von uns bald wieder die nöthige Musse zu finden hofft, war eben diese Frage von nebensächlicher Bedeutung, nachdem aus den Eigenschaften jener Acetylene zur Evidenz hervorging, dass dieselben der nämlichen homologen Reihe im engsten Sinne des Worts angehören. Im Uebrigen sieht man auf den ersten Blick, dass den in üblicher Weise zur Gewinnung jener höheren Acetylenhomologen benutzten Dibromiden $C_nH_{2n+1}.CHBr.CH_2Br$ die zwei Bromwasserstoffmoleküle in verschiedener Weise entzogen werden können und dass hierbei nicht nothwendiger Weise »monosubstituirte« oder »wahre« höhere Acetylene $C_nH_{2n+1}.C:CH$ entstehen müssen[2]). Schon bei jener ersten Untersuchung konnte festgestellt werden, dass die Acetylene, vom Dodecyliden, $C_{12}H_{22}$, bis zum Octadecyliden, $C_{18}H_{34}$, mit Metallsalzen, insbesondere mit Silber- und Kupferlösung, keine Niederschläge geben und sich somit nicht wie »wahre Acetylene« verhalten; diese Beobachtung wurde indessen, weil rein negativ und bei Körpern von so hohem Moleculargewicht vielleicht nicht ganz zuverlässig, damals noch nicht mitgetheilt, sondern bloss zur Benutzung bei späterer Veranlassung zur Seite gelegt.

[1]) Diese Berichte XVII, 1372.

[2]) Demgemäss hat auch das Handbuch von Beilstein (2. Aufl. Bd. I, S. 152 resp. S. 164) jene hochmolecularen Olefine $C_{12}H_{24}$ etc. in obenstehender rationeller Weise formulirt, den höheren Acetylenen dagen die einfache Molecularformel belassen.

Neuerdings nun hat A. Faworsky[1]) Untersuchungen veröffentlicht über die Umwandlung monosubstituirter Acetylene in disubstituirte, z. B. des Propylacetylens, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . C:CH$, (Sdp. 48 bis 50°), in Methyläthylacetylen, $CH_3 . CH_2 . C:C . CH_3$, (Sdp. 55.5—56°), durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf etwa 170°. Disubstituirte Acetylene, welche nicht mehr fähig sind, mit ammoniakalischen Silber- oder Kupferlösungen Niederschläge zu geben, müssen hiernach auch dann resultiren, wenn den Alkylendibromiden, $C_nH_{2n+1} . CHBr . CH_2Br$, Bromwasserstoff durch alkoholisches Kali bei solchen hohen Temperaturen entzogen wird. Bei der Darstellung der höheren Acetylene durch den Einen von uns war dieses aber geschehen (vgl. l. c.), da mit genanntem Reagenz Kohlenwasserstoffe von scharf charakterisirten Eigenschaften nur so glatt erhalten werden konnten. Es erschien daher nach Obigem wahrscheinlich, dass die Kohlenwasserstoffe nicht die monosubstituirten Acetylene, welche den betreffenden Molecularformeln entsprechen, sind, sondern Isomere derselben.

Die Versuche, deren Mittheilung wir uns nachstehend gestatten, haben in der That ergeben, 1. dass die bisher bekannten höheren Acetylenhomologen, vom Dodecyliden aufwärts, als disubstituirte Acetylene aufgefasst werden können; 2. dass sich dieselben durch Einwirkung von metallischem Natrium bei 200—250° in die isomeren monosubstituirten Acetylene überführen lassen; 3. dass sich diese monosubstituirten oder wahren höheren Acetylene, die mit Metallsalzen die bekannten Niederschläge liefern, sehr leicht auch direct aus den höheren Alkylenbromiden durch Einwirkung von trockenem Kalihydrat gewinnen lassen; 4. dass dieselben monosubstituirten Acetylene durch Erhitzen mit alkoholischem Kali über 150° in die stabileren disubstituirten Acetylene umgelagert werden — ganz so, wie Faworsky das für die Anfangsglieder der Acetylenreihe durch seine in Butlerow's Laboratorium unternommenen Arbeiten hat feststellen können. Von wesentlichem Nutzen für die Unterscheidung mono- und disubstituirter Acetylene ist uns weingeistiges Silbernitrat gewesen, ein Reagenz, dessen Einwirkung auf acetylenartige Substanzen ja schon länger bekannt ist, auf dessen Empfindlichkeit aber neuerdings von Béhal[2]) besonders hingewiesen wurde: auch mit unseren hochmolecularen monosubstituirten Acetylenen erhielten wir Niederschläge, deren Zusammensetzung völlig mit derjenigen der Silberverbindungen im Anfang der homologen Reihe übereinstimmt, und dabei ist die Reaction auch hier oben noch mit Milligrammen des Kohlenwasserstoffs sehr deutlich wahrnehmbar; beispielsweise giebt das unten zu beschreibende Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29} . C:CH$, mit Silbernitrat in weingeistiger Lösung $C_{16}H_{29}Ag . AgNO_3$.

[1]) Diese Berichte XX, R. 781; XXI, R. 177.
[2]) Diese Berichte XXI, R. 609.

I. Hexadecyliden oder Methyltridecylacetylen, $C_{13}H_{27}.C:C.CH_3$, und Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29}.C:CH$.

Erwärmt man Hexadecylenbromid, $C_{16}H_{32}Br_2$, mit der erforderlichen Menge stark verdünnten alkoholischen Kalis einige Zeit auf 40—50°, dann verschwindet das in Alkohol schwer lösliche Bromid unter gleichzeitiger Ausscheidung von Bromkalium und in Lösung befindet sich Monobromhexadecylen, $C_{16}H_{31}Br$. Giesst man in Wasser, dann scheidet sich dasselbe als Oel aus, welches nach dem Trocknen unter ca. 18 mm bei 198—200° siedet.

0.37145 g gaben 0.8621 g Kohlendioxyd und 0.3419 g Wasser.
0.1585 g gaben 0.09847 g Bromsilber; 0.55775 g gaben 0.3490 g Bromsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{31}Br$
C	63.29	—	63.36 pCt.
H	10.23	—	10.26 »
Br	26.43	26.62	26.38 »

Die höheren Acetylene entstehen also, wie die Bildung des Monobromhexadecylens beweist, genau wie die niederen Homologen aus den Alkylenbromiden unter intermediärer Bildung monosubstituirter Olefine. — Zur weiteren, vollständigen Bromwasserstoffabspaltung wurde das Monobromhexadecylen mit alkoholischem Kali in geringem Ueberschuss unter Druck erhitzt und hierbei die Temperatur bis auf 200° gesteigert, um die umlagernde Wirkung des Reagenz so weit als möglich sich vollziehen zu lassen. Der nach dem Waschen durch eine Vacuumdestillation vorgereinigte Kohlenwasserstoff schmolz bei Zimmertemperatur; nachdem er zur Beseitigung anhaftender Oelspuren scharf ausgepresst war, lag der Schmelzpunkt bei 20° und der Siedepunkt unter 15 mm bei 160°, genau wie bei dem früher beschriebenen Hexadecyliden, mit welchem das Präparat auch in allen übrigen Eigenschaften übereinstimmte. Mit weingeistigem Silbernitrat gab dieses Endproduct der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Hexadecylenbromid nicht die allergeringste Fällung: die von den obengenannten Forschern für die niederen Acetylene gewonnenen Resultate, sowie die nachstehenden Beobachtungen berechtigen deshalb dazu, das Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$ (Schmp. 20°) als ein Methyltridecylacetylen, $C_{13}H_{27}.C:C.CH_3$, anzusprechen.

Es wurden nun 5 g dieses Hexadecylidens mit 0.5 g metallischem Natrium in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase gebracht und diese nach dem Evacuiren zugeschmolzen. Die Einwirkung des Metalls auf den Kohlenwasserstoff erfolgt erst bei 200—220° und wird zweckmässig durch zeitweiliges Umschütteln zur Vertheilung des geschmolzenen Natriums unterstützt. Nach 15—20-stündigem Erwärmen auf jene Temperatur war weitaus die grösste Menge der angewandten

Substanz in eine gallertartige Seife übergeführt. Diese Natriumverbindung wurde durch Waschen mit trockenem Aether von beigemengtem Kohlenwasserstoff — anscheinend dem durch den entbundenen Wasserstoff gebildeten Reductionsproduct — befreit und hierauf durch Eintragen in Alkohol zerlegt. Wasserzusatz schied ein leicht schmelzendes Acetylen aus, das unter 15 mm gegen 156° destillirte und mit weingeistigem Silbernitrat, im Gegensatz zum Hexadecyliden, schon in den kleinsten Mengen eine intensive Fällungsreaction gab. Ein Theil der vom neuen Kohlenwasserstoff erhaltenen 2 g wurde in Form dieser Silberverbindung gefällt, letztere mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.4254 g gaben 0.594 g Kohlendioxyd und 0.2303 g Wasser.
0.424 g gaben 0.243 g Chlorsilber = 0.18287 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{29}AgNO_3$
C	38.09	38.53 pCt.
H	6.01	5.82 »
Ag	43.13	43.21 »

Das Hexadecyliden oder Methyltridecylacetylen wird mithin durch metallisches Natrium in ein wahres Acetylen, seiner Zusammensetzung nach Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29}.C:CH$, umgewandelt.

Wichtig für die Beschaffung grösserer Mengen des Tetradecylacetylens ist es, dass man dasselbe auch direct aus Hexadecylenbromid durch Einwirkung von alkoholfreiem Kalihydrat gewinnen kann. Um vollständige Umwandlung in den Acetylenkohlenwasserstoff zu erzielen, wurde das Bromid zweimal unter nicht zu stark vermindertem Druck während einiger Zeit mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt und sodann abdestillirt. Da das Glas unter diesen Umständen kaum angegriffen wird, konnte die Operation in geräumigen, nicht zu dünnwandigen Siedekolben vorgenommen werden, ohne dass hierbei trotz öfterer Wiederholung auch nur einmal eine Störung des Versuchs eingetreten wäre. — Hat man das Hexadecylenbromid im sehr stark luftverdünnten Raume bloss kurze Zeit mit Kalihydrat erwärmt, dann erhält man nur ein Oel vom Siedepunkt des Monobromhexadecylens. Allein dieses, auch wenn man es durch verdünntes alkoholisches Kali in der oben angegebenen Weise aus Hexadecylenbromid gewonnen hat, lässt sich durch weitere Einwirkung von alkoholfreiem Kalihydrat in Tetradecylacetylen überführen. Der Versuch, welcher dazu diente, festzustellen, dass man aus Monobromhexadecylen nicht nur Methyltridecylacetylen (Hexadecyliden), sondern auch Tetradecylacetylen bereiten kann, wurde so ausgeführt, dass das Monobromür zu Kalihydrat, welches bereits in einem Kolben unter 12 mm Druck geschmolzen war, aus einem Scheidetrichter tropfenweise zufloss; derart kann man das starke Aufschäumen, wie es sonst bei Einwirkung des Kalihydrats auf die gesammte Bromidmenge eintritt, auf ein Minimum beschränken.

— Auf eine oder die andere Weise dargestellt, lässt sich das Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29}.C:CH$, sehr leicht durch Rectification im stark luftverdünnten Raume und scharfes Auspressen bei Winterkälte, wodurch der Schmelzpunkt noch um 1—2° steigt, rein erhalten: die gross-krystallinische Masse schmilzt dann bei 15° und siedet unter einem Druck von 15 mm völlig constant bei 155°. Das spec. Gewicht des flüssigen Kohlenwasserstoffs ist $D_{15} = 0.7999$; $D_{20} = 0.7965$.

0.1600 g gaben 0.5053 g Kohlendioxyd und 0.1985 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{30}$
C	86.12	86.49 pCt.
H	13.78	13.51 »

Mit einer weingeistigen Silbernitratlösung giebt das Tetradecylacetylen sofort eine höchst intensive, flockige, weisse Fällung. Da hierbei 1 Mol. Kohlenwasserstoff 2 Mol. Silbernitrat verbraucht wurde zur Darstellung dieser Verbindung 3.5 g Tetradecylacetylen in 10 ccm Alkohol gelöst und eine Lösung von 5.35 g Silbernitrat in 5 ccm Wasser und 45 ccm Alkohol zugefügt. Der sofort entstandene blendend weisse, voluminöse Niederschlag wurde abfiltrirt, sorgfältig mit Alkohol und hierauf mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum betrug das Gewicht der Silberverbindung 7.4 g, während aus 3.5 g der Theorie nach 7.85 g erhalten werden müssten. Bei völlig quantitativem Arbeiten dürften sich hiernach solche höheren Acetylene auch aus Gemischen nahezu quantitativ abscheiden lassen.

0.4095 g der Silberverbindung gaben 0.5725 g Kohlendioxyd und 0.2213 g Wasser.

0.3433 g, mit Salpetersäure erhitzt, gaben 0.1974 g Chlorsilber.

0.5735 g gaben 13.0 ccm feuchten Stickstoff unter 746 mm und bei 12°.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{29}Ag_2NO_3$
C	38.13	38.53 pCt.
H	6.00	5.82 »
Ag	43.27	43.21 »
N	2.64	2.81 »

Die Zerlegung der Silberverbindung wurde mit einer etwas grösseren Menge derselben ausgeführt. Am besten eignet sich hierzu verdünnte Salzsäure und genügt es, das Gemisch in der Kälte mehrere Male durchzuschütteln und einige Zeit stehen zu lassen; der Eintritt der Reaction gibt sich alsbald durch Bildung des lichtempfindlichen Chlorsilbers zu erkennen. Von letzterem wird der in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff aufgesaugt und demselben schliesslich durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Unter 15 mm ging das Tetradecylacetylen wie vorher vollständig bei 155° über, und schmolz, in der Vorlage erstarrt, bei 13.5—14°, nach dem scharfen Auspressen wiederum definitiv bei 15°. Auch dieses Präparat wurde analysirt.

0.2757 g gaben 0.8740 g Kohlendioxyd und 0.3368 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{30}$
C	86.45	86.49 pCt.
H	13.57	13.51 »

Die Umwandlung des selbst in den kleinsten Spuren die Silberverbindung gebenden monosubstituirten Acetylens in das disubstituirte, welches mit alkoholischer Silberlösung nicht mehr reagirt, geschah durch Erhitzen mit alkoholischem Kali während etwa 10 Stunden auf 160—180°. Der wieder abgeschiedene Kohlenwasserstoff gab mit weingeistiger Silbernitratlösung nur noch eine schwache Opalescenz und schmolz bei 16—17°; durch scharfes Auspressen liess sich der Schmelzpunkt auf 20°, also denjenigen des Hexadecylidens (Methyltridecylacetylens), steigern und ebenso stellte sich der Siedepunkt nunmehr unter 15 mm auf 160° ein; mit Silberlösung gab das Präparat jetzt nicht mehr die geringste Reaction. Die Isomerisirung des Tetradecylacetylens zu Methyltridecylacetylen lässt sich, wenn man nicht zu viel alkoholisches Kali anwendet, recht glatt durchführen.

II. Octadecyliden oder Methylpentadecylacetylen, $C_{15}H_{31}.C:C.CH_3$, und Hexadecylacetylen, $C_{16}H_{33}.C:CH$.

An einem Präparat des früher (l. c.) dargestellten und beschriebenen Octadecylidens vom Schmelzpunkt 30° und dem Siedepunkt 184° unter 15 mm wurde durch nochmaliges achtstündiges Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali auf 150° und sodann auf 200° constatirt, dass auf diese Weise keinerlei weitere Veränderung der Substanz mehr erfolgte. Der Kohlenwasserstoff, welcher hiernach als das Endproduct der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Octadecylenbromid anzusehen ist, gab zudem weder vor, noch nach der erwähnten Behandlung unter verschiedenen Bedingungen auch nur die allergeringste Reaction mit weingeistigem Silbernitrat. Unter Berücksichtigung des für die übrigen Homologen Beobachteten erscheint es danach wohl gerechtfertigt, dieses Octadecyliden als Methylpentadecylacetylen, $C_{15}H_{31}.C:C.CH_3$, aufzufassen.

Der isomere Kohlenwasserstoff, welcher die Eigenschaften eines wahren oder monosubstituirten Acetylens besitzt, lässt sich indessen auch hier ohne besondere Schwierigkeit aus demselben Ausgangsmaterial, dem Octadecylenbromid, $C_{18}H_{36}Br_2$, gewinnen. Hierzu wurde dieses mit geschmolzenem Kalihydrat unter vermindertem Druck erhitzt, sodann abdestillirt und dies ganze Verfahren nochmals wiederholt. Das alsbald krystallinisch erstarrende Präparat wurde zwischen Fliesspapier ausgepresst, wodurch sein Schmelzpunkt sich auf 26° einstellte; unter 15 mm lag sein Siedepunkt bei 180° (während das isomere Octadecyliden, in genauer Uebereinstimmung mit der älteren Angabe, im gleichen Siedekolben und unter den nämlichen Umständen bei 184°

kochte). Das specifische Gewicht des neuen Kohlenwasserstoffs, des Hexadecylacetylens, $C_{16}H_{33}.C:CH$, wurde für den flüssigen Zustand bestimmt: $D_{26} = 0.7983$; $D_{30} = 0.7955$.

0.3034 g gaben 0.9596 g Kohlendioxyd und 0.3746 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{34}$
C	86.26	86.40 pCt.
H	13.72	13.60 »

Durch weingeistiges Silbernitrat werden selbst die kleinsten Mengen des Hexadecylacetylens in Form einer unlöslichen, mikrokrystallinischen Silberverbindung niedergeschlagen. Ohne dass gerade mit quantitativer Sorgfalt gearbeitet worden wäre, lieferten nur 0.3 g Hexadecylacetylen 0.60 g Silbersalz, während der Theorie nach nicht mehr als 0.63 g entstehen können, wodurch übrigens zugleich, wie auch schon oben beim Tetradecylacetylen, der Beweis erbracht ist, dass mit trocknem Kalihydrat unter obigen Bedingungen nur wahre Acetylene aus den höheren Alkylenbromiden erhalten werden, völlig frei von ihren bisubstituirten Isomeren.

0.5793 g der Silberverbindung gaben 0.3153 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{33}Ag_2NO_3$
Ag	40.97	40.99 pCt.

III. Tetradecyliden oder Methylundecylacetylen, $C_{11}H_{23}.C:C.CH_3$, und Dodecylacetylen, $C_{12}H_{25}.C:CH$.

Die Unfähigkeit, mit Silbernitrat unlösliche Niederschläge zu geben, sowie seine Darstellung mit Hülfe von alkoholischem Kali bei hoher Temperatur führen auch für das früher (l. c.) beschriebene Tetradecyliden vom Schmelzpunkt 6.5° und dem Siedepunkt 134° unter 15 mm zu dem Schlusse, dass dasselbe ein bisubstituirtes Acetylen, also Methylundecylacetylen, $C_{11}H_{23}.C:C.CH_3$, ist.

Bestätigt wird diese Ansicht hier wiederum dadurch, dass ein Isomeres von abweichenden Eigenschaften, das Dodecylacetylen, $C_{12}H_{25}.C:CH$, sich aus Tetradecylenbromid, $C_{14}H_{28}Br_2$, durch Erhitzen mit geschmolzenem Kalihydrat gewinnen lässt. Tetradecylenbromid, welches durch Anlagerung von Brom an Tetradecylen erhalten war und unter 15 mm fast vollständig von 203 bis 204° überging, wurde in der oben beschriebenen Weise wiederholt mit geschmolzenem Kalihydrat destillirt und lieferte so Dodecylacetylen als farblose, unter 15 mm bei 128° siedende Flüssigkeit. Mit weingeistigem Silbernitrat gab es sofort den für die monosubstituirten Acetylene charakteristischen Niederschlag in Form eines weissen, mikrokrystallinischen Pulvers, das für die Analyse mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wurde.

0.5401 g Dodecylacetylensilbernitrat gaben 0.7099 g Kohlendioxyd und 0.2609 g Wasser.

0.2625 g gaben 0.1621 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{25}Ag_2NO_3$
C	35.84	35.67 pCt.
H	5.36	5.31 »
Ag	46.46	45.86 »

IV. Dodecyliden oder Methylnonylacetylen, $C_9H_{19}.C:C.CH_3$, und Decylacetylen, $C_{10}H_{21}.C:CH$.

Zur Vervollständigung der früheren Beobachtungen über die höheren Acetylenhomologen wurde schliesslich auch das von früher her noch in reichlicher Menge vorhandene Dodecyliden untersucht. Dieser bei — 9° schmelzende und unter 15 mm bei 105° siedende Kohlenwasserstoff gab in alkoholischer Lösung mit weingeistigem Silbernitrat keinerlei Fällung oder auch nur Trübung — nach Vorstehendem Beweis genug, dass damals das Methylnonylacetylen, $C_9H_{19}.C:C.CH_3$, beschrieben worden ist.

Zudem lässt sich dieser Körper durch eintägiges Erhitzen mit metallischem Natrium auf 180—220° in das isomere Decylacetylen, $C_{10}H_{21}.C:CH$, umwandeln. Das zunächst gebildete Natriumsalz wurde mit trockenem Aether gewaschen, durch Alkohol zerlegt und der Kohlenwasserstoff auf Wasserzusatz abgeschieden. Er bildet eine unter 15 mm bei 95—97° siedende Flüssigkeit. Mit weingeistigem Silbernitrat giebt er sofort einen weissen, flockigen Niederschlag. Wie ihre höheren Homologen, bildet die Silberverbindung ein blendendweisses, nach dem Trocknen im Exsiccator an der Luft und am Licht recht beständiges Krystallpulver. Während die höheren Silberverbindungen, auf dem Platinblech über die Flamme gebracht, schmolzen und dann unter lebhaftem Aufflammen verbrannten, zeigt das Decylacetylensilbernitrat bereits schwache Verpuffung. Auch bei Zersetzung der Silbersalze im Einschmelzrohr mit concentrirter Salpetersäure, zum Zweck der Silberbestimmung, wirkte die Säure am heftigsten auf die Decylacetylenverbindung unter starker Lichterscheinung und Wärmeentwicklung ein.

0.3490 g der Silberverbindung gaben 0.2248 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{21}Ag_2NO_3$
Ag	48.49	48.75 pCt.

Es mag noch erwähnt werden, dass auch mit wässrigen ammoniakalischen Lösungen von Silbernitrat, oder von Chlorsilber, oder von Kupferchlorür die höheren monosubstituirten oder wahren Acetylene, beim kräftigen Durchschütteln nicht zu geringer Mengen mit diesen Reagentien, feste unlösliche Verbindungen zu geben vermögen. Mit Tetradecylacetylen gaben ammoniakalische Silbernitrat- resp. Chlorsilberlösung weisse Niederschläge, die 46.2 resp. 44.3 pCt. Silber ent-

hielten, während die durch ammoniakalisches Kupferchlorür gebildete Verbindung ein zeisiggelbes krystallinisches Pulver war, das nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak ca. 21 pCt. Kupfer enthielt. Somit ist es nicht ganz leicht, auf diesen Wegen zu reinen Präparaten zu gelangen; nachdem jedoch das weingeistige Silbernitrat sich auch in den vorliegenden Fällen als ein vorzügliches Reagenz erwiesen hat, erscheint es für die meisten Zwecke einstweilen unnöthig, noch nach weiteren Fällungsmitteln für die Acetylene zu suchen.

Wie die physikalischen Constanten namentlich der isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{34}$ und $C_{16}H_{30}$ zeigen, besitzen die disubstituirten Acetylene im Vergleich mit ihren Isomeren den höheren Schmelz- und Siedepunkt, sowie als Flüssigkeiten ein grösseres specifisches Gewicht (sowohl bei den respectiven Schmelzpunkten, wie auch bei den nämlichen Temperaturen).

Kohlenwasserstoffe	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 15 mm	Specif. Gewicht
Octadecyliden $C_{15}H_{31}.C:C.CH_3$.	30°	184°	$D_{30} = 0.8016$
Hexadecylacetylen $C_{16}H_{33}.C:CH$.	26°	180°	$D_{30} = 0.7955$
Hexadecyliden $C_{13}H_{27}.C:C.CH_3$.	20°	160°	$D_{20} = 0.8039$
Tetradecylacetylen $C_{14}H_{29}.C:CH$.	15°	155°	$D_{20} = 0.7965$

Obwohl die Differenzen dieser Zahlen nicht gross sind, konnten dieselben bei den leicht zu reinigenden Präparaten doch mit voller Sicherheit festgestellt werden; man sieht daher auch ganz deutlich, dass die Unterschiede für die Isomeren $C_{16}H_{30}$ grösser sind, als für die Isomeren $C_{18}H_{34}$. Differenzen in genau derselben Richtung wurden übrigens schon für die isomeren Acetylene im Anfang der homologen Reihe beobachtet.

Die reactionsfähigeren wahren Acetylene haben mithin den tieferen Schmelz- und Siedepunkt, sowie das kleinere specifische Gewicht, d. h. sie bieten sich auf den ersten Blick als Atomcomplexe mit lebhafteren Schwingungen dar; die isomeren, chemisch indifferenteren disubstituirten Acetylene weisen dagegen beträchtlich höhere Zahlen auf und besitzen demnach einen auffallend geringeren Energieinhalt. Das Beispiel zeigt, wie die Abnahme des letzteren von einer solchen der Reactionsfähigkeit begleitet wird, und wie man derartige Relationen, unabhängig von der Structurformel, durch Messung verfolgen kann.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

326. R. D. Phookan und F. Krafft: Ueber einige Derivate der Sebacinsäure.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Im Hinblick auf die zahlreichen hochmolecularen Fettkörper, wie dieselben namentlich durch die Arbeiten des Einen von uns leicht zugängliche Präparate geworden sind, ist es wohl gestattet, die Frage nach der räumlichen Gestaltung solcher Atomgruppirungen aufzuwerfen. Sind die Kohlenstoffatome beispielsweise der Stearinsäure, $C_{17}H_{35}.CO_2H$, oder des Stearons, $C_{17}H_{35}.CO.C_{17}H_{35}$, wirklich im Raume geradlinig aneinander gereiht, wie das bekanntlich bedeutende Theoretiker für analoge Fälle in bestimmtester Weise, obwohl ohne strenge Beweisführung, angenommen haben? Oder wird man sich auch für diese und ähnliche Verbindungen zu Gunsten ring- oder spiralförmiger Gebilde mit offenen Ketten entscheiden müssen und so einen formalen, dem heutigen Stande unserer Kenntnisse kaum entsprechenden Unterschied zwischen den aliphatischen und aromatischen Verbindungen beseitigen?

Ist das letztere, in Uebereinstimmung mit neueren Hypothesen über die Natur des Kohlenstoffatoms der Fall, dann wird man unter günstigen Bedingungen auch für hochmoleculare offene Kohlenstoffketten verhältnissmässig leicht eine Ringschliessung beobachten können. In diesem Sinne haben wir die Sebacinsäure: $CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$ zum Gegenstand des Studiums gemacht, und der erste Versuch, den wir hier ausführten, scheint zu Gunsten der letzteren Ansicht zu sprechen. Wir theilen denselben hier mit, obwohl es noch weiterer Prüfung bedarf, um ihn zu einem einwurfsfreien zu gestalten.

Durch Vacuumdestillation vollkommen gereinigte Sebacinsäure wurde in Pulverform mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid zusammengebracht; die Einwirkung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich die Mischung verflüssigt.

Durch langsames Einfliessenlassen des öligen Productes in gut gekühltes wässriges Ammoniak erhält man das in Wasser unlösliche Sebacinamid, $CONH_2.(CH_2)_8.CONH_2$. Da dieses auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich ist, empfiehlt sich seine Krystallisation aus Isobutylalkohol, wodurch man es in kleinen, bei 208° schmelzenden Krystallen erhält.

0.1610 g gaben 0.3547 g Kohlendioxyd und 0.14635 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2O_2$
C	60.08	59.96 pCt.
H	10.12	10.02 »

Durch Destillation des Sebacinamids (100 Th.) mit Phosphorpentachlorid (208 Th.) erhält man das Sebacinnitril: $CN.C_8H_{16}.CN$ in sehr befriedigender Ausbeute. Man erhitzt erst geraume Zeit im

Oelbade und destillirt nach Beendigung der Reaction das Nitril unter stark vermindertem Druck ab.

Das Sebacinnitril oder Oktamethylendicyanid bildet eine unter 15 mm bei 199—200° siedende schwach fluorescirende Flüssigkeit, die den eigenthümlichen penetranten Geruch der höheren Nitrile besitzt.

0.23496 g gaben 0.6273 g Kohlendioxyd und 0.21245 g Wasser.
0.1728 g gaben 25.7 ccm Stickstoff bei 15.5° und 743 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}N_2$
C	72.82	73.17 pCt.
H	10.04	9.76 »
N	16.97	17.07 »

Wie auch die Nitrile der höheren Fettsäuren, wird das Sebacinnitril durch nascirenden Wasserstoff in das entsprechende Amin, also Dekamethylendiamin, $CH_2NH_2.(CH_2)_8.CH_2NH_2$, übergeführt. Zur Reduction wurden je 100 g des Dicyanids in 2 Kilo absoluten Alkohols gelöst und 350 g metallisches Natrium eingetragen. Die Reactionsproducte wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert; nachdem das beim Eindampfen zuerst abgeschiedene Chlornatrium zum grössten Theil entfernt war, wurde die Mutterlauge zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Das salzsaure Salz des Diamins scheidet sich aus concentrirter alkoholischer Lösung beim Zusatz von Aether vollständig aus. Das freie Diamin, durch Erwärmen mit concentrirter Kalilauge abgeschieden, schmilzt bei 61.5° und siedet unter 12 mm bei 140°. Aus der Luft zieht es äusserst rasch Kohlendioxyd und Feuchtigkeit an und vertreibt Ammoniak aus seinen Salzen.

0.2223 g gaben 0.5692 g Kohlendioxyd und 0.2816 g Wasser.
0.11815 g gaben 16.5 ccm Stickstoff bei 14.5° und 738 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}(NH_2)_2$
C	69.82	69.76 pCt.
H	14.07	13.95 »
N	16.12	16.28 »

Die Formel des Diamins findet ihre Bestätigung in einer Metallbestimmung des Platindoppelsalzes.

0.2578 g gaben 0.08579 g metallisches Platin.
0.2650 g » 0.08935 g » »

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{20}(NH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	33.28	33.34	33.47 pCt.

Erhitzt man das salzsaure Salz des Dekamethylendiamins längere Zeit auf höhere Temperatur, oder sublimirt man dasselbe unter nur mässig vermindertem Druck, dann zerfällt es in Salmiak und das

Chlorhydrat des Dekamethylenimins, $C_{10}H_{20}NH$. Erhitzen des salzsauren Salzes des Diamins im Salzsäurestrom bei gewöhnlichem Druck begünstigt die Reaction und vergrössert die Ausbeute, da aber die Erhitzungstemperatur schwer zu reguliren ist, so kann dabei leicht Verharzung eintreten.

Das Dekamethylenimin wird in freiem Zustande beim Digeriren seines Chlorhydrats mit concentrirter Kalilauge abgeschieden; es bildet eine schwach ammoniakalisch riechende, unter 16.5 mm bei 104—105° siedende Flüssigkeit.

0.15469 g gaben 0.437 g Kohlendioxyd und 0.18575 g Wasser.
0.23895 g gaben 17.0 ccm Stickstoff bei 11.5° und 763 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}.NH$
C	77.04	77.42 pCt.
H	13.34	13.55 »
N	8.49	9.03 »

Vorstehende Werthe sind etwas niedrig ausgefallen, da auch dieser Körper an der Luft äusserst veränderlich ist.

Bei einer zweiten Darstellung des Imins, welche wiederum von der Sebacinsäure aus zu ganz gleichen Ergebnissen führte, wurde diesem Umstande sorgfältig Rechnung getragen und nunmehr Werthe erhalten, die an der Zusammensetzung der Substanz keinen Zweifel lassen.

0.2177 g gaben 0.619 g Kohlendioxyd und 0.2731 g Wasser.
0.2365 g gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 24.5° und 753 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}.NH$
C	77.54	77.42 pCt.
H	13.93	13.55 »
N	8.80	9.03 »

Die Iminbase giebt ein Platindoppelsalz; 0.24025 g desselben hinterliessen beim Glühen 0.06585 g metallisches Platin = 27.41 pCt. Platin, während sich für die Formel $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$ = 27.03 pCt. Platin berechnen.

So interessant auch die Bildung einer Base $C_{10}H_{21}N$ aus dem Dekamethylendiaminchlorhydrat ist, erscheint doch die Constitution der Substanz, als eines Dekamethylenimins, $(CH_2)_{10}NH$, von vorneherein keineswegs sichergestellt. Kann man doch z. B. annehmen, es spalte sich $NH_3.HCl$ vom einen Ende der Kette ab, indem das an die Gruppe $NH_2.HCl$ tretende Wasserstoffatom vom benachbarten Kohlenstoffatome geliefert werde; es würde dann ein ungesättigtes Amin $NH_2.(CH_2)_8.CH:CH_2$ entstehen müssen.

Hiergegen nun spricht die Beobachtung, dass man aus dem Dekamethylenimin unschwer eine Nitrosoverbindung, $(CH_2)_{10}N.NO$, darstellen kann, was bei einem primären Amin nicht der Fall sein

würde. Zu diesem Zwecke wurden 1.8 Th. des Imins mit 1 Th. Wasser versetzt, unter Eiskühlung 3 Th. 30procentige Schwefelsäure zugefügt und schliesslich in einer Kältemischung 2 Th. Natriumnitrit langsam zugegeben. Nach einigem Stehenlassen scheidet sich eine orangerothe Oelschicht ab, die auf der Salzmasse aufschwimmt. Man nimmt mit Aether auf, wäscht mit Wasser und rectificirt die Nitrosoverbindung im stark luftverdünnten Raume; unter 15 mm destillirt dieselbe bei ca. 160° als gelbe Flüssigkeit; zur vollständigen Reinigung reichte die vorhandene Substanz jedoch nicht aus. Sie zeigt sehr schön die Liebermann'sche Reaction.

Stickstoffbestimmung: Ca. 14.2 pCt. Stickstoff gefunden; 15.2 pCt. Stickstoff berechnet.

Weitere Versuche müssen zeigen, ob die Bildung des Körpers, den wir vorläufig als Dekamethylenimin bezeichnen wollen, wirklich durch eine Verbindung der beiden endständigen Kohlenstoffatome vermittelst der Imidogruppe erfolgt, oder ob die Imidogruppe z. B. in das fünfte Kohlenstoffatom eingreift. Letzteres ist allerdings nicht sehr wahrscheinlich, doch möchten wir lieber dieses der anfänglich in Aussicht gestellten Schlussfolgerung noch entgegenstehende Bedenken selbst betonen, als jetzt schon bestimmte Schlüsse ziehen. Eine Ringschliessung wäre ja auch im letzteren Falle erfolgt, dieselbe würde sich jedoch der Bildung von Piperidin einfach an die Seite stellen.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

327. F. Krafft und A. Roos: Ueber Sulfonsäureester.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Versuche über die *Thionaphtole*, $C_{10}H_7 . SH$, welche von dem Einen von uns und R. Schönherr[1]) vor nicht langer Zeit ausgeführt worden sind, gaben Gelegenheit zur Darstellung grösserer Mengen der Naphtalinsulfochloride, $C_{10}H_7 . SO_2Cl$, sowie zu der Beobachtung, dass diese Substanzen sich im stark luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren lassen und völlig constant sieden (s. u.). Dieser Umstand führte zu Untersuchungen, von deren Ergebnissen wir nachstehend bereits Einiges mittheilen möchten.

Den Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu deren so zahlreichen Derivaten bewerkstelligt die heutige Synthese vorzugsweise

[1]) Diese Berichte XXII, 821.

vermittelst der Nitrokörper und der Sulfonsäuren. Während aber die Nitroverbindungen meist gut krystallisiren und sich entweder selbst im luftverdünnten Raume verflüchtigen oder doch in die destillirbaren Amidoderivate überführen lassen, — ist man bekanntlich für die Bearbeitung der Sulfosäuren bisher fast durchweg auf die Benutzung von Salzen beschränkt, da die freien Säuren grösstentheils schwierig krystallisiren, zudem sich auch im Vacuum nicht unzersetzt verflüchtigen. Im Gegensatz zu den theoretisch und praktisch so wichtigen Alkylestern der Carbonsäuren wurden namentlich die Alkylester der Sulfonsäuren bisher nur in einigen wenigen Fällen erhalten; zudem gelten sie als schwierig darstellbare (nur mit Hülfe von Natriumalkoholaten u. s. w.) und daher nicht in grösserem Maassstabe zugängliche Präparate, ferner für äusserst leicht zersetzlich und dem entsprechend auch für nicht destillirbar.

Die vorerwähnte Beschäftigung mit den Naphtalinsulfosäuren lenkte unsere Aufmerksamkeit auf diese Lücke und erweckte den Wunsch, dieselbe wenn irgend möglich auszufüllen. Es ist uns dies nun soweit gelungen, dass die weitere Bearbeitung dieses Versuchsfeldes völlig gesichert erscheint.

Benzolsulfonsäureester.

Von Sulfonsäureestern kennt man fast nur solche der Benzol- und der *p*-Toluolsulfonsäure und auch diese nur sehr unvollkommen. Den Ester einer aromatischen Sulfonsäure erhielt zuerst Jaworsky[1]), indem er durch Auflösen von Paratoluolsulfochlorid in absolutem Weingeist und Verdunstenlassen dieser Lösung den Paratoluolsulfonsäureester, $p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . SO_3 . C_2H_5$, Schmp. 32—33°, darstellte. Seine Beobachtung wurde von Otto[2]) bestätigt, welcher denselben, von ihm aus dem Sulfobromid erhaltenen Ester analysirte. Dagegen wurde merkwürdigerweise der so bequeme Weg zur Gewinnung von Sulfonsäureestern, den Jaworsky eingeschlagen hatte, fernerhin nicht mehr betreten; vielmehr beginnt eine spätere Notiz von Schiller und Otto[3]) über den Benzolsulfonsäureäthylester, dessen Darstellung Gericke[4]) nicht hatte gelingen wollen, mit folgenden Worten: »Während bekanntlich das Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure sich leicht durch Einwirkung von Weingeist ätherificiren lässt, zeigt das Benzolsulfonchlorid eine bewundernswerthe Beständigkeit gegen Weingeist und wird dadurch nicht in den Aether der Benzolsulfonsäure übergeführt.« Diese Angabe der genannten Autoren ist eine

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1865, 221; u. a. a. O.
[2]) Zeitschrift f. Chemie 1866, 657; Ann. Chem. Pharm. **142**, 100.
[3]) Diese Berichte (1876) IX, 1638.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **100**, 207.

irrthümliche, denn wie wir gefunden haben, entsteht der Benzolsulfonsäureäthylester auf dem fraglichen Wege ohne jede Schwierigkeit und in vortrefflicher Ausbeute (s. u.). Von Schiller und Otto hat dagegen der Ester nur durch Einwirkung einer Lösung von Natriumalkoholat auf Benzolsulfochlorid erhalten werden können, und das so gewonnene Präparat war keineswegs rein, denn es wird als »ein gelblich gefärbtes, schwach weinartig riechendes Oel« beschrieben [1]), während es völlig farblos und auch nahezu geruchlos ist (s. u.). Analysirt und in Beziehung auf sein specifisches Gewicht etc. genauer untersucht, wurde der Körper (zugleich mit dem Methyl- und Propylester der Benzolsulfosäure) jedoch erst von Hübner [2]), der auf seine Bereitung die grösste Sorgfalt verwandte und ihn vermittelst pulverförmigen, alkoholfreien Natriumalkoholats, mit wasserfreiem Aether übergossen, aus Benzolsulfochlorid gleichfalls nur als »gelblich gefärbtes, unangenehm riechendes und nicht unverändert destillirbares Oel« erhielt. Aus alledem ersieht man, wie die Ansicht aufkommen musste, dass die Sulfonsäureester nur schwer zugängliche und mit unerquicklichen Eigenschaften behaftete Verbindungen seien, und man versteht, warum deren Kenntniss eine recht dürftige ist. Zunächst theilen wir zur Ergänzung derselben das Nachfolgende mit.

Man erhält die Benzolsulfonsäureester zweckmässig und ohne jegliche Mühe durch Auflösen von Benzolsulfochlorid im mehrfachen Gewichte des betreffenden Alkohols in der Kälte und einfaches Stehenlassen der Mischung in einem kühlen Raume, bis der Geruch nach Sulfochlorid ganz verschwunden ist. Erwärmung ist hierbei möglichst zu vermeiden. Das verwendete Benzolsulfochlorid erstarrte schon in einem kühlen Zimmer zu grossen, compacten, nach unserer Beobachtung erst bei $+14.5^0$ schmelzenden Krystallen und siedete unter einem Druck von ca. 10 mm völlig constant bei 120^0.

Die Mischung von 1 Theil Benzolsulfochlorid und 3 Theilen Methylalkohol hat nach 4—5tägigem Stehen den widrigen und penetranten Geruch des Sulfochlorids verloren und in der Lösung befindet sich dann Benzolsulfosäuremethylester, $C_6H_5.SO_3.CH_3$. Giesst man nunmehr in Eiswasser, so scheidet sich der Ester als schwerlösliches, farbloses, untersinkendes Oel aus, das man in Aether aufnimmt, im stark luftverdünnten Raume unter Einstellen in Wasser von Zimmertemperatur zur Trockne bringt und durch ein- bis zweimalige Rectification unter sehr vermindertem Druck vollständig reinigt. Man erhält so ein wasserhelles, farb- und nahezu geruchloses Oel, das unter 15 mm scharf und ohne die geringste Zersetzung bei 150^0 siedet. Das specifische Gewicht des Benzolsulfosäuremethylesters, bezogen

---

[1]) l. c. — Vgl. diese Berichte XIX (1886), 1225.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 223, 236.

auf Wasser von 4°, ist $D_0 = 1.2889$; $D_{17} = 1.2730$, während Hübner (l. c.) $D_{17} = 1.272$ angiebt. Eine Verbrennung bestätigte die Reinheit unseres durch Destillation von keinen anderen Beimengungen als Wasser und Aetherspuren befreiten Präparates.

0.1955 g gaben 0.3500 g Kohlendioxyd und 0.084 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.SO_3.CH_3$
C	48.82	48.83 pCt.
H	4.77	4.65 »

Den Benzolsulfonsäureäthylester, $C_6H_5.SO_3.C_2H_5$, kann man, entgegen den vorliegenden Angaben (s. o.), gleichfalls völlig mühelos gewinnen, wenn man 1 Th. Benzolsulfochlorid mit 3 Theilen Aethylalkohol mischt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Der durchdringende Geruch des Sulfochlorids nimmt schon nach kurzem Stehen sehr merklich ab, ist jedoch erst nach 6—8 Tagen ganz verschwunden. Die Isolirung des Aethylesters geschieht ebenso wie diejenige der Methylverbindung; die Flüssigkeit geht, nach Beseitigung der anhaftenden Feuchtigkeit im stark luftverdünnten Raume (wobei man nur zuletzt mässig erwärmen darf), vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb eines Grades über, unter 15 mm zwischen 155 bis 156°. Bei einer probeweisen Darstellung wurden, ungeachtet kleiner Verluste, aus 15 g Benzolsulfochlorid 12.5 g constant siedenden Aethylesters erhalten und bei einem zweiten Versuche aus 80 g Sulfochlorid ebenso 66 g reinen Products, also beide Male übereinstimmend die sehr befriedigende Ausbeute von ca. 77 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Der unter 15 mm bei 156° überdestillirte Benzolsulfosäureäthylester bildet eine farb- und nahezu geruchlose Flüssigkeit, die sich in Wasser nur sehr wenig löst, dagegen mit Benzol, Alkohol und Aether mischbar ist. Das spec. Gew. des Esters war $D_0 = 1.2346$; $D_{17} = 1.2192$ (entsprechend fand Hübner, l. c., für seinen »gelblich gefärbten, unangenehm riechenden und nicht unverändert destillirbaren« Ester $D_{17} = 1.22$). Der destillirte Benzolsulfosäureäthylester wurde analysirt.

0.1995 g gaben 0.375 g Kohlendioxyd und 0.1054 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.SO_3.C_2H_5$
C	51.26	51.61 pCt.
H	5.82	5.38 »

Wie seine niederen Homologen lässt sich auch der Benzolsulfosäurepropylester, $C_6H_5.SO_3.C_3H_7$, durch Mischen von 1 Th. Benzolsulfochlorid mit 3 Th. Propylalkohol und längeres Stehenlassen der Lösung in reicher Ausbeute gewinnen. Mit der wachsenden Moleculargrösse des Alkohols steigt jedoch auch die für die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur erforderliche Zeit, da mit dem Propylalkohol der Geruch des Sulfochlorids erst nach 12—14 Tagen verschwindet.

Der Benzolsulfosäurepropylester ist nach dem Eingiessen der Mischung in Eiswasser und passender weiterer Behandlung sofort rein und geht unter 15 mm bei 162—163° über. Er bildet ein in Wasser kaum lösliches, farb- und nahezu geruchloses Oel. Sein spec. Gew. ergab sich zu $D_0 = 1.1967$; $D_{17} = 1.1804$ (Hübner, l. c., fand $D_{17} = 1.1785$).

0.2200 g gaben 0.4360 g Kohlendioxyd und 0.1265 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.SO_3.C_3H_7$
C	54.05	54.00 pCt.
H	6.39	6.00 »

Ueber die jedenfalls tief liegenden Schmelzpunkte der vorstehenden Benzolsulfonsäureester soll später genaueres angegeben werden; bemerkt sei nur, dass auch die bei Sommertemperatur festen, unten beschriebenen Ester auch in völlig reinem Zustande sehr starke Ueberschmelzung zeigen und daher selbst bei 0° mitunter stundenlang flüssig bleiben.

Paratoluolsulfonsäureester.

Zum Vergleich mit den vorigen und anderen Sulfonsäureestern haben wir auch den Paratoluolsulfonsäureäthylester Jaworsky's (s. o.) nochmals dargestellt, und zwar aus demselben Ausgangsmaterial wie der Genannte, dem Paratoluolsulfochlorid $CH_3.C_6H_4.SO_2Cl$, Schmp. 69°. Dieses Chlorid siedet, wie wir fanden, unter 15 mm constant bei 145—146° und lässt sich nach seiner Bereitung aus dem rohen toluolsulfosauren Kali mit Phosphorpentachlorid durch wiederholtes Rectificiren und schliesslich scharfes Auspressen von dem zugleich entstandenen ölförmigen *o*-Toluolsulfochlorid leicht befreien. Seine kalt bereitete Lösung im dreifachen Gewichte Aethylalkohol wurde nach einwöchentlichem Stehen in Eiswasser gegossen und der sich ausscheidende, nicht mehr den scharfen Geruch des Sulfochlorids besitzende Ester zweimal im stark luftverdünnten Raum destillirt. Unter 15 mm siedet er bei 173° und erstarrt in der Vorlage zu grossen Krystallen, die ohne weiteres den angegebenen Schmelzpunkt 32—33° haben. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Esters wurde bestimmt und ergab sich zu $D_{32} = 1.1736$; $D_{50} = 1.1578$.

0.2095 g gaben 0.31075 g Kohlendioxyd und 0.1155 g Wasser.

	Gefunden	Ber. f. $CH_3.C_6H_4.SO_3.C_2H_5$
C	53.87	53.73 pCt.
H	6.24	6.46 »

Parachlorbenzolsulfonsäureester.

In Uebereineinstimmung mit dem Vorstehenden wurden der Methyl- und Aethylester der Parachlorbenzolsulfosäure aus Parachlor-

benzolsulfochlorid, $C_6H_4Cl.SO_2Cl$, Schmp. 53°, dargestellt. Das Sulfochlorid siedet unter 15 mm völlig constant bei 141°, und man kann deshalb die Destillation äusserst bequem zu seiner Reinigung benutzen.

Im dreifachen Gewichte Methylalkohol löst sich das Sulfochlorid ziemlich leicht auf. Giesst man die Lösung nach dreitägigem Stehenlassen in einem recht kühlen Raume in Eiswasser, dann scheidet sich der gebildete Methylester völlig farblos und flockig krystallinisch aus. Abfiltrirt, ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet, schmilzt der rohe Ester bei 49—50°. Unter einem Druck von 15 mm siedet der Parachlorbenzolsulfonsäuremethylester, $C_6H_4Cl.SO_3.CH_3$, ohne einen Rückstand zu lassen, bei 165—166°; sein Schmelzpunkt liegt dann definitiv bei 50.5°. Er besitzt eine sehr grosse Krystallisationstendenz, wie das übrigens nach unseren Beobachtungen für alle festen Sulfonsäureester der Fall ist: aus der geschmolzenen und wiedererstarrten Masse lassen sich wohlausgebildete Krystalle leicht auslösen.

0.2395 g gaben 0.35725 g Kohlendioxyd und 0.08125 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Cl.SO_3.CH_3$
C	40.68	40.67 pCt.
H	3.76	3.39 »

Der Parachlorbenzolsulfonsäureäthylester, $C_6H_4Cl.SO_3.C_2H_5$, wurde dargestellt durch achttägiges Stehenlassen von Sulfochlorid mit dem vierfachen Gewicht Aethylalkohol bei möglichst niedriger Zimmertemperatur. Beim Eingiessen in Eiswasser erfolgt eine zunächst ölige, langsam festwerdende Ausscheidung.

Auf geeignete Weise isolirt und getrocknet, destillirt der Ester unter 15 mm bei 171—172°, erstarrt bei der Abkühlung und schmilzt wieder bei 25—26°. Geschmolzen kann er Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, ohne wieder zu erstarren; bei Berührung mit einer Spur fester Substanz wird er dann sofort fest.

0.2215 g gaben 0.3535 g Kohlendioxyd und 0.0985 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Cl.SO_3.C_2H_5$
C	43.53	43.54 pCt.
H	4.94	4.08 »

Parabrombenzolsulfonsäureester.

Die Ester der Parabrombenzolsulfonsäure werden gleichfalls durch directe Einwirkung von Alkoholen auf das Sulfochlorid erhalten; die Ausbeute ist auch hier nur dann eine befriedigende, wenn man eine genügende Zeit bei niedriger Temperatur hat stehen lassen. Das Parabrombenzolsulfochlorid, $C_6H_4Br.SO_2Cl$, siedet unter ca. 15 mm bei 153° und erstarrt in der Vorlage zu einer tafligen Krystallmasse, die den angegebenen Schmp. 75° zeigt.

Mit Methylalkohol erhält man unschwer den Parabrombenzolsulfonsäuremethylester, $C_6H_4Br.SO_3.CH_3$, der unter 15 mm vollkommen constant bei 176° siedet und schöne tafelförmige Krystalle, Schmp. 60°, bildet.

0.2450 g Substanz gaben 0.3025 g Kohlendioxyd und 0.0675 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Br.SO_3.CH_3$
C	33.67	33.49 pCt.
H	3.06	2.79 »

Auflösen des Sulfochlorids in Aethylalkohol und achttägiges Stehenlassen dieser Lösung führt zum Parabrombenzolsulfonsäureäthylester, $C_6H_4Br.SO_3.C_2H_5$, der unter 15 mm bei 181—182° ohne merkliche Veränderung destillirt und in der Vorlage zu grossen plattenförmigen Krystallen erstarrt, die bei 39.5° schmelzen. Durchweg besitzen mithin auch bei den Sulfonsäuren die Aethylester einen tieferen Schmelzpunkt als die Methylester.

0.3590 g Substanz gaben 0.47425 g Kohlendioxyd und 0.11825 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Br.SO_3.C_2H_5$
C	36.03	36.24 pCt.
H	3.66	3.39 »

Naphtalinsulfonsäureester.

Das β-Naphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_7.SO_2Cl$, lässt sich unter genügend vermindertem Druck völlig unverändert destilliren; unter 13 mm siedet es bei 201°. Der Schmelzpunkt des in der Vorlage erstarrten Körpers liegt bei 76—77° und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol nicht mehr verändert.

In 3—4 Theilen Methylalkohol löst sich das gepulverte Sulfochlorid bei gewöhnlicher Temperatur langsam auf, und wenn man nach mehrtägigem Stehen diese Lösung in Wasser giesst, erhält man eine Ausscheidung von β-Naphtalinsulfonsäuremethylester, $C_{10}H_7.SO_3.CH_3$. Derselbe schmilzt, nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator, bei 53—54° und siedet unter 15 mm ohne Zersetzung bei 224—225°.

0.19425 g gaben bei der Verbrennung 0.4235 g Kohlendioxyd und 0.08375 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für β-$C_{10}H_7.SO_3.CH_3$
C	59.45	59.46 pCt.
H	4.78	4.50 »

Der β-Naphtalinsulfonsäureäthylester, $C_{10}H_7.SO_3.C_2H_5$, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt in der Kälte und schmilzt dann wieder gegen 11—12°.

0.2005 g gaben 0.4505 g Kohlendioxyd und 0.10025 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7.SO_3.C_2H_5$
C	61.27	61.02 pCt.
H	5.55	5.08 »

Während für das α-Naphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_7.SO_2Cl$, nur angegeben wird, dasselbe siede nicht unzersetzt, fanden wir, dass dieser Körper bei der Destillation unter genügend verringertem Druck nur ganz unmerklich angegriffen wird und sich daher auf diesem Wege, besonders wenn man zuletzt noch eine Krystallisation aus Benzol ausführt, sehr wohl reinigen oder bearbeiten lässt. Unter 13 mm siedet α-Naphtalinsulfochlorid bei 194 — 195°, kann man unter noch tieferen Drucken destilliren, so ist das noch vorzuziehen.

Stellt man α-Naphtalinsulfochlorid mit dem mehrfachen Gewicht Methylalkohol zusammen, dann erfolgt bei Zimmertemperatur zunächst Lösung und hierauf in kühlen Räumen die Wiederausscheidung einer Krystallisation. Nur durch Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen gereinigt, schmelzen diese Krystalle bei ca. 75° und sieden unter 15 mm bei 214°; dem Resultat einer Verbrennung zufolge liegt α-Naphtalinsulfonsäuremethylester, $C_{10}H_7.SO_3.CH_3$, vor.

0.1250 g gaben 0.3315 g Kohlendioxyd und 0.06625 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7.SO_3CH_3$
C	59.48	59.46 pCt.
H	4.84	4.50 »

Die weitere Fortsetzung dieser Untersuchungen, die wir nach anderen Richtungen bereits seit einiger Zeit gefördert haben und die sich natürlich nicht bloss, wie die vorliegende Mittheilung, auf die Darstellung von Sulfonsäureestern nach der angegebenen oder anderen Methoden, sowie auf deren allgemeine Charakterisirung beschränken, vielmehr auch auf ein eingehenderes Studium dieser Ester zu erstrecken haben, behalten wir uns hiermit ausdrücklich vor.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

328. P. Eitner und F. Krafft: Ueber den Mechanismus der Tricyanidbildung aus Nitrilen und Säurechloriden bei Gegenwart von Chloraluminium.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Die Synthese der Tricyanide aus Nitrilen und Säurechloriden bei Gegenwart von Chloraluminium[1]) hat bisher noch in keinem Falle durch das Studium von Zwischenproducten aufgeklärt werden können. Wir möchten daher diese Lücke in den bezüglichen Versuchen durch die Mittheilung der nachfolgenden Beobachtungen ausfüllen. Dieselben beziehen sich auf eines der ältesten Tricyanide, das Kyaphenin oder Triphenyltricyanid, $C_3N_3(C_6H_5)_3$, das schon von zahlreichen Chemikern erhalten worden ist, ohne dass man bisher über eine bequeme und sichere Darstellungsmethode für diesen Körper verfügte.

In einer früheren Mittheilung[2]) wurde bereits hervorgehoben, dass sich Kyaphenin nicht ohne weiteres aus Benzoylchlorid, Benzonitril und Chloraluminium, entsprechend der Darstellung zahlreicher gemischter Tricyanide, aufbauen lasse: die Mischung der drei Körper erstarrte vielmehr nach dem Erwärmen grösstentheils zu einem gelbgrünen Krystallbrei, der beim Eintragen in Wasser nur äusserst wenig Kyaphenin, dagegen in erheblicher Menge das damals genauer untersuchte Dibenzamid, $(C_6H_5.CO)_2NH$, ergab. Zu dieser Beobachtung können wir nunmehr hinzufügen, dass der gelbe Körper nach dem Mischen mit Chlorammonium und nochmaligem mehrstündigen Erhitzen auf 100—140° Kyaphenin in reichlicher Ausbeute liefert: er erscheint hiernach als ein Zwischenproduct der Kyapheninsynthese, und in der That führte seine nähere Untersuchung zu Resultaten, welche die Aufklärung des Processes in sehr einfacher Weise gestatten.

Das Material zur Untersuchung wurde in folgender Weise erhalten: Der gelbgrüne Krystallbrei, wie derselbe durch achtstündiges Erwärmen einer Mischung von 2 Theilen Benzonitril, 1 Theil Benzoylchlorid und 1 Theil Chloraluminium entsteht, wurde in einem Mörser rasch mit wenig vollkommen wasserfreiem Chloroform zerrührt, in einen Scheidetrichter gebracht und hier mit ca. dem dreifachen Gewicht Chloroform durchgeschüttelt. Bei ruhigem Stehen sammelte sich nun auf der Oberfläche eine ziemliche Menge gelber, prachtvoll glänzender, prismatischer Krystalle, während ein grauer Schlamm von Thonerdeverbindungen zu Boden sank und das Chloroform über-

---

[1]) F. Krafft und A. v. Hansen, diese Berichte XXII 803; F. Krafft und G. Koenig, diese Berichte XXIII, 2382.

[2]) F. Krafft, diese Berichte XXIII. 2389.

schüssiges Benzonitril und Benzoylchlorid aufnahm. Durch Ablassen des Sediments und wiederholtes Durchschütteln mit frischem Chloroform konnten die Krystalle von den Verunreinigungen befreit werden. Sie wurden schliesslich auf einem Filter gesammelt, abgesaugt, kurze Zeit bei ca. 100° und sodann vollständig im luftverdünnten Raum getrocknet. Da die Substanz äussert hygroskopisch ist und sich schon durch die Feuchtigkeit der Luft alsbald zersetzt, sind alle diese Operationen unter den nöthigen, theilweise etwas umständlichen Vorsichtsmaassregeln auszuführen.

Das getrocknete Product stellt eine Masse feiner gelber Krystalle dar, die bei höherer Temperatur nicht scharf, sondern nur theilweise und unter Zersetzung schmelzen. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind sie nahezu unlöslich; aus Benzonitril kann man sie umkrystallisiren; durch Wasser und Alkohol werden sie sofort zersetzt.

Analysirt wurde ein in vorstehender Weise gereinigtes, aber nicht umkrystallisirtes, unter der Loupe vollkommen homogen erscheinendes Präparat.

0.2039 g gaben 0.3881 g Kohlendioxyd und 0.06675 g Wasser.

0.3374 g gaben 16.5 cc. Stickstoff bei 15° und 745 mm Druck.

0.17375 g gaben nach der Verbrennung durch Salpetersäure 0.2026 g Chlorsilber.

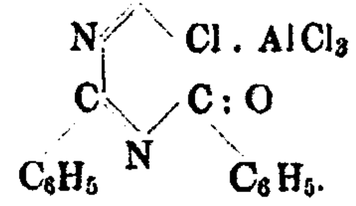
0.24875 g gaben nach der Verbrennung durch Salpetersäure 0.03152 g Thonerde.

	Gefunden:	Procente / Atomgewichte	Atom-verhältnisse:	Berechnet für $C_{21}H_{15}N_2OAlCl_4$
C	51.909 pCt.	4.336	21.12	52.49 pCt.
H	3.646 »	3.645	17.75	3.13 »
N	5.61 »	0.401	1.95	5.85 »
Cl	28.836 »	0.815	3.97	29.55 »
Al	6.722 »	0.248	1.21	5.65 »
O	3.277 »	0.205	1.00	3.33 »

Die empirisch gefundene Formel des Reactionsproductes aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Chloraluminium wäre somit $C_{21}H_{17}N_2OAlCl_4$. Erwägt man die Schwierigkeiten, die sich der Reinigung und Analyse eines so hygroskopischen und zersetzlichen Körpers entgegenstellen, so wird man einen derartigen Analysenbefund nicht ohne Misstrauen ansehen können. Die Bedenken werden jedoch beträchtlich verringert durch die weitere Ueberlegung, dass die erhaltene empirische Formel sehr nahezu übereinstimmt mit der eines Additionsproductes der genannten Ingredientien im Reactionsgemisch. Man hat die einfache Bildungsgleichung:

$$2\,C_6H_5\,.\,CN + C_6H_5\,.\,COCl + AlCl_3 = C_{21}H_{15}N_2OAlCl_4.$$

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, stimmen die gefundenen Procentzahlen mit den für die Formel: $C_{21}H_{15}N_2OAlCl_4$, berechneten in vollkommen befriedigender Weise überein. Hält man an dieser Molecularformel fest, so ist wohl zunächst kaum eine andere Constitutionsformel denkbar, als die nachstehende:

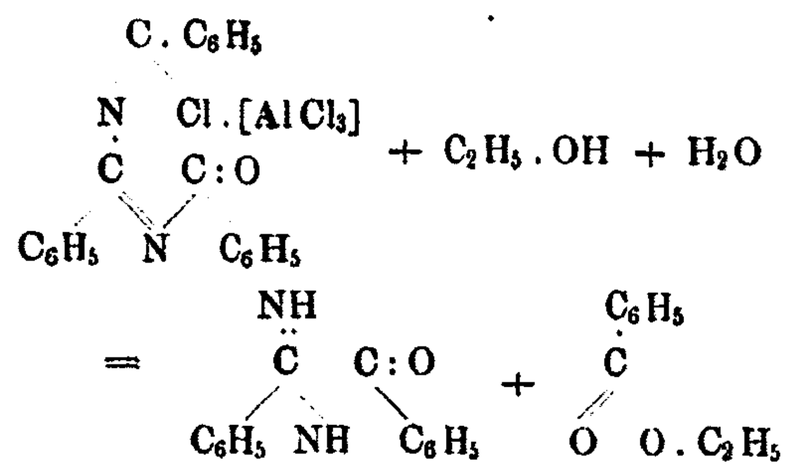


Dass aus einem solchen Producte bei der Zersetzung mit Wasser sich Dibenzamid $(C_6H_5\,.\,CO)_2NH$ bilden kann, sieht man auf den ersten Blick. Ebenso wird durch die im Folgenden beschriebene Spaltung des Körpers mittelst Weingeist, bei welcher Imidodibenzamid $(C_6H_5\,.\,CO)NH(C_6H_5\,.\,C:NH)$ und Benzoësäureäthylester entsteht, diese rationelle Auffassung ganz wesentlich gestützt.

Ein Gramm der gelben Krystalle wurde in eiskalten Alkohol eingetragen, worauf die Substanz sofort unter Entfärbung und schwacher Wärmeentwicklung zerging. Der nach Zusatz von Wasser und Ammoniak verbleibende Niederschlag wurde abfiltrirt und getrocknet, hierauf demselben die darin enthaltene organische Base durch Alkohol entzogen und aus dieser Lösung mit Wasser ausgefällt. Die Base wurde sodann abfiltrirt, in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei Spuren von Kyaphenin zurückblieben, und aus dem Filtrat durch Ammoniak niedergeschlagen. Nach dem Trocknen lag der Schmelzpunkt des so gereinigten Imidodibenzamids sofort scharf bei 104°.

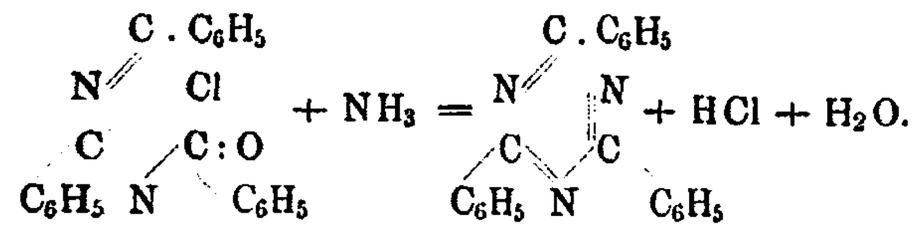
Die Operation wurde mit dem nämlichen Ergebniss wiederholt, indem jedesmal an Stelle des Ammoniaks verdünnte Natronlauge angewandt wurde. Uebereinstimmend resultirten aus je einem Gramm der gelben Krystalle 0.2 g Imidodibenzamid; glatte Spaltung vorausgesetzt, können sich 0.46 g bilden, wovon jedoch viel bei der Reinigung verloren gehen muss. Die Zusammensetzung der Base wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt und der Körper auch noch durch seine Ueberführbarkeit in Dibenzamid beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure identificirt. — Als zweites Spaltungsproduct erhält man Benzoësäureäthylester, der sich leicht als Oel mit den bekannten charakteristischen Eigenschaften isoliren lässt.

Die Spaltung bestätigt die obige Formel des Additionskörpers vollständig und lässt sich im Wesentlichen durch folgendes Schema wiedergeben, wobei $AlCl_3$ unberücksichtigt bleiben kann:



Nachdem die Zusammensetzung und rationelle Formel der gelben Krystalle mit Sicherheit festgestellt war, erwies es sich als ein leichtes, dieselben als Material zur Kyaphenindarstellung zu verwerthen. Ein erster Condensationsversuch mit zufriedenstellendem Ergebniss wurde durch Eintragen der gelben Krystalle in gesättigtes alkoholisches Ammoniak ausgeführt. Hierzu rührten wir 2 g des reinen Materials mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak unter Eiskühlung zusammen, wobei mässige Erwärmung auftrat und die gelbe Färbung des Pulvers verschwand; nach einigem Stehenlassen wurde Wasser zugesetzt, filtrirt, mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, gewaschen und getrocknet.

Das rückständige Kyaphenin wurde sodann in kochendem Alkohol gelöst, durch Wasser ausgefällt und nach dem Filtriren mit Aether gewaschen. So resultirten 0.3 g des reinen Tricyanids vom Schmelzpunkt 232—233°. Die Ausbeute bleibt im gegebenen Falle bedeutend hinter der theoretisch möglichen zurück, weil nicht nur das Ammoniak die gelben Krystalle unter Zuführung des dritten Stickstoffatoms zu Kyaphenin condensirt, sondern nebenher auch der Alkohol in der oben beschriebenen Weise spaltend wirkt. Wir wiederholten daher den Versuch, indem wir die gelbgrüne Krystallmasse, ohne sie mit Chloroform zu reinigen, nicht mit alkoholischem Ammoniak, sondern mit Chlorammonium condensirten, und erhielten dabei ein bezüglich der Ausbeute weit günstigeres Resultat. Für den Condensationsvorgang hat man das folgende, möglichst einfach geschriebene Schema:



Die Kyaphenindarstellung gestaltet sich hiernach zu einer äusserst einfachen Operation, die man zweckmässig in folgender Weise ausführt: Man mischt 15 Theile Benzonitril mit 8 Theilen Benzoylchlorid und 9 Theilen trockenen gepulverten Chlorammoniums; hierzu fügt

man unter guter Eiskühlung 8.5 Theile nicht zu fein zerriebenen Chloraluminiums. Durch zeitweises Herausnehmen der Mischung aus dem Eis und Umschütteln geht das Chloraluminium unter schwacher Erwärmung in Lösung. Die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit, in welcher das Chlorammonium suspendirt bleibt, wird dickflüssig und gelb. Nach 1—2 Stunden erhitzt man im Oelbad etwa 24 Stunden lang unter allmählicher Temperatursteigerung von 90° bis auf 140° und hält sodann noch einige Zeit bei 140—150°. Beim Beginn der Erwärmung ist eine reichliche Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten, die allmählich mehr und mehr nachlässt und gegen Ende fast ganz verschwindet. Beim Erkalten erhärtet die Masse; man zerschlägt sie, trägt sie in kleinen Stückchen in Eiswasser ein, filtrirt nach mehrstündigem Stehen, wäscht mit Salzsäure und Wasser, sowie mit Aether, welcher das unangegriffen gebliebene Benzonitril entfernt. Nachdem man hierauf noch mit Natronlauge, Wasser und kaltem Alkohol behandelt hat, erhält man Kyaphenin vom Schmelzpunkt 230° in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der theoretisch möglichen. Vergrössert wird diese Ausbeute noch durch den im Benzonitril, Aether und Alkohol gelöst gebliebenen Antheil des Kyaphenins, der sich nach dem Verjagen der Lösungsmittel (Benzonitril siedet bei sehr tiefem Druck schon unterhalb 100°) gleichfalls leicht isoliren lässt.

Einmal aus Benzol umkrystallisirt schmolz das Kyaphenin bei 233—233.5° und hatte genau die verlangte Zusammensetzung.

0.22505 g gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 22.4° und 753.7 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_3N_3(C_6H_5)_3$
N	13.54	13.63 pCt.

Es ergiebt sich nun zunächst die weitere Frage, in welcher Weise die in zahlreichen Fällen beobachtete Entstehung von gemischten Tricyaniden aus Nitrilen, Säurechloriden und Chloraluminium ohne die Gegenwart von Chlorammonium möglich ist, wenn man auch hier einen ähnlichen Reactionsverlauf annimmt, wie er sich beim Kyaphenin experimentell hat nachweisen lassen. Der Stickstoff wird dann unstreitig vom Nitril geliefert, das für das Zustandekommen der Reaction zunächst partiell verseift und in das Amid oder Ammoniaksalz der entsprechenden Säure übergeführt werden muss. Das hierzu nöthige Wasser ist stets in den käuflichen Materialien vorhanden. Da dasselbe bei der zum Tricyanid führenden Condensation immer wieder zurückgebildet wird, wie aus dem oben gegebenen Condensationsschema ersichtlich ist, so genügen schon sehr geringe Mengen von Wasser zur Darstellung von verhältnissmässig grossen Quantitäten der Tricyanide. Unbeschränkt kann jedoch dieser Vorgang nicht wohl sein, da sowohl das Säurechlorid, als auch das Aluminiumchlorid

allmählich immer mehr von dem Wasser binden und so für die Reaction wirkungslos machen wird.

Die im Vorstehenden ausgesprochene Hypothese wird gestützt durch die Beobachtung, dass mit sorgfältig gereinigten Materialien nur sehr wenig Tricyanid entsteht, solches sich dagegen reichlich bildet, wenn Wasserdampf in beschränkter Menge zu dem Reactionsgemisch hinzutreten kann. —

Es ist an dieser Stelle noch eine Thatsache zu erwähnen, die zuerst von einem von uns in Gemeinschaft mit G. König gelegentlich der Darstellung von Methyldiphenyltricyanid, $C_3N_3(CH_3)(C_6H_5)_2$, beobachtet worden ist. Das Reactionsgemisch, bei welchem eine grössere Menge von Acetylchlorid angewandt worden war, als gewöhnlich, zeigte sich nach dem Erstarren durchsetzt von grossen prismatischen, gelben Krystallen, welche durch Waschen mit Acetylchlorid möglichst vollständig von den anhaftenden Verunreinigungen befreit wurden. Nach dem Trocknen stellte der Körper eine tiefgelbe, hygroskopische Krystallmasse dar, die bei höherer Temperatur allmählich und unter Zersetzung schmolz. In Eiswasser eingetragen lieferte sie nicht, wie man nach Analogie der oben beschriebenen Reaction erwarten sollte, ein Diamid, sondern es entstand als ausschliessliches in Wasser unlösliches Product Methyldiphenyltricyanid, während Thonerde in Lösung ging.

Nachdem wir den Mechanismus der Tricyanidsynthese beim Kyaphenin erkannt hatten, konnten wir nicht mehr daran zweifeln, dass die eben beschriebenen gelben Krystalle kein Zwischenproduct der zum Methyldiphenyltricyanid führenden Reaction darstellen; man sieht vielmehr sofort, dass in denselben eine Doppelverbindung des fertig gebildeten Tricyanids mit Aluminiumchlorid vorliegt. Es hat sich das auch durch folgenden Versuch bestätigen lassen:

1 Theil frisch sublimirten Chloraluminiums wurde in ca. 15 Theilen reinen Acetylchlorids unter Eiskühlung gelöst und in diese Lösung 1 Theil fein gepulverten Methyldiphenyltricyanids eingetragen. Dasselbe löste sich sofort unter schwacher Erwärmung auf. Die klare, tief gelb gefärbte Lösung schied nach einiger Zeit beim Erkalten prächtige gelbe, etwas grünlich schimmernde Krystallnadeln der entstandenen Doppelverbindung aus. Dieselben wurden nach einigen Stunden auf ein Filter gebracht, rasch mit Acetylchlorid gewaschen, abgesaugt und im Vacuum über Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknet. Der trockne Körper riecht an der Luft nach Salzsäure, ist äusserst hygroskopisch und zersetzt sich mit Wasser in seine Componenten. Bei der Analyse zeigte sich, dass der Körper zu leicht zerfällt, um sichere Anhaltspunkte für seine Zusammensetzung zu liefern; trotzdem konnte festgestellt werden, dass er auf 1 Mol. Tricyanid 1 Mol. Aluminiumchlorid gebunden enthält.

Weit schwieriger, als mit dem gemischten Tricyanid, lässt sich eine analoge Verbindung mit dem bereits fertig gebildeten Kyaphenin erhalten; indessen wurden einige Erscheinungen beobachtet, welche die Annahme ihrer Existenz rechtfertigen. Für die Erklärung der Tricyanidbildung haben aber derartige Doppelverbindungen nur untergeordnetes Interesse.

Die Frage nach der Entstehung des Methyldiphenyltricyanids bleibt somit für den Augenblick, trotz aller Wahrscheinlichkeit ihrer Lösung im obigen Sinne, noch eine offene. Wir müssen dies betonen, nachdem neuerdings Pinner[1]) einen bestimmten Mechanismus für diesen Fall in Vorschlag gebracht hat, veranlasst durch die von ihm gegebene Richtigstellung seiner früheren Arbeiten über die sogenannten »Imidine« (aus Essigsäureanhydrid und Amidinen), speciell durch den Nachweis, dass sein »Dibenzimidin«, $C_{14}H_{13}N_3$, Schmp. 108—109°, nichts anderes ist, als Methyldiphenyltricyanid, $C_{16}H_{13}N_3$, Schmp. 110°, wie es Krafft und v. Hansen[2]) zuerst rein dargestellt und richtig charakterisirt haben.

Wir halten die von Pinner für die Bildung des Methyldiphenyltricyanids (von ihm »Diphenylmethylkyanidin« genannt) aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Chloraluminium vorgeschlagene Erklärung zwar keineswegs für unmöglich[3]), müssen aber hierzu bemerken, dass nach unseren bisherigen eingehenden Beobachtungen gerade das Benzoylbenzamidin oder Imidodibenzamid, $C_6H_5 . CO . NH . C(NH) . C_6H_5$, nicht als ein Zwischenproduct, sondern als ein Spaltungsproduct von solchen wesentlichen Zwischenproducten der fraglichen Tricyanidsynthese erscheint.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

[1]) Diese Berichte XXV, 1626.

[2]) Diese Berichte XXII, 803.

[3]) Vergl. F. Krafft und H. Karstens, diese Berichte XXV, 454.

329. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate der Anilido- und *o*-Toluidoessigsäure.

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

(Eingegangen am 22. Juni.)

LXXI.[1]) **Anilidoessigsäureäthylester**, $C_6H_5NH.CH_2.COOC_2H_5$.

Diese Verbindung wurde bereits von P. J. Meyer[2]) aus Anilin und Chloressigester dargestellt, indem er diese Substanzen auf freiem Feuer erhitzte. Da aber Meyer's Mittheilung keine Angaben über die Ausbeute und das Verhalten des Körpers in der Hitze enthält, so wiederholten wir die Reaction, indem wir 100 g Ester und 150 g Anilin eine Stunde lang im Wasserbade erhitzten. Der erhaltene Krystallkuchen wurde mit heissem Wasser gewaschen. Das zurückbleibende Oel erstarrte beim Erkalten zu schönen grossen Blättern, welche nach dem Abpressen und Trocknen bei 50—53° schmolzen. Ihre Menge betrug 130 g gegen 136 g berechneter Menge. Zur Verseifung ist der Ester in diesem Zustand rein genug. Will man ihn ganz rein (Schmp. 58°) haben, so genügt es, ihn aus concentrirter Ligroïnlösung auszukrystallisiren. Bei wiederholter Destillation wurde der Siedepunkt 273—274° bestimmt. Dabei trat eine geringe Zersetzung ein. Der Ester ist übrigens sehr flüchtig, so dass auch die niedriger siedenden Fractionen beträchtliche Mengen enthielten. Durch diesen Versuch ist nachgewiesen, dass die Reaction zwischen Anilin und Chloressigester *glatt* im Sinne der Gleichung:

$2C_6H_5NH_2 + ClCH_2COOC_2H_5 = NH_3Cl.C_6H_5 + C_6H_5NH.CH_2COOC_2H_5$

erfolgt, während bekanntlich[3]) die Umsetzung des Anilins mit der Chloressigsäure nach folgenden Richtungen vor sich geht:

I. $2C_6H_5NH_2 + ClCH_2COOH = C_6H_5NH.CH_2COOH + C_6H_5NH_3Cl$,

II. $C_6H_5NH.CH_2COOH + ClCH_2COOH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N(CH_2COOH)_2 + C_6H_5NH_3Cl$,

III. $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2CONHC_6H_5\\CH_2COOH\end{matrix}$,

IV. $C_6H_5NH.CH_2COOH + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_5NH.CH_2.CO.NHC_6H_5$,

V. $2C_6H_5NH.CH_2COOH = H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2CO\\CO.CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$.

Die Verseifung des Anilidoessigesters erfolgt leicht durch concentrirtes Alkali und führt zu der früher beschriebenen Anilidoessigsäure (*Phenylglycin*)[4]).

---

[1]) LXX. s. diese Berichte XXIII, 2058.
[2]) Diese Berichte VIII, 1156.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1985 und XXII, 1796.
[4]) Diese Berichte XXIII, 1987.

Letzteres reagirt bekanntlich beim langsamen Erhitzen vorwiegend nach Gleichung V (Ausbeute an Piperazin 70 pCt). Beim raschen Destilliren dagegen wird fast die ganze Menge im Sinne folgender Gleichung zerlegt:

VI. $C_6H_5NH.CH_2COOH = CO_2 + C_6H_5NH.CH_3$.

Die Ausbeute an dem so erhaltenen Methylanilin liess sich jedoch nicht quantitativ bestimmen, da dasselbe nach den qualitativen Reactionen noch beträchtliche Mengen primärer Base enthielt.

Acetanilidoessigsäure, $CH_3.CO.N(C_6H_5).CH_2.COOH$.

Die in der Gleichung V. skizzirte Reaction lässt sich, wie wir früher schon an mehreren Beispielen mitgetheilt haben, auch durch Erhitzen des Glycins mit Essigsäureanhydrid erzielen. Auch hier ist jedoch nicht gleichgiltig, wie lange und wie hoch erhitzt wird. Wir stellten zur Aufklärung des Verhältnisses des Processes V. zu dem folgenden:

VII. $C_6H_5NHCH_2.COOH + CH_3CO.OCOCH_3 = CH_3COOH + CH_3.CO.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$,

welcher sich immer nebenher abspielt, folgende zwei Versuche an:

a) 20 g Anilidoessigsäure, mit 16 g Acetanhydrid übergossen, reagirten sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Die ganze Masse wurde dabei zunächst dünnflüssig und erstarrte bald blättrig krystallinisch. Der Krystallkuchen wurde dann vorsichtig nur bis zum Schmelzen erhitzt und noch heiss in verdünnte Sodalösung gegeben. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag, der zwischen 185 und 190° schmolz. So waren 25 g der Acetylsäure entstanden, welche nach dem Umkrystallisiren bei 194—195° schmolz und in allen Eigenschaften identisch war mit der früher von Rebuffat[1]) und von dem Einen von uns[2]), sowie später von anderer Seite[3]) beschriebenen Säure.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$		Gefunden
C	62.2	62.7 pCt.
H	5.7	5.8 »

Die Bildung des Piperazins konnte, da alles in Soda löslich war, nicht angenommen werden.

b) Die sub a) bezeichneten Mengen wurden mehrere Stunden im Oelbade auf 160—180° erhitzt und inzwischen mehrmals die entstandene Essigsäure abdestillirt. Dabei trat in der That das früher beschriebene Diphenyl-α-γ-diacipiperazin in geringer Menge neben der Acetylsäure auf.

---

[1]) Gazz. chim. XVII, 231.

[2]) A. Hausdörfer, diese Berichte XXII, 1797.

[3]) Paal und Otten, diese Berichte XXIII, 2594.

LXXII. Phenylimidodiessigsäureanhydrid,

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

Von der Phenylimidodiessigsäure haben wir früher bereits das Imid[1]) und das Anil[2]) beschrieben. Es erschien uns interessant zu untersuchen, ob auch der Sauerstoff im Stande wäre, hier den Schluss des sechsgliedrigen Ringes mit dem »Morpholin«skelett herbeizuführen: $N{<}\begin{matrix}C\,.\,C\\C\,.\,C\end{matrix}{>}O$.

Dieser Ring wird bekanntlich aus dem Dioxyäthylamin[3]) $HN(CH_2\,.\,CH_2OH)_2$ gebildet, jedoch nicht beim einfachen Erhitzen, sondern durch die Vermittelung des Hydrochlorates und die Einwirkung von Alkali auf dasselbe:

$$HN{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2.Cl\\CH_2.CH_2.OH\end{matrix} + KOH = KCl + H_2O + HN{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}{>}O.$$

Die Phenylimidodiessigsäure kann mit der Glutarsäure verglichen werden: $HOCO.CH_2.N(C_6H_5).CH_2COOH$, $HOCO.CH_2CH_2CH_2.COOH$.

Es schien von Interesse zu erfahren, in wie weit der Ersatz der mittleren Methylengruppe durch den Rest C_6H_5N den Bau der Molekel verändert und ob die Entfernung der Carboxylgruppen hier noch in soweit eine ähnliche war, dass die Anhydridbildung zu erreichen wäre.

Die Glutarsäuren ergeben bekanntlich beim Destilliren nur eine theilweise Anhydrisirung, während der grösste Theil der Säure unzersetzt überdestillirt. Bei der Phenylimidodiessigsäure herrscht die Tendenz vor, beim Erhitzen Kohlensäure (s. u.) abzugeben. Es musste daher die Anhydrisirung durch Acetylchlorid bezw. Essigsäureanhydrid herbeigeführt werden. Das letztere Mittel erwies sich nach mehreren Versuchen als das geeignetste.

Herr Brock erhitzte 2 g der Säure mit 3 g Anhydrid im Wasserbad, bis Lösung eintrat. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, die abgesogen und mit absolutem Aether gewaschen wurden. Zur Reinigung wurde das Präparat aus Benzol und Aceton umkrystallisirt. In der Kälte wird dasselbe von Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig, conc. Schwefelsäure, Natronlauge und von Ammoniak gelöst, in der Wärme von Schwefelkohlenstoff, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. In Ligroïn ist dasselbe schwer löslich. Kochendes Wasser regenerirt die zweibasische Säure. Der Schmelzpunkt des in langgestreckten Tafeln krystallisirenden Körpers lag bei 148°.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1809.
[2]) ibid. 1802.
[3]) Knorr, diese Berichte XXII, 2084.

Ber. für $C_{10}H_9NO_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	62.8	62.8	62.8	62.5	—	—	pCt.
H	4.7	4.7	5.0	4.4	—	—	«
N	7.3	—	—	—	7.0	7.1	»

Mit Anilin auf 150° erhitzt geht die Substanz in das bei 211—213° schmelzende Monoanilid [1]) über.

Wie schon oben erwähnt, zeigt die Säure die Tendenz, beim Erhitzen Kohlensäure abzuspalten. Als 15 g der Säure der Destillation über freiem Feuer unterworfen wurden, trat lebhafte Gasentwicklung auf, wobei neben reichlichen Mengen von Kohlensäure auch Kohlenoxyd als brennbares Gas nachgewiesen werden konnte. Das gleichzeitig als gefärbtes Oel übergegangene Destillat wurde durch Waschen mit Soda von mitgerissenen Säureantheilen befreit und nochmals rectificirt. Ein grosser Theil ging dabei bei einem Druck von 784 mm zwischen 208—209° als farbloses Oel über, das mit dem von Hübner [1]) charakterisirten Dimethyl-*p*-toluidin identificirt werden konnte.

LXXIII. Diphenylhydantoïn, $C_6H_5.N.CH_2.CO.N.C_6H_5$ (CO)

Versuche zur Darstellung dieses fünfgliedrigen von der Anilidoessigsäure derivirenden Ringes sind von dem Einen von uns schon früher veranlasst worden. Es hatte sich dabei ergeben, dass die Reaction zwischen Phenylglycinanilid und Phosgen erst bei höherer Temperatur eintrat und als Reactionsproduct das Aethenyldiphenylamidin, $C_6H_5NH(CH_3)C:NC_6H_5$, entstand [1]). Letzterer Körper verdankte offenbar einer sehr weit gegangenen Zersetzung seine Entstehung. Wir versuchten nun zunächst in Xylollösung die der Gleichung

$$C_6H_5NH.CH_2$$
$$C_6H_5NH.CO + COCl_2 + 2\,HCl + CO < \begin{matrix} N(C_6H_5).CH_2 \\ N(C_6H_5).CO \end{matrix}$$

entsprechende Umsetzung herbeizuführen, konnten aber auch nach zweistündigem Kochen der Masse lediglich das Ausgangsmaterial isoliren.

Nun hatten wir früher [3]) die Beobachtung gemacht, dass das Anilid mit Natriumäthylat und Chloressigester sich umsetzt und dass schon in siedend alkoholischer Lösung der Process folgendermaassen sich abspielt:

$$C_6H_5NH.CH_2.CON(Na)C_6H_5 + C_2H_5O.CO.CH_2Cl$$
$$= NaCl + C_2H_5OH + C_6H_5N < \begin{matrix} CH_2\,CO \\ CO.CH_2 \end{matrix} > NC_6H_5$$

[1]) Diese Berichte XXII, 1800.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 224, 137.
[3]) Diese Berichte XXIII, 2058.

Der sechsgliedrige Ring war also sofort geschlossen worden. Wir wendeten nun diese Methode auch hier an, indem wir 5 g Anilid in eine Lösung von 0.5 g Natrium in 12 g absolutem Alkohol eintrugen und nach erfolgter Lösung unter Abkühlung 4.5 g Phosgen in Benzollösung zugaben. Als die Reactionsmasse mit kaltem Wasser kräftig geschüttelt wurde, schied sich ein dickflüssiges Oel ab, welches mittelst Aether getrennt wurde. Dieses Oel stellte vermuthlich den Ester

$$C_6H_5 . NH . CO . CH_2 . N(C_6H_5) . COOC_2H_5$$

dar, denn es wurde durch concentrirte wässrige Kalilösung verseift.

Aus der verseiften Masse fällte Salzsäure einen weissen Niederschlag, welcher nach Zusatz von wenig concentrirter Salzsäure beim Kochen ölig, späterhin aber krystallinisch fest wurde. Beim Erkalten schieden sich glänzende Blättchen in geringer Menge ab, die ebenso wie der Niederschlag bei 139° schmolzen.

Mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt war der Körper rein und farblos. Er war leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer löslich in heissem Aether oder Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroïn.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Substanz im Sinne des Diphenylhydantoïns.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	
C	71.4	71.0	—	pCt.
H	4.8	4.9	—	»
N	11.1	—	10.9	»

Der Ringschluss war also auch hier zu erreichen, doch scheint die Schliessung des fünfgliedrigen Ringes nicht in alkoholisch-alkalischer Lösung zu erfolgen, sondern der Ester relativ beständiger zu sein. Die als Zwischenproduct beobachtete Säure war in kohlensauren Alkalien und in Säuren löslich. Wir haben dieselbe jedoch nicht näher untersucht.

LXXIV. Orthotoluidoessigsäureäthylester, $CH_3C_6H_4NH . CH_2COOC_2H_5$.

Die Darstellung dieser Substanz ist bereits vor längerer Zeit von A. Ehrlich[1]) versucht worden, doch ist es dem genannten Forscher nicht gelungen, den Ester in analysenreinem Zustand zu gewinnen. Wir verfuhren in der Weise, dass wir 100 g Chloressigester mit 175 g o-Toluidin anderthalb Stunden im Wasserbade erhitzten, sodann die krystallinische Reactionsmasse mehrmals mit heissem Wasser, dann

[1]) Diese Berichte XVI, 204.

mit verdünnter Essigsäure und schliesslich nochmals mit Wasser wuschen, das zurückgebliebene Oel mit Chlorcalcium trockneten und rectificirten. Hierbei ging der Ester als wasserklares Oel zwischen 280 und 282.5° über (Sdp. 281° bei 746 mm); spec. Gew. 1.058 bei 20° gegen Wasser gleicher Temperatur [1]).

	Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	68.4	68.1 pCt.
H	7.8	7.7 »

Diorthotolylhydantoïn, $CH_3.C_6H_4.N.CH_2.CO.N.C_6H_4.CH_3.$ CO——!

Hr. Isicksohn versuchte das als Ausgangsmaterial zu verwendende Tolylglycintoluid, welches zuerst von Ehrlich [2]) aus Chloressigester und Toluidin dargestellt worden war, aus Tolylglycin zu gewinnen. Die Ausbeute betrug 56 pCt. 1 Molekül *o*-Tolylglycin wurde mit 1 Molekül Toluidin in einem Kolben am Steigrohr auf freiem Feuer 3 Stunden lang auf 170—175° erhitzt. Bei 80° trat Lösung, bei 130° Wasserabspaltung ein. Als die letztere beendet war, was man an dem Aufhören des Knisterns bemerkte, wurde im Wasserdampfstrom das nicht in Reaction getretene Toluidin abgetrieben und der Rückstand 10—12 Stunden an einen kühlen Ort gestellt, die Krystalle abgepresst und aus 50 procentigem Alkohol einmal umkrystallisirt. Die Substanz schmolz, wie Ehrlich angiebt, bei 92°.

Bei dem Versuch, das Tolylglycintoluid zu destilliren zeigte sich, das dasselbe in *o*-Ditolylharnstoff, $C_7H_7NH.CO.NHC_7H_7$, überging. Letzterer schmolz bei 243° und zeigte alle Eigenschaften, die Neville und Winther [3]) von diesem Körper angeben.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	75.0	74.5 pCt.
H	6.7	6.7 »

Zur Dastellung des Hydantoïns musste folgendermaassen verfahren werden:

Das Tolylglycintoluid wurde in Benzol gelöst und mit der zwei Molekeln Phosgen entsprechenden Menge einer Lösung von Kohlenoxychlorid in Benzol versetzt. Dabei schied sich ein voluminöser, weisser, chlorhaltiger Niederschlag aus, welcher 3 Stunden lang auf 170—175° erhitzt wurde. Es blieb ein weiches Harz zurück, das der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde. Der Rückstand war in Alkohol und Aether ganz unlöslich. Durch Auskochen mit

[1]) Die dem Ester entsprechende Säure siehe diese Berichte XXII, 1787.
[2]) Diese Berichte XVI, 205.
[3]) Diese Berichte XII, 2325.

dem ersteren Lösungsmittel konnte die Substanz leicht rein erhalten werden. Zur Analyse wurde der Körper in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. Man erhält so ein feines, krystallinisches, farbloses Pulver, welches in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Nitrobenzol und Anilin ganz unlöslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Hitze nur theilweise löslich war. In heissem Chloroform löst sich der Körper in etwas grösserer Menge. Das o-Ditolylhydantoïn schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 273—275° unter intensiver Rothfärbung:

	Berechnet	Gefunden				
für $C_{17}H_{16}N_2O_2$		I.	II.	III.	IV.	
C	72.9	72.9	73.1	—	—	pCt.
H	5.7	6.0	5.9	—	—	»
N	10.0	—	—	10.1	10.1	»

Der auffallend hohe Schmelzpunkt und die viel schwerere Löslichkeit dieses Orthoderivates gegenüber der im folgenden beschriebenen des Paratolylproductes erregte Zweifel, ob der Körper wirklich die einfache Moleculargrösse besitze. Wir liessen von Herrn Zawidzki die Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Siedemethode in Chloroformlösung ausführen. Hierbei wurde gefunden:

I 275.8 II 291.3

während die obige Formel 280 erwarten lässt.

LXXV. Acetorthotolylglycin, $CH_3\,C_6H_4.N(CO.CH_3).CH_2.COOH$.

Hr. Urbanowicz erhitzte 5 g Orthotolylglycin mit 4 g Essigsäureanhydrid im Oelbad am Rückflusskühler allmählich auf 180°. Nach zwei Stunden wurde die entstandene Essigsäure im Kohlensäurestrom abdestillirt, dabei aber die Temperatur auf 140° gemässigt. Bei der darauf folgenden Behandlung des festen braunen Rückstandes mit Sodalösung löste sich fast alles auf. Es hatte sich also nur sehr wenig Piperazin gebildet. Aus der alkalischen wässrigen Lösung wurden die Säuren durch verdünnte Salzsäure fractionirt gefällt. Die ersten Antheile waren bräunlich und harzig, die letzten gelblichweiss und mikrokrystallinisch. Aus den harzigen Antheilen konnten durch nochmaliges Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure noch weitere krystallinische, schwach gefärbte Präparate gewonnen werden. Im Ganzen wurden so 3.2 g vom Schmelzpunkt 203—207° isolirt, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Die Substanz schmolz schliesslich zwischen 210—212°. Sie ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, in kaltem Aether, in kaltem und heissem Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroïn und verdünnten Mineralsäuren, löslich in heissem Aether, Chloroform, leicht löslich in heissem 50 procentigem Alkohol, Aceton, kaltem und heissem

Eisessig. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure in langgestreckten, farblosen, unvollständig ausgebildeten Tafeln.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	63.8	63.1	63.4	—	— pCt
H	6.3	6.4	6.5	—	— »
N	6.8	—	—	6.7	6.9 »

LXXVI. Di-*o*-tolyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin,

$$CH_3 . C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_2 . CO\\ CO . CH_2\end{matrix}{>}NC_6H_4 . CH_3$$

Dieses Piperazin ist früher[1]) von uns durch Erhitzen des *o*-Tolylglycins dargestellt worden.

Hr. Lasarew versuchte den Körper durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Glycin zu gewinnen und erhielt in der That nach vierstündigem Erhitzen auf 138° aus den in Ammoniak unlöslichen Antheilen der Reactionsmasse das Piperazin. Die Ausbeute war aber, da die Reaction der Hauptsache nach zur Acetylsäure führt, sehr gering.

Zur weiteren Charakteristik des Piperazins hat derselbe die Einwirkung von reducirenden Mitteln studirt. Sowohl Zink und Salzsäure, als Natriumamalgam und Essigsäure lassen das Piperazin intact. Ferner wurde die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak durchgeführt. Selbst bei 150° war das Piperazin nicht verändert worden, ein sehr bemerkenswerthes Verhalten gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher die $\alpha\delta$-Diacipiperazine durch alkoholisches Ammoniak gespalten werden.

Die Spaltung des Ringes ist Abenius und Widman gelungen, doch konnten die Genannten nur die Piperazinsäure:

$$CH_3 . C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_2 . COOH\\ CO . CH_2 . NH . C_6H_4 . CH_3\end{matrix}$$

erhalten. Durch Anwendung von Amylalkohol und metallischem Natrium gelingt es, die Spaltung bis zum Tolylglycin durchzuführen.

Zu diesem Behufe werden 6 g Piperazin in 60 g Amylalkohol gelöst und mit 4 g Natrium versetzt. Gegen das Ende der durch Erwärmen unterstützten Reaction krystallisirt das Natriumsalz des Tolylglycins aus. Dasselbe wurde mit Aether gewaschen und dann in Wasser gelöst, hierauf wurde verdünnte Salzsäure bis zur beginnenden Rothfärbung des Tropäolinpapiers zugegeben und der entstandene Niederschlag auf einer Thonplatte getrocknet. Derselbe war farblos und wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug bei wiederholten Versuchen 70—80 pCt. der theoretischen. Das

[1]) Diese Berichte XXII, 1788.

Glycin zeigte alle früher mitgetheilten Eigenschaften, insbesondere die Fähigkeit, Silber aus ammoniakalischer Lösung als Spiegel abzuscheiden. Der Schmelzpunkt lag bei 150°.

	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	65.4	65.0	--	—	pCt.
H	6.7	6.7	—	—	»
N	8.5	—	8.7	8.7	»

Die Ueberführung des Glycins in das zuvor beschriebene Piperazin durch langsames Erhitzen ist uns früher [1]) schon im Gegensatz zu den Angaben von Abenius und Widman [2]) gelungen gewesen. Die letzteren Forscher hatten beim Erhitzen Ditolylharnstoff, Kohlensäure und Methyltoluidin erhalten. Wir destillirten das *o*-Tolylglycin und fanden, dass hierbei analog der Phenylverbindung die Reaction in der That der Hauptmenge nach im Sinne der Gleichung.

$$CH_3C_6H_4NH.CH_2COOH = CO_2 + CH_3C_6H_4NH.CH_3$$

erfolgt.

Während bei der oben erwähnten Phenylimidodiessigsäure die Schliessung des sechsgliedrigen Ringes leicht erfolgte, war es nach unserer früheren Mittheilung [3]) nicht möglich auf analogem Wege aus der *o*-Tolylimidodiessigsäure das α-δ-Diacipiperazin,

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$$

zu erhalten. Es schien daher von Interesse, ob die Bildung des Imides:

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>NH$$

ähnlichen Schwierigkeiten begegnet. Wir veranlassten daher Hrn. Januschkiewicz, die nachstehend beschriebenen Versuche auszuführen.

LXXVII. *o*-Tolylimidodiessigsaures Ammonium, $CH_3.C_6H_4.N(CH_2COONH_4)_2$.

Die Darstellung dieses Salzes gelang, als die zweibasische Säure in mit Ammoniak gesättigtem absoluten Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Schon nach 6 Stunden hatten sich dicke schneeweisse Prismen ausgeschieden, die sich als sechseitige regelmässige Tafeln erwiesen. Die Ausbeute betrug 95 pCt. Das Salz schmolz zwischen 158 und 160° unter Gasentwicklung. Unter den Gasen konnte Ammoniak und Alkohol nach-

[1]) Diese Berichte XXII, 1787.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 38, 303.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1995.

gewiesen werden. In der That ergab die Analyse, dass das Salz mit Krystallalkohol krystallisirt.

	Berechnet für $C_{11}H_{19}N_3O_4 + C_2H_6O$	Gefunden I.	II.	
C	51.5	51.2	—	pCt.
H	8.0	8.2	—	»
N	13.9	—	14.0	»

Der Körper ist in kaltem absolutem Alkohol schwer, in heissem, sowie in verdünntem leicht löslich, in den gebräuchlichen, indifferenten Lösungsmitteln ist derselbe unlöslich. Sehr leicht löslich ist er in Wasser. Beim Liegen an der Luft verwittert das Salz, indem es undurchsichtig wird und Alkohol abgiebt. Auch das Ammoniak wird allmählich abgegeben.

o-Tolylimidodiessigsäurediamid, $CH_3 . C_6H_4 . N(CH_2CONH_2)_2$.

Als die zweibasische Säure in wässrigem Ammoniak gelöst und die Lösung eingedampft wurde, trat auf Zusatz von concentrirtem Ammoniak eine krystallinische Fällung ein. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde die Verbindung rein weiss in Form von glänzenden Blättchen erhalten, die zwischen 163 und 164° schmolzen. Dieselben waren schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in kaltem und heissem Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, ferner in Alkalien und Natriumcarbonat, dagegen in Mineralsäuren, Eisessig, heissem Wasser und Alkohol sowie in Aceton löslich.

Die Ausbeute betrug 80 pCt.

	Ber. für $C_{11}H_{15}N_3O_2$	Gefunden I.	II.	
C	59.7	59.3	—	pCt.
H	6.8	6.9	—	»
N	19.0	—	18.8	»

o-Tolylimidodiessigsäureimid, $CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2 . CO\\CH_2 . CO\end{matrix}>NH$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Ammoniumsalz im Oelbad 4—5 Stunden auf 165° erhitzt. Die Schmelze wurde mit heissem Alkohol aufgenommen. Nach kurzer Zeit war die neue Verbindung auskrystallisirt.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol war der Körper rein weiss mit dem Schmelzpunkt 145—146° in einer Ausbeute von 73 pCt. erhalten worden. Die Krystalle stellen glänzende Prismen dar, die in kaltem Aceton und Chloroform, in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, in concentrirter Salzsäure löslich waren. In Aether,

kaltem und heissem Wasser, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff waren dieselben schwer löslich.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	64.7	64.6	—	— pCt.
H	5.9	6.1	—	— »
N	13.7	—	13.7	13.9 »

---

330. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Paratolylglycin und seine Derivate.

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

(Eingegangen am 22. Juni.)

LXXVIII. *p*-Toluidoessigsäureäthylester, $CH_3C_6H_4NH.CH_2COOC_2H_5$.

Diese Verbindung ist zuerst von P. J. Meyer[1]) beschrieben worden, doch hat es der Genannte unterlassen, den Ester zu verseifen. Wir sahen uns aus den im Folgenden entwickelten Gründen veranlasst, diese Lücke auszufüllen.

Was die Darstellung des Esters betrifft, so erhitzten wir 100 g Chloressigester mit 175 g Paratoluidin (chemisch rein von C. A. F. Kahlbaum in Berlin) eine Stunde lang im siedenden Wasserbad. Die zunächst geschmolzene Masse erstarrte bald zu einem krystallinischen Kuchen, welcher nach Beendigung der Reaction mehrmals mit heissem Wasser gewaschen wurde. Das salzsaure *p*-Toluidin ging in Lösung und das zurückbleibende Oel wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei jedesmal eine geringe Zersetzung eintrat. Der Siedepunkt des Esters lag bei 279°. Die zwischen 260 und 282° aufgefangenen Antheile erstarrten zu grossen Krystallen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein waren. Der Ester besass die von P. J. Meyer angegebenen Eigenschaften und schmolz zwischen 48—49°.

	Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	68.4	68.1 pCt.
H	7.8	8.0 »

Hr. Dr. Doss hatte die Freundlichkeit, die vorzüglich ausgebildeten Krystalle zu messen.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1159.

System: asymmetrisch.

a : b : c = 0.3878 : 1 : 0.2595.

$\alpha = 90^0\,92'$. $\beta = 112^0\,49'$. $\gamma = 91^0\,35\frac{1}{2}$.

Beobachtete Formen:

$a = \infty \breve{P}\,\infty$; $b = \infty \breve{P}\,\infty$; $c = 0P$; $d = \infty {}'P$; $e = {}_1P$; $\varepsilon = {}'P$.

a : b = 91° 52′	
a : c = 112° 50′	b : e = 104° 37′
b : c = 91° 2′	a : ε = 137° 36′
a : c = 75° 48′	a : d = 160° 31′

Spaltbarkeit vollkommen nach $\infty \breve{P}\,\infty$, ziemlich vollkommen nach 0P.

p-Toluidoessigsäure (*p*-Tolylglycin, *p*-Tolylglycocoll), $CH_3C_6H_4NH \cdot CH_2COOH$.

Diese Verbindung ist ebenfalls zuerst von P. J. Meyer[1]) beschrieben und dann nach seinem Vorgang von P. Schwebel[2]) dargestellt worden. Meyer benutzte ein sehr umständliches Verfahren, um die bei der Reaction zwischen Chloressigsäure und festem Toluidin erhaltenen Producte zu trennen. Er konnte auch das Glycin nicht in analysenreinem Zustand bekommen und giebt schliesslich nur einige qualitative Reactionen an und als Charakteristicum, dass der Körper ungefähr bei 145° schmilzt und sich gegen 170° zersetzt. Schwebel erhielt die Substanz in feinen strohgelben Nadeln, die bei 166—168° schmolzen. Die Analysen Schwebel's ergaben die für die Formel berechneten Zahlen.

Daneben hatte Schwebel[3]) noch einen zweiten niedriger schmelzenden Körper erhalten, welcher dieselbe Zusammensetzung zeigte und den er für das Orthotolylglycin hielt. Meyer beschrieb diese Substanz später[4]) ausführlicher, fand den Schmelzpunkt bei 118—119° und erkannte, da die Eigenschaften nicht mit denen des *o*-Tolylglycins[5]) (Schmelzpunkt 149—150°) stimmten, dass der Körper eine andere Constitution besitzen müsse. Für die Beurtheilung desselben war maassgebend, dass die Substanz auf Zusatz von Basen Paratoluidin abspalten sollte. Meyer stellte folgende Formeln auf:

Schmp. 166—168°: *p*-Tolylglycin:

$CH_3C_6H_4NH \cdot CH_2COOH = C_9H_{11}NO_2$

Schmp. 118—119°: primäres Toluidinsalz der Diglycol-*p*-tolylamidoessigsäure: $CH_3C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2 \cdot COONH_3C_6H_4CH_3\end{matrix} = C_{18}H_{22}N_2O_4$.

---

[1]) loc. cit. 1158.

[2]) Diese Berichte X, 2047.

[3]) Inaug.-Dissertation Berlin 1878 pag. 10.

[4]) Diese Berichte XIV, 1323.

[5]) Staats, diese Berichte XIII, 137.

Seitdem galt in der Literatur in der That die bei 166—168° schmelzende Substanz als Paratolylglycin.

Schwebel hatte allerdings schon bei der Einwirkung von Harnstoff auf diesen Körper beobachtet[1]), dass die Reaction viel verwickelter ist, als beim Phenylglycin, ferner hatte Abenius[2]) erwähnt, dass beim Erhitzen des *p*-Tolylglycins nur eine sehr unbefriedigende Ausbeute von dem Ditolyl-α-γ-diacipiperazin

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CO\\CO\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$$

erhalten wurde, und wir selbst konnten[3]) diese Substanz aus dem »reinen« *p*-Tolylglycin (Schmelzpunkt 166—168°) überhaupt nicht erhalten, sondern fanden andre Producte, die im Folgenden näher beschrieben werden. Auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid[4]) und von Chloracetylchlorid[5]) war anormal verlaufen. Ferner hatte auch die Umsetzung mit Chloressigsäure[6]) keinen solchen Verlauf genommen, wie er nach der Analogie der Phenylverbindung zu erwarten gewesen war. Aber auch von anderer Seite wurden Beobachtungen mitgetheilt, die nur sehr schwer verständlich erschienen. So behauptete Heumann[7]) gegenüber Eckenroth[8]), dass reines *p*-Tolylglycin bei der Kalischmelze keinen Dimethylindigo liefere, was auch in der Patentanmeldung[9]) bezüglich der Darstellung von Indigo aus Aethyl-*p*-tolylglycocoll seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik angegeben wurde.

Alle diese verdächtigen Punkte wurden nun der Aufklärung dadurch näher gebracht, dass Dr. Paul Walden, der im hiesigen Laboratorium die substituirten Glycine auf ihr elektrisches Leitvermögen untersuchte, durch die Benutzung des ihm von uns gelieferten umfassenden Materials zu dem sicheren Schluss gelangte, das sogenannte Paratolylglycin sei gar keine einbasische Säure, sondern verhielte sich wie ein saures Salz einer zweibasischen Säure. Durch die im Folgenden beschriebenen Versuche hat es sich wieder einmal glänzend bestätigt, dass die Combination der physikalisch-chemischen Methoden mit denen der synthetischen Chemie vorzügliche Dienste leistet.

Um nun das wirkliche *p*-Tolylglycin darzustellen, unterwarfen wir den zuvor beschriebenen Ester der Verseifung. Letztere wurde durch

---

[1]) Diese Berichte XI, 1128.
[2]) Journ. für prakt. Chem. **40**, 433.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1997.
[4]) loc. cit. 1998.
[5]) loc. cit. 1999.
[6]) loc. cit. 2001.
[7]) Diese Berichte XXIV, 1346.
[8]) loc. cit. 693.
[9]) Patentanmeldung B 11727, Kl 22.

die Einwirkung von concentrirter wässriger Kaliumhydratlösung erzielt. Durch Zusatz von Salzsäure bis zu beginnender Tropäolinreaction wurde die erwartete Säure gefällt und zur Analyse mehrfach aus heissem Chloroform umkrystallisirt. Die dabei erhaltenen farblosen Blättchen schmolzen bei 115—118° und waren sehr leicht löslich in Alkohol, in heissem Wasser und wässrigen Alkalien, in verdünnten Mineralsäuren, ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, Chloroform, Aether und kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Aether. Die ammoniakalische Lösung zeigte beim Erwärmen mit Silbernitrat starke Spiegelbildung. Die Lösung in überschüssigem Alkali blieb auch beim Erhitzen vollständig klar: es spaltete sich kein Paratoluidin ab, wie Meyer behauptete. Die Analyse bestätigte die angenommene Formel.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden I	II	
C	65.5	65.3	—	pCt.
H	6.7	6.9	—	»
N	8.5	—	8.5	»

Auch das Leitvermögen lag innerhalb der für die Glycine beobachteten Grenzen, wie folgende Zusammenstellung, die wir Hrn. Dr. P. Walden verdanken, zeigt:

Phenylglycin . .	K = 0.0038
o-Tolylglycin .	= 0.0059
p Tolylglycin .	= 0.0015
α-Naphtylglycin .	= 0.0033
β-Naphtylglycin .	= 0.0059

Dass die Paratolylverbindung den geringsten Werth für K aufweist, ist bei allen Homologen, den substituirten Amidopropion- und Buttersäuren wieder beobachtet worden.

Dieses Paratolylglycin gab nun auch die Indigoreaction mit aller Deutlichkeit.

Es wurde ein Theil Glycin mit zwei Theilen festen Kalihydrats einige Minuten auf ungefähr 300° erhitzt. Die Schmelze färbte sich orangeroth. Als dieselbe in Wasser gelöst wurde, schieden sich aus der momentan tiefblau gefärbten Lösung sofort tiefblaue Flocken aus, während das Schwebel'sche sogenannte *p*-Tolylglycin (Schmelzpunkt 166 — 168°) analog behandelt nur eine schwach grünliche Trübung lieferte. Eckenroth erhielt wahrscheinlich deswegen aus diesem Glycin etwas Indigo, weil dasselbe noch eine geringe Menge des echten *p*-Tolylglycins enthielt.

Es handelte sich nun darum, weiter aufzuklären, was das Schwebel'sche *p*-Tolylglycin (Schmp. 166—168°) eigentlich war.

Zur Darstellung hielten wir uns genau an die Vorschrift des genannten Forschers, indem wir 25 g Chloressigsäure, 57.5 g Paratoluidin in 800 ccm Wasser suspendirten und ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler kochten. Aus der klaren, schwach gefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten feine Krystallnadeln aus, welche mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden und schliesslich bei 166—167° unter Zersetzung schmolzen. Aus der wässrigen Mutterlauge wurden beim Eindampfen harte Krystallwarzen in ziemlicher Menge erhalten, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Chloroform zwischen 116 bis 118° schmolzen und sich in allen Stücken (Krystallform, Löslichkeit, Acetylirung, Indigoschmelze) wie das aus dem reinen Ester gewonnene *p*-Tolylglycin verhielten.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden Schmp. 166—167° I.	II.	III.	Schm. 116—118° IV.
C	65.5	64.8	65.1	—	65.8 pCt.
H	6.7	6.9	6.9	—	6.6 »
N	8.5	—	—	8.3	— »

Ausser im Leitvermögen und Schmelzpunkt unterschieden sich die beiden Substanzen namentlich beim Erhitzen mit überschüssigem wässrigem Alkali. Die niedrig schmelzende blieb in der Lösung klar, die hochschmelzende schied dabei Paratoluidin ab. Danach lag die Vermuthung nahe, dass Meyer bei der Deutung der Isomerie bezw. Polymerie sich geirrt hatte, und dass nicht die bei 116—118°, sondern die bei 166—167° schmelzende Verbindung das saure Toluidinsalz der *p*-Tolylimidodiessigsäure ist.

Diese Ansicht, mit welcher alle übrigen theils früher beschriebenen, theils im Folgenden enthaltenen Reactionen verständlich werden, wurde durch die Spaltung des Körpers (Schmp. 166—167°) bewiesen.

1) 15 g der Verbindung wurde in heisser, ziemlich concentrirter Natriumcarbonatlösung suspendirt; bald schied sich ein Oel ab, welches beim Erkalten in Blättchen krystallisirte und durch den Siedepunkt 198°, den Schmelzpunkt 48° und seine sonstigen Eigenschaften unschwer als Paratoluidin erkannt werden konnte. Aus obiger Formel berechnen sich für die in Arbeit genommene Menge 4.86 g, erhalten wurden 4.5 g. Aus der alkalischen Lösung konnten wir die im Folgenden beschriebene *p*-Tolylimidodiessigsäure isoliren:

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COONH_3C_6H_4CH_3\end{matrix} + Na_2CO_3 = CO_2 + NH_2C_6H_4CH_3 + CH_3C_6H_4N(CH_2 . COONa)_2 + H_2O.$$

2) 10 g des Glycins (Schmp. 166—167°) wurden mit 3.3 g Paratoluidin ca. 1 Stunde im Oelbad auf 200° erhitzt; es fand reichliche Wasserabspaltung statt. Nach dem Erkalten wurde die krystallinische

Reactionsmasse aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten feine, farblose Nädelchen, die bei 213—215° schmolzen und sich als das

LXXIX. Paratolylimidodiessigsäureditoluid,

$$CH_3C_6H_4N(CH_2 . CO . NH . C_6H_4 . CH_3)_2$$

erwiesen:

	Berechnet für $C_{25}H_{27}N_3O_2$	Gefunden I.	II.	
C	74.8	74.9	—	pCt.
H	6.7	7.1	—	»
N	10.5	—	10.3	»

Paratolylimidodiessigsäure, $CH_3C_6H_4N(CH_2 . COOH)_2$.

Diese Säure haben wir bei der Spaltung des Schwebel'schen Glycins mit Soda (s. o.) erhalten. Zur Identificirung wurde die Darstellung auf folgendem Wege durchgeführt:

$$2\,CH_3C_6H_4NH . CH_2COOH + 2\,Cl . CH_2COOH + 3\,Na_2CO_3$$
$$= 2\,CH_3C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_2COONa\\CH_2COONa\end{matrix} + 2\,NaCl + 3\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

10 g *p*-Tolylglycin (Schmp. 116—118°), 6 g Chloressigsäure, 10 g calcinirte Soda wurde in wässriger Lösung eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Als die noch heisse Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert wurde, fiel ein Niederschlag aus, der sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liess und dann in der Form von schönen, ziemlich beständigen Nädelchen sich darstellte, die sich zwischen 228—230° zersetzten und wahrscheinlich ein saures Natriumsalz waren. Gab man aber zu der heissen Lösung der ursprünglichen Reactionsmasse so viel concentrirte Salzsäure, dass der zuerst gebildete Niederschlag sich wieder auflöste, so krystallisirten beim Erkalten glänzende Nadeln, welche nach dem Auswaschen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie zersetzten sich bei 100° unter Wasserabgabe, wurden dabei theilweise wieder fest, um schliesslich bei 120° vollständig zu schmelzen. Die Säure erwies sich nach der Bestimmung des Leitvermögens als zweibasisch. Sie ist in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, in heissem Chloroform und Wasser leicht, in Benzol schwerer löslich und unlöslich in Ligroïn. Nach der Analyse scheint sie eine halbe Molekel Krystallwasser zu enthalten.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{11}H_{13}NO_4$	$C_{11}H_{13}NO_4 + {}^1/_2H_2O$	I.	II.	III.	
C	59.2	56.9	57.2	57.0	—	pCt.
H	5.8	6.0	6.1	6.0	—	»
N	6.3	6.0	—	—	6.1	»

Acetylparatolylglycin, $CH_3C_6H_4N(COCH_3)CH_2COOH$.

Diese Verbindung ist von Paal und Otten[1]) dargestellt worden, indem der nach der Gleichung

$$CH_3C_6H_4N(Na).COCH_3 + ClCH_2COOC_2H_5 = NaCl + CH_3C_6H_4N(COCH_3)CH_2COOC_2H_5$$

erhaltene Ester verseift wurde. Das *p*-Tolylglycin (Schmp. 116—118°) wurde von uns in Mengen von 5 g mit 7.5 g Essigsäureanhydrid übergossen. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Masse, wurde dünnflüssig und erstarrte dann wieder krystallinisch. Die Reactionsmasse war in Natriumcarbonat vollständig löslich, es war also kein Piperazin entstanden. Aus der Lösung fällte Salzsäure farblose Blättchen, die alle Eigenschaften zeigten, welche Paal von dem auf anderem Wege gewonnenen Acetyltolylglycin beschrieb. Die Substanz schmolz bei 175—176°, war sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther, schwerer löslich in Benzol, Aether und Wasser, unlöslich in Ligroïn. Die Ausbeute betrug 6 g, während die Theorie 6.3 g verlangt.

Paratolylimidodiessigsäuremonoamid,

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2CONH_2\end{matrix}.$$

Hr. Kokeli hat die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Schwebel'sche sogenannte Tolylglycin (Schmp. 166—167°), über welche früher[2]) berichtet wurde, nunmehr vollständig aufgeklärt. Die damals erwähnten Substanzen erwiesen sich

1) als Acetparatoluid (Schmp. 147°)

	Berechnet für $C_9H_{11}NO$	Gefunden I.	II.	
C	73.2	72.7	—	pCt.
H	7.4	7.2	—	»
N	9.5	—	9.5	»

2) als das Monoamid der *p*-Tolylimidodiessigsäure (Schmp. 222°).

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	59.5	59.9	59.4	—	—	pCt.
H	6.3	6.5	6.3	—	—	»
N	12.6	—	—	12.7	12.6	»

Zum Verständniss der Reaction muss darauf hingewiesen werden, dass die beim Erhitzen des Schwebel'schen sog. Glycins mit Essigsäureanhydrid entstandenen Producte durch Ammoniak getrennt wurden. Letzteres hat dabei die Amidogruppe geliefert. In der ursprünglichen Reactionsmasse muss danach das Anhydrid der zweibasischen Säure ent-

[1]) Diese Berichte XXIII, 2596.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1998.

halten gewesen sein. Die Processe finden in folgenden Gleichungen ihren sachgemässen Ausdruck:

I. $CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COONH_3C_6H_4CH_3\end{matrix} + CH_3CO.OCOCH_3$

$= CH_3CO.NHC_6H_4CH_3 + CH_3COOH + CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>O$

II. $CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>O + NH_3 = CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2CONH_2.\end{matrix}$

Di-*p*-Tolyl-*α*-*γ*-diacipiperazin,

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CO\\CO\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_4CH_3.$$

Als das Tolylglycin (Schmp. 116—118°) allmählich im Oelbad auf 200° erhitzt wurde, spaltete sich Wasser ab. Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, bis keine Wasserabspaltung mehr zu beobachten war. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir feine Nädelchen, die den Schmp. 254—255° und alle Eigenschaften besassen, die Abenius[1]) von dem genannten Piperazin angiebt.

Bei raschem Erhitzen des Tolylglycins spaltete sich in reichlicher Menge Kohlensäure ab.

Dasselbe Piperazin hat, wie früher[2]) mitgetheilt wurde, Herr Chatzkelewitsch aus dem nach Schwebels Methode dargestellten Glycin erhalten. Daneben aber waren noch andere Producte entstanden, deren Natur durch die im folgenden beschriebenen Processe nunmehr ebenfalls aufgeklärt ist.

LXXX. Di-*p*-Tolyl-*α*-*δ*-diacipiperazin,

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3.$$

Dieser Körper befand sich in den alkoholischen Mutterlaugen, aus denen das zuvor beschriebene *α*-*γ*-Diacipiperazin (Schmp. 254°) auskrystallisirt war. Die Substanz, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmolz bei 185°. Sie stellt sehr voluminöse, farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die in Wasser und Aether nicht, in Alkohol sowie Benzol leicht löslich waren.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	73.5	73.1	72.9	—	pCt.
H	6.1	6.2	6.0	—	»
N	9.5	—	—	9.4	»

[1]) Journ. für prakt. Chemie 40, 433.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1998.

Die Versuche, dieses Piperazin zu reduciren, waren, wie Herr Dr. Walden fand, erfolglos. Durch Sodalösung wurde die Substanz nicht angegriffen, dagegen leicht von alkoholischem Kali gespalten und zwar zum

Paratolylimidodiessigsäuremonotoluid,

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2CONHC_6H_4CH_3.\end{matrix}$$

Dasselbe fiel nach dem Verdunsten des Alkohols auf Zusatz von Essigsäure aus und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 222°. Die Substanz erwies sich beim Vergleich als identisch mit dem früher[1]) auf synthetischem Wege erhaltenen Product.

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_3$		Gefunden
C	69.2	68.8 pCt.
H	6.4	6.6 »

Paratolylimidodiessigsäure-*p*-toluidamid,

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CONH_2\\CH_2CONHC_6H_4CH_3.\end{matrix}$$

Die Spaltung des α-δ-Diacipiperazins durch alkoholisches Ammoniak erfolgte schon beim einfachen Aufkochen. Aus der heissen Lösung setzten sich beim Erkalten farblose Nadeln ab, die bei 209° schmolzen und in allen Eigenschaften identisch waren mit der Verbindung, welche früher Herr Ostolcki[2]) durch Behandeln des rohen Piperazins mit concentrirtem Ammoniak erhalten und die wir damals für das »Imid« $CH_3C_6H_4NH.CH_2CO.NH.COCH_2.NHC_6H_4CH_3$ gehalten hatten. Die Analysenwerthe sind natürlich identisch.

Ber. für $C_{18}H_{21}N_3O_2$		Gefunden
N	13.5	13.3 pCt.

Es erübrigt nur noch, eines einzigen bei dieser Reaction in geringer Menge aufgetretenen Nebenproductes zu gedenken. Dasselbe schmolz bei 142—145°, wie früher mitgetheilt wurde.[3]) Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel $C_{25}H_{27}N_3O_2$, ist also isomer mit dem oben beschriebenen Paratolylimidodiessigsäureditoluid (Schmp. 213—215°).

Ber. für $C_{25}H_{27}N_3O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	74.8	74.7	—	pCt.
H	6.7	7.3	—	»
N	10.5	—	10.5	»

[1]) Diese Berichte XXIII, 2002.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1997.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1998.

Man wird kaum fehlgehen, diese Substanz, deren Menge eine nähere Untersuchung nicht zuliess, zu bezeichnen als das Toluid des Tolylglycinyltolylglycins:

$$\begin{matrix} CH_3C_6H_4NH.CH_2CO \\ CH_3C_6H_4NH\,COCH_2 \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_4CH_3.$$

LXXXI. Diparatolylhydantoïn,

$$CH_3 . C_6H_4 . N . CH_2 . CO . N . C_6H_4 . CH_3.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO$$

Herr Jägermann benützte als Ausgangsmaterial das Tolylglycintoluid, welches er nach der früher beschriebenen Methode[1]) darstellte. Dasselbe wurde sodann in Xylol gelöst und auf 5 g Tolylglycintoluid 25 g einer 20procentigen Phosgenlösung in Toluol zugegeben. Sowohl in der Kälte als in der Hitze war keine nennenswerthe Einwirkung zu bemerken, es wurde nun noch eine Stunde lang auf 140° erwärmt und dann das Xolyl auf dem Wasserbad in einer Schale durch anhaltendes Kochen verdampft. Der Rückstand wurde in 96procentigem Alkohol in der Hitze gelöst und die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten schliesslich farblose Blättchen, die bei 175° schmolzen und der Analyse nach den gewünschten Körper darstellten.

Berechnet		Gefunden					
für $C_{17}H_{16}N_2O_2$		I	II	III	IV	V	
C	72.9	73.5	73.4	73.1	—	—	pCt
H	5.7	5.8	6.1	5.9	—	—	»
N	10.0	—	—	—	10.4	10.2	»

Auffallend ist der niedrige Schmelzpunkt (175°) gegenüber dem der Orthoverbindung (275°), ferner dass das Paraproduct in Alkohol, Aether, Benzol in der Hitze leicht, in Chloroform, Aceton, Anilin, Xylol, Eisessig auch in der Kälte löslich ist und nur in Ligroïn als schwer löslich sich erwies. In Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren ist die Substanz unlöslich.

Die Bildung der Substanz entspricht der Gleichung

$$C_7H_7NH . CH_2 . CO . NHC_7H_7 + COCl_2$$
$$= 2HCl + C_7H_7N . CH_2 . CO . NC_7H_7.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO$$

Es erschien nun von Interesse zu constatiren, wie sich das Homologe des Phosgens, das Chloracetylchlorid verhalten würde. Da in diesem das eine Chloratom nicht an CO, sondern an CH_2 gebunden war, konnte man erwarten, das intermediäre Product, nämlich das

[1]) Diese Berichte XXIII, 2002.

Chloracetyl-*p*-tolylglycintoluid,
$CH_3C_6H_4 . N . CH_2 . CONHC_6H_4CH_3$,
$CO . CH_2Cl$,

zu isoliren. Dies hat sich auch bei der Durchführung des Versuches als richtig erwiesen.

10 g Tolylglycintoluid wurden in Benzol gelöst und in der Kälte mit 10 g Chloracetylchlorid versetzt. Es fiel sofort ein weisses Pulver aus, dasselbe wurde abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak und später mit Wasser gewaschen und aus 96procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz stellte feine weisse Nadeln dar, die bei 158° schmolzen. Zur Analyse wurde dieselbe im Vacuum getrocknet. 10procentige Natriumäthylatlösung spaltete den Körper. Hierbei entstand jedoch nicht das Di-*p*-tolyl--α-γ-diacipiperazin:

$$C_7H_7N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_7H_7$$

sondern die Spaltung ging durch bis zum Ausgangsmaterial, dem Paratolylglycintoluid.

Das Chloracetylproduct ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, ferner gut löslich in heissem Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Aceton. Unlöslich ist dasselbe in Ligroïn, in verdünnten Mineralsäuren und in concentrirter Salzsäure.

	Berechnet	Gefunden					
	für $C_{18}H_{19}N_2O_2Cl$	I	II	III	IV	V	
C	65.3	65.9	—	—	—	—	pCt.
H	5.8	6.0	—	—	—	—	»
N	8.4	—	8.5	8.5	—	—	»
Cl	10.8	—	—	—	10.5	10.4	» (nach Carius)

331. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate der Naphtalidoessigsäuren.

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

(*Eingegangen* am 22. Juni.)

LXXXII. α-Naphtalidoessigsäureäthylester, $C_{10}H_7NH . CH_2COOC_2H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 g Monochloressigester, 99 g α-Naphtylamin und 45 g calcinirte Soda im Oelbad so lange am Rückflusskühler erhitzt, als noch Kohlensäure entwich. Die Masse wurde sodann mit Wasser versetzt und mit Aether ausge-

schüttelt. Zur Reinigung des Esters wurde derselbe nach dem Abdestilliren des Aethers der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei einem Druck von 5 mm lag der Siedepunkt des als gelblich gefärbtes Oel übergehenden Esters bei 244°. Derselbe konnte nicht in fester Form erhalten werden. Er war unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol.

Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$	Gefunden
C 73.4	73.0 pCt.
H 6.5	6.6 »

Bei der Verseifung des Esters entsteht das früher schon beschriebene α-Naphtylglycin, dessen Darstellung aus Monochloressigsäure immer noch den Vorzug vor der Gewinnung aus dem Ester verdient.

Es wurde früher [1]) mitgetheilt, dass diese α-Naphtalidoessigsäure beim Erhitzen sich anders verhalte als die entsprechende β-Verbindung:

α) $2\,C_{10}H_7NH.CH_2COOH = H_2O$
$+ C_{10}H_7NH.CH_2.CO.O.COCH_2NHC_{10}H_7$ (Anhydrid).

β) $2\,C_{10}H_7NHCH_2COOH = 2H_2O$
$+ C_{10}H_7N{<}\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.CH_2\end{matrix}{>}NC_{10}H_7$ (Piperazin).

Wir hatten späterhin das der letzteren Formel entsprechende Piperazin der α-Reihe gewonnen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das α-Naphtylglycin [2]). Nunmehr ist die Zusammensetzung dieser Verbindung als die eines α-γ-Diacipiperazins erkannt durch die

LXXXIII. Spaltung des α-Dinaphtyl-α-γ-diacipiperazins:
α-Naphtylglycin-α-naphtalidoessigsäure,
$C_{10}H_7NH.CH_2.CO.N(C_{10}H_7).CH_2.COOH$.

Hr. Stefanowsky hat, wie früher [3]) mitgetheilt wurde, das α-Naphtylglycin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das α-γ-Diacipiperazin übergeführt, welches als identisch mit dem von Abenius auf anderem Wege dargestellten befunden worden war. Die unterdessen ausgeführte Analyse diente weiter zur Bestätigung der Identität.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
C 78.7	78.3 pCt.
H 4.9	5.2 »

[1]) Diese Berichte XXII, 1808, XXIII, 2005.
[2]) l. c. 2008.
[3]) Diese Berichte XXIII, 2003.

Die Ausbeute war auch hier eine geringe, da hauptsächlich die Acetylsäure entstand. In Bezug auf die Löslichkeit des bei 275° schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden Piperazins ist noch nachzutragen, dass es in Eisessig, Alkohol, Benzol, Xylol und Aceton in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich ist.

Die Spaltung mit alkoholischer Kalilösung (1 Mol.) war nach zweistündigem Erhitzen beendigt. Nach dem Verdampfen des Alkohols fällte Salzsäure ein weisses Pulver, welches durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn gereinigt wurde. Die Säure zersetzt sich leicht. Der Schmelzpunkt lag bei 180°. Sie ist in kaltem Wasser und in Ligroïn sehr schwer, in Alkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Aether und Aceton lösen schon in der Kälte.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_3$		Gefunden I.	II.	III.	
C	75.0	75.6	75.3	75.6	pCt.
H	5.2	4.8	5.1	5.0	»

LXXXIV. Acetyl-α-naphtylglycin, $C_{10}H_7.N(CH_3.CO).CH_2.COOH$.

Hr. Behak stellte die acetylirte Säure, die wie eben erwähnt, auch das Hauptproduct der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das α-Naphtylglycin ist, aus letzterem dar, indem er 20 g desselben mit 22 g Acetylchlorid übergoss. Die Reaction vollzog sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Nach Vollendung derselben wurde die Reactionsmasse mit kaltem Wasser behandelt und dann mit Sodalösung übersättigt. Aus der abfiltrirten alkalischen Lösung fällte Salzsäure einen gelblichbraunen schmierigen Niederschlag, der bald erstarrte. Derselbe wurde einigemale aus salzsäurehaltigem, später aus reinem Wasser und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. Die alkoholische Mutterlauge konnte durch Aether weggewaschen werden. Es hinterblieben grosse farblose Krystallaggregate, aus Pyramiden bestehend, die bei 156° schmolzen [1]). Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Ligroïn und verdünnten Mineralsäuren in der Kälte schwer, in heissem Wasser und Alkohol, warmem Eisessig, kaltem Aceton, Chloroform, in ätzendem und kohlensaurem Alkali leicht löslich.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_3$		Gefunden	
C	69.1	69.7	pCt.
H	5.3	5.1	»

Das α-Naphtylglycin war früher [2]) schon auf sein Verhalten bei höherer Temperatur untersucht worden und hatte dabei einen Körper

[1]) vergl. Forte, Gazz. chimic. XIX, 361.
[2]) Diese Berichte XXII, 1808.

von der Formel $C_{24}H_{20}N_2O_3$ ergeben, dessen Schmelzpunkt von Hrn. Friedland bei 268—269° befunden wurde. Hr. Behak stellte sich nach dem früher angegebenen Verfahren grössere Mengen der Substanz dar, um aus der Spaltung derselben mit Alkalien einen Einblick in ihre Constitution zu erhalten. Bei der Reinigung grösserer Mengen gelang es, den Schmelzpunkt noch um einige Grade, bis 273° hinaufzutreiben. Das eigentlich bei dieser Reaction zu erwartende, unterdessen auf anderem Wege erhaltene α-Dinaphtyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin schmilzt bei 275°. Da beide Körper in Alkalien unlöslich waren, so schien es geboten, noch einmal durch die Analysen festzustellen, wie weit der aus Naphtylglycin beim Erhitzen entstehende Körper von dem bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid gebildeten in der Zusammensetzung verschieden sei. Es konnten dabei die früher mitgetheilten Analysenresultate vollauf bestätigt werden.

	Berechnet für Piperazin $C_{24}H_{18}N_2O_2$	Berechnet für Anhydrid $C_{24}H_{20}N_2O_3$	Gefunden früher I.	II.	III.	IV.	jetzt V.	VI.	VII.	
C	78.7	75.0	75.1	75.3	75.5	—	75.0	—	—	pCt.
H	4.9	5.2	5.7	5.5	5.2	—	5.4	—	—	»
N	7.6	7.3	—	—	—	7.5	—	7.4	7.3	»

Danach kann an eine Identität der beiden gleich schmelzenden, aus demselben Ausgangsmaterial entstehenden Substanzen nicht gedacht werden. Der in Rede stehende Körper enthält die Elemente einer Molekel Wasser mehr als das Piperazin. Es kommen für denselben folgende drei Formeln in Betracht:

I. $C_{10}H_7N\begin{matrix}CO.CH_2\\ \\ CH_2COOH\end{matrix}NH.C_{10}H_7$.

II. $C_{10}H_7N\begin{matrix}CH_2CO\\ \\ CH_2.COOH\end{matrix}NH.C_{10}H_7$.

III. $C_{10}H_7NH.CH_2CO.O.COCH_2.NHC_{10}H_7$.

Verbindung I ist oben beschrieben, sie schmilzt bei 180° und ist in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich. Verbindung II müsste auch in den genannten Agentien löslich sein. Das ist aber bei der in Rede stehenden Substanz, wie wir uns wiederholt überzeugten, nicht der Fall. Man könnte aber daran denken, dass die Unlöslichkeit in Alkalien vielleicht auf eine Betaïn-artige Bindung, wie sie Balbiano [1]) der β-Anilidobuttersäure zuschreibt, zurückzuführen sei:

[1]) Diese Berichte XIII, 313.

$$C_{10}H_7N\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\ \\ CH_2\,.\,COO\end{matrix}NH_2(C_{10}H_7)\ .$$

Hierüber musste die Spaltung Aufschluss ertheilen. Die letztere Verbindung müsste die α-Naphtylimidodiessigsäure (Schmp. 133°) [1]), $C_{10}H_7N(CH_2\,.\,COOH)_2$, ergeben, während die oben sub III formulirte Verbindung zum Ausgangsmaterial, dem Naphtylglycin (Schmp. 198 bis 199°) zurückführen müsste.

Die Spaltung wurde dadurch erreicht, dass das Anhydrid, in Amylalkohol suspendirt, mit metallischem Natrium (3 Atome auf 1 Mol. Anhydrid) versetzt und am Kühler gekocht wurde. Nach einiger Zeit war vollständige Lösung eingetreten. Der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure in der Kälte bis zur beginnenden Rothfärbung des Tropäolinpapiers versetzt. Der Niederschlag wurde wiederholt in Soda gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt und so gereinigt. Er war in der That identisch mit dem α-Naphtylglycin. Der Schmelzpunkt lag zwischen 196—199° [2]). Aussehen, Löslichkeit, Reaction mit Silberlösung stimmten vollständig überein.

	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	71.6	71.5 pCt.
H	5.5	6.0 »

Dass eine einbasische Säure beim Erhitzen in ihr Anhydrid übergeht, ist ein eigenthümliches Verhalten. Wir kennen, soweit uns die daraufbezügliche Literatur gegenwärtig ist, nur einen derartigen Fall. Nach Böttinger [3]) soll sich das Anilinsalz der Anilglyoxylsäure, bezw. diese selbst beim Kochen in das Anhydrid verwandeln:

$$2\,C_6H_5N{:}CH.COOH = C_6H_5N{:}CH.CO.O.CO.CH{:}NC_6H_5 + H_2O.$$

Es muss aber betont werden, dass Böttinger sich über die Constitution dieses Anhydrids nicht ausgesprochen hat. Bedenkt man, dass dasselbe intensiv roth gefärbt ist und dass das Baryumsalz der Anilglyoxylsäure ein ausgezeichneter gelber Farbstoff ist, der an färbender Kraft sogar das Chromgelb überragt [4]), so kommt man zu der Vermuthung, dass die sogenannte Anilglyoxylsäure wohl eine andere Constitution haben wird, als die der oben gegebenen Formel entsprechende.

[1]) Diese Berichte XXIII, 2004.

[2]) Diese Berichte XXII, 1808.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 198, 224.

[4]) l. c., 224.

LXXXV. α-Naphtylglycinnaphtalid, $C_{10}H_7NH.CH_2.CO.NHC_{10}H_7$.

Herr Widin nahm die Einwirkung von α-Naphtylamin auf das α-Naphtylglycin in der Weise vor, dass er ein Gemenge molecularer Mengen im Oelbad etwas über 200° erhitzte, sodass die ganze Masse flüssig wurde. Nachdem die Entwicklung der Wasserdämpfe aufgehört hatte, wurde abgekühlt und die hellbraune, spröde, durchscheinende Reactionsmasse durch Auskochen mit Aether von harzigen Bestandtheilen befreit. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Präparat gereinigt und stellte schliesslich feine Nädelchen vor, deren Schmelzpunkt bei 160° lag.

Die Ausbeute betrug 49 pCt. Der Körper ist in kaltem Aether, Ligroïn nicht, in kaltem Alkohol, in heissem Aether, kaltem Benzol, kaltem Eisessig, heissem Ligroïn schwer, in heissem Eisessig, kaltem und heissem Chloroform, kaltem und heissem Aceton, heissem Benzol und Alkohol leicht löslich.

Ber. für $C_{22}H_{15}N_2O$		Gefunden
N	8.6	8.6 pCt.

Es wurde früher mitgetheilt, dass das α-Naphtylglycin beim Erhitzen nicht das erwartete αγ-Diacipiperazin sondern ein Anhydrid geliefert hat, dass man aber das gewünschte Piperazin durch Erhitzen des Glycins mit Essigsäureanhydrid darstellen kann. Es schien nun von Interesse zu untersuchen, ob eine Reaction, die zum Diacipiperazin des β-Naphtylamins geführt hatte[1]), sich auch beim α-Naphtylglycinnaphtalid würde durchführen lassen:

I. $C_{10}H_7NH.CH_2CO.NHC_{10}H_7 + Na.O.C_5H_{11}$
$= C_{10}H_7NH.CH_2CO.N(Na).C_{10}H_7 + C_5H_{11}OH.$

II. $C_{10}H_7NH.CH_2CO.NNa.C_{10}H_7 + Cl.CH_2COOC_2H_5$
$= NaCl + C_{10}H_7NH.CH_2CO.N(C_{10}H_7).CH_2.COOC_2H_5.$

III. $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\H\\C_2H_5OCOCH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7 = C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CO\,CH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7 + C_2H_5OH.$

Es ist Hrn. Widin in der That gelungen, diese Reaction durchzuführen, doch musste auf die Isolirung der Zwischenproducte verzichtet werden.

In den aus den Gleichungen berechneten Mengen wurden Natriumamylat und Naphtylglycinnaphtalid zusammengebracht und dann der Monochloressigester partienweise zugegeben. Die Reaction war sehr heftig. Nachdem neutrale Reaction eingetreten war, wurde der Amylalkohol durch Aether weggewaschen, der Rückstand mit Wasser vom Chlornatrium befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Das aus

[1]) Diese Berichte XXIII, 2007.

Eisessig krystallisirte Piperazin wurde noch mit Alkohol und Aether gewaschen und war dann rein.

α-Dinaphtyl-αγ-diacipiperazin,

$$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CO\,CH_2\end{matrix}>N\,C_{10}H_7.$$

Dasselbe schmolz bei 276° und stellte feine weisse Nadeln dar, welche in Aether und Ligroïn nicht, in kaltem Alkohol und kaltem Benzol schwer, in heissem Alkohol und Benzol, in kaltem und heissem Aceton, Chloroform und Eisessig gut löslich waren.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_2O_2$	Gefunden I	II	III	VI	V	
C	78.7	78.4	78.5	78.6	—	—	pCt.
H	4.9	5.2	5.0	4.9	—	—	»
N	7.7	—	—	—	7.7	7.7	»

Dieses Piperazin ist identisch mit dem aus α-Naphtylglycin und Essigsäureanhydrid erhaltenen.

Die Spaltung des Piperazins mit zehnprocentigem überschüssigem alkoholischem Kali in Wasserbad geht leicht vor sich. Nachdem auf Wasserzusatz keine Trübung mehr erfolgte, wurde der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Hierbei ging nur ein Theil in der Kälte in Lösung. Der Rest wurde mittelst warmen Wassers in Lösung gebracht, beide Lösungen getrennt mit Aether ausgeschüttelt und dann mit verdünnter Salzsäure bis zur beginnenden Tropäolinreaction angesäuert. So wurden zwei Säuren isolirt. Allerdings gelang es nicht, die eine, die niedriger schmolz, in reinem Zustand darzustellen. Dieselbe stellt offenbar die Spaltungssäure I dar, während die zweite sich als Napthylglycin II erwies.

$$C_{10}H_7NH-\begin{matrix}CH_2\,CO\\HOCO\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7 \qquad C_{10}H_7\,NH\,.\,CH_2\,COOH.$$

Letztere zeigte den Schmelzpunkt, das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse, wie sie früher von diesem Körper beschrieben worden sind.

Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$		Gefunden	
C	71.6	71.5	pCt.
H	5.5	5.6	»

LXXXVI. β-Naphtalidoessigsaureäthylester, $C_{10}H_7NH\,.\,CH_2COOC_2H_5$.

Die Darstellung wurde auf demselben Wege, wie bei der α-Verbindung (s. o.) erzielt. Doch wurde hier die Masse nach der Beendigung der Reaction fest. Aus der festen Masse liess sich der Ester durch Aether extrahiren. Aus der ätherischen Lösung schieden sich bald lange Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein

waren. Dieselben schmolzen bei 88° und verhielten sich gegen Lösungsmittel wie die α-Verbindung.

	Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$	Gefunden I.	II.
C	73.4	73.3	73.3 pCt.
H	6.6	6.6	6.5 »

Der Ester geht bei der Verseifung mit alkoholischem Kali (6 g Ester, 3 g Kaliumhydrat) nach 12stündigem Erhitzen im Wasserbade in das Kalisalz des β-Naphtylglycins über, welches durch verdünnte Salzsäure frei gemacht den Schmp. 136° besass.[1]) Das β-Naphtylglycin geht, wie oben erwähnt und auch früher beschrieben wurde, beim langsamen Erhitzen in das Piperazin über. Bei raschem Erhitzen dagegen spaltet das Glycin Kohlensäure ab.

Das erwähnte Piperazin wurde der Spaltung mit Alkali unterworfen, um nachzuweisen, dass es in der That die α-γ- und nicht die α-δ-Diaciverbindung war. Die erstere musste, gemäss der Gleichung I zerfallend, zum β-Naphtylglycin, die zweite nach Gleichung II zur β-Naphtylimidodiessigsäure führen.

$$\text{I. } C_{10}H_7N{<}\begin{matrix}CO\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}{>}NC_{10}H_7 + 2KOH = 2\,C_{10}H_7NH.CH_2COOK.$$

$$\text{II. } C_{10}H_7N{<}\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}{>}NC_{10}H_7 + 2KOH = C_{10}H_7N(CH_2COOK)_2 + H_2NC_{10}H_7.$$

Spaltung des β-Dinaphtyl-α-γ-diacipiperazins in β-Naphtylglycin.

Herr Moscicki stellte sich nach der früher beschriebenen Methode[2]) das Piperazin dar und schmolz dasselbe in einer Nickelschale mit überschüssigem Kalihydrat. Nachdem die Masse — unter Braunfärbung — homogen geworden war, wurde dieselbe in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure fractionirt gefällt. Der Niederschlag stellte, wenn man zuvor die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dieselbe sodann noch heiss mit Salzsäure versetzt hatte, direct nahezu reines Glycin dar vom Schmp. 132.5—135.5°.

	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$	Gefunden I.	II.
N	7.0	7.2	7.1 pCt.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Piperazin wurde nicht weiter verfolgt. Es hatte sich zwar ergeben, dass die heisse Lösung desselben in Eisessig auf Zusatz von pulverisirtem Kaliumnitrit und darauffolgende Fällung mit Wasser goldglänzende Blättchen lieferte, die aber ebenso wie das Piperazin erst

[1]) Diese Berichte XXIII, 2005.
[2]) Diese Berichte XXIII, 2006.

oberhalb bei 360° schmolzen, die Liebermann'sche Reaction nicht zeigten und denselben Stickstoffgehalt wie das Ausgangsmaterial besassen.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
N	7.6	7.7 pCt.

Acet-β-naphtylglycin, $C_{10}H_7 . N(CO . CH_3) . CH_2 . COOH$.

Herr Chwalibog erhitzte 10 g β-Naphtylglycin mit 12 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler auf 150°, destillirte sodann ab und behandelte den Rückstand mit Sodalösung. Aus der Lösung wurde durch fractionirte Fällung mit verdünnter Salzsäure neben harzigen Antheilen die gewünschte Acetylsäure erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Chloroform sich leicht von den Beimengungen trennen liess.

Die Säure krystallisirt in Nadeln, die bei 172° schmelzen, in Wasser und verdünnter Salzsäure, sowie Schwefelsäure in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze schwer löslich, ebenso in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig und concentrirten Mineralsäuren gut löslich sind.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	69.1	69.1	69.1	69.8	—	—	pCt.
H	5.3	5.4	5.4	5.5	—	—	»
N	5.8	—	—	—	5.8	5.9	»

332. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate der α-Amidopropionsäure.

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

(Eingegangen am 22. Juni.)

LXXXVII. α-Anilidopropionsäure, $C_6H_5NH . CH(CH_3)COOH$.

Diese Säure ist zuerst von F. Tiemann[1]), welcher vom Cyanhydrin des Acetaldehyds ausging, gewonnen worden:

$$CH_3.CH<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + H_2NC_6H_5 = H_2O + CH_3.CH<\begin{matrix}NHC_6H_5\\CN\end{matrix}.$$

Das zunächst erhaltene Nitril wurde in das Amid und dieses in die Säure übergeführt. Diese Säure war identisch mit der vor einigen

[1]) Diese Berichte XV, 2036.

Jahren[1]) im hiesigen Laboratorium von O. Nastvogel dargestellten Anilidopropionsäure. Der Genannte hatte die Säure durch Verseifung des aus Anilin und α-Brompropionsäureester gewonnenen Aethylesters erhalten. Der Verlauf der betreffenden Reaction war also der normale: der Anilinrest trat an die Stelle des Hydroxyls (Tiemann) bezw. Broms (Nastvogel). Die Säure erwies sich als echte α-Anilidosäure, da sie bei der Destillation, wie alle α-Anilidosäuren, Kohlensäure abgab und in die secundäre Base überging:

$$CH_3.HC<\begin{matrix}NHC_6H_5\\COOH\end{matrix} = CO_2 + C_2H_5NHC_6H_5.$$

Wir heben dieses noch einmal hervor, weil wir in einer der folgenden Abhandlungen (Kap. LXXXXVII) zeigen werden, dass der Eintritt einer weiteren Methylgruppe sowohl die Tiemann'sche, als die Nastvogel'sche Reaction in anderer Richtung verlaufen lässt.

O. Nastvogel[2]) war dann beim näheren Studium der inneren Anhydride dieser Säure zu einem auffallenden Resultat gelangt. Nach unseren seitherigen Erfahrungen findet bei den α-Anilidosäuren die Anhydrisirung beim vorsichtigen Erhitzen oder bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in dem Sinne statt, dass Diacipiperazine entstehen. Nach der Entstehung muss denselben die Constitution von

Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazinen:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CH.CO\\CO.CH\\CH_3\end{matrix}>NC_6H_5,$$

zukommen, welche, da sie zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, in zwei geometrisch-isomeren Modificationen, ähnlich den Anhydriden der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, auftreten können.

Nastvogel hatte bei der Durchführung der Reaction drei isomere Körper erhalten, die sich nach dem Verlauf der Spaltung als Diacipiperazine erwiesen:

1) Schmp. 183.5° 2) Schmp. 172—173° 3) Schmp. 144—146°.

Die von ihm beobachteten Uebergänge sind l. c. p. 2021 zusammengestellt.

Es soll nun die höchstschmelzende Modification als die »Para«-, die bei 172—173° schmelzende als die »Anti«verbindung bezeichnet werden, analog der bei den geometrisch-isomeren Bernsteinsäuren ge-

[1]) Diese Berichte XXII, 1793; vgl. Gerson, Chem. Centralbl. 1886, 791.
[2]) Diese Berichte XXIII, 2012.

wählten Bezeichnung. Diese Bezeichnung ist dadurch gerechtfertigt, dass die beiden Körper in der That in genetischem Zusammenhang stehen, indem das Antipiperazin sowohl von Nastvogel als auch von uns, wie die folgenden Versuche zeigen, aus der Paraverbindung dargestellt werden konnte, und ferner dadurch, dass diese beiden Piperazine auch auf einem andern Wege erhalten wurden.

Die Methode, die Nastvogel angewendet hatte, ergab die Bildung der isomeren Piperazine in saurer Lösung bei höherer Temperatur. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob auch in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur die Bedingungen für die Entstehung von geometrisch-isomeren Verbindungen gegeben sind. Die Beantwortung dieser Frage konnte angestrebt werden und ist in der That in bejahendem Sinne erzielt worden durch Benutzung der von Widman und Abenius[1]) zuerst ausgeführten Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Anilide der monohalogensubstituirten Essigsäuren. Hier war folgender Verlauf der Reaction zu erwarten:

$$2\,C_6H_5NH.CO.CHBr.CH_3 + 2\,KOH = H_2O + 2\,KBr$$

$$+ C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CH.CO\\CO.CH\end{matrix}\!>\!NC_6H_5.$$

$$\begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}$$

Herr Tigerstedt hat, wie später mitgetheilt werden wird, in der That auf diesem Wege Piperazine erhalten. Das weitere Studium der Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazine und ihre Vergleichung mit den Nastvogel'schen Piperazinen hat Hr. Wilde durchgeführt.

Das nach Tigerstedt's Vorschrift mit einer Ausbeute von 92 pCt. erhaltene α-Brompropionsäureanilid (Schm. 99°), $C_6H_5NH.CO.CHBr.CH_3$, wurde in Mengen von 45.6 g mit einer Lösung von 11.2 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Alkohol übergossen. Nach vierstündigem Erhitzen im Wasserbad zeigte Phenolphtaleïnpapier neutrale Reaction. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt, das Filtrat durch Erhitzen im Wasserbad im Vacuum von der grössten Menge des Alkohols befreit und dann der Krystallisation überlassen. Die nach eintägigem Stehen abgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser verrieben, filtrirt, der Rückstand mit kaltem Aether durchgerieben und abfiltrirt. Nach dem Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren schmolzen die so erhaltenen farblosen Krystalle bei 183.5°. Dieselben erwiesen sich als identisch mit dem oben genannten Parapiperazin Nastvogel's.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 296.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C	73.5	73.2 pCt.
H	6.1	6.3 »

Die wässrigen Auskochungen gaben noch geringe Mengen desselben in langen Nadeln krystallisirenden Parapiperazins. Die ätherischen Filtrate dieses Piperazins lieferten niedriger schmelzende Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol gereinigt wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol war der Schmelzpunkt 172—173°.

Der Körper stellte farblose Prismen dar, die identisch waren mit dem zweiten Nastvogel'schen Piperazin: der »Anti«modification.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C	73.5	73.3 pCt.
H	6.1	6.4 »

In den ätherischen Mutterlaugen war aber noch ein dritter krystallinischer Körper vorhanden. Dieselben waren anfangs dickflüssig und ölig. Sie wurden, da in ihnen Anilin vorhanden sein konnte, mit concentrirter Salzsäure versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Aus den Benzollösungen resultirten nach dem Einengen im Vacuum auf Zusatz von Ligroïn zunächst Krystalle, die bei 165—169°, nach dem Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol aber bei 172 bis 173° schmolzen und mit dem eben beschriebenen Piperazin identisch waren. Beim weiteren Einengen der Filtrate schied sich ein Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn resultirten schneeweisse, zu halbkugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln, die bei 62—63° schmolzen. Dieselben sind kein Piperazin, sondern:

α-Aethoxypropionsäureanilid, $C_6H_5NH.CO.CH(OC_2H_5)CH_3$.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	68.4	68.5	— pCt.
H	7.8	8.0	— »
N	7.3	—	7.3 »

Diese Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, concentrirter Schwefelsäure und in heissem Ligroïn, wenig löslich in kaltem Ligroïn, unlöslich in kaltem, etwas löslicher in heissem Wasser. Ihre Entstehung ist aus folgender Gleichung verständlich:

$$C_6H_5NH.CO.CHBr.CH_3 + KOH + HO.C_2H_5 = KBr + H_2O + C_6H_5NH.CO.CH(OC_2H_5)CH_3.$$

Neben dieser Verbindung waren in den ursprünglich erhaltenen öligen Mutterlaugen noch geringe Mengen der beiden Piperazine (Schmp. 183° und Schmp. 172—173°) vorhanden, die den mit Salzsäure versetzten Oelen durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden konnten.

Der Process war so verlaufen, dass in der Hauptmenge die Aethoxyverbindung, in geringer Menge die beiden Piperazine entstanden waren. Die Mengen der beiden letzteren betrugen ungefähr 10 g hochschmelzendes und 2 g niedrigschmelzendes. Der Process wurde dreimal mit demselben Resultat durchgeführt.

Es standen schliesslich 30 g des Parapiperazins (Schmp. 183.5°) zur Verfügung. 5 g davon wurden mit 15 g Kalihydrat und 150 g Wasser bis zur völligen Lösung am Kühler gekocht, dann nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt und die wässrige Salzlösung mit Salzsäure bis zur beginnenden Rothfärbung des Tropäolinpapiers angesäuert. Die ausgeschiedene gelbliche, harzige Säure wurde mit Aether aufgenommen, weitere Antheile derselben der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen und die Säure nach dem Verdunsten des Aethers auf 120° erhitzt. Dabei spaltete sich deutlich Wasser und in geringer Menge auch Kohlensäure ab. Die Hauptmasse, 4.5 g, war in verdünntem Ammoniak unlöslich und schmolz zwischen 130—140°. Aus dem ammoniakalischen Filtrat fiel auf Zusatz von Salzsäure noch eine geringe Menge einer flockigen Säure, die unter vorherigem Erweichen bei 92° klar geschmolzen war. Dieselbe war in Soda leicht löslich und wurde aus der Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Der Verlauf des Processes war nach dem Mitgetheilten ein nahezu quantitativer. Es handelte sich nun darum, nachzuweisen, welches der drei Piperazine aus der Spaltungssäure entstanden war: nach Nastvogel wäre das Piperazin (Schmp. 144—146°) oder das Piperazin (Schmp. 172—173°) zu erwarten gewesen. Die anfänglich beobachteten Schmelzpunkte kamen in der That dem ersteren Intervall sehr nahe. Aber bei einer sorgfältig durchgeführten systematischen Krystallisation aus 50 procentigem Alkohol gelang es mit aller Sicherheit, das Piperazin Schmp. 172—173° als Hauptproduct zu isoliren.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C	73.5	73.2 pCt.
H	6.1	6.6 »

Die Substanz krystallisirte aus Benzol in denselben Formen, wie das direct erhaltene Piperazin (Schmp. 172—173°) und war auch sonst in allen Eigenschaften mit diesem identisch.

Aus den Mutterlaugen wurden zwar niedriger schmelzende Antheile isolirt, dieselben besassen aber keinen constanten Schmelzpunkt

und konnten durch wiederholtes Umkrystallisiren in ihrem Schmelzpunkt fortwährend erhöht werden.

Vergleicht man dieses Resultat mit den von Nastvogel[1]) mitgetheilten Umlagerungen, so sind auf diesem zweiten Wege zwei der Nastvogel'schen Piperazine erhalten worden. Ferner ist die von Nastvogel durchgeführte Umlagerung des Parapiperazins (Schmp. 183.5°) in das bei 172—173° schmelzende auch hier constatirt worden. Aber die Natur des von Nastvogel sowohl direct aus der Anilidopropionssäure, als aus dem Parapiperazin (Schmp. 183.5°) gewonnenen Piperazins (Schmp. 144—146°), dem wir nicht begegnet sind, konnte so nicht aufgeklärt werden.

Nach den beim Paratolylglycin gemachten Erfahrungen stellte das auch dort im Gegensatz zu den herrschenden Theorien aufgefundene zweite Piperazin ein Structurisomeres dar (siehe Kap. LXXX). Wenn hier die Isomerie auf einem analogen Verhältniss beruhte, so müsste das Piperazin Nastvogels (Schmp. 144—146°) folgende Formel besitzen: $C_6H_5N<\begin{matrix}CH(CH_3).CO\\CH(CH_3).CO\end{matrix}>NC_6H_5$ d. h. es müsste ein $\alpha\delta$-Dimethyl-$\beta\gamma$-diacipiperazin sein. In diesem Falle war bei der durchgreifenden Spaltung die zweibasische Säure $C_6H_5N<\begin{matrix}CH(CH_3).COOH\\CH(CH_3).COOH\end{matrix}$ Phenylimidodipropionsäure zu erwarten, während die früher angenommene Formel eines $\beta\delta$-Diacipiperazins zur Anilidopropionsäure zurückführt:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\CO(CH_3)CH\end{matrix}>NC_6H_5+2H_2O=2C_6H_5NH.CH(CH_3).COOH.$$

Nastvogel selbst konnte diese Spaltung nicht erreichen, nachdem aber an anderen Diacipiperazinen im hiesigen Laboratorium beobachtet worden war, dass aus denselben, wenn sie mit wässrigem und alkoholischem Kali nur zur Piperazinsäure gespalten werden, durch Natrium und Amylalkohol die Ausgangssäuren wieder gewonnen werden können (vgl. Kap. LXXVI), so wendeten wir diese Methode an, um die Nastvogel'schen Piperazine zu spalten. Gespalten wurde vorläufig das Piperazin Schmp. 183.5°, sowie ein von Nastvogel herrührendes Präparat (Schmp. 145—155). Aus beiden Producten konnte bisher nur die einbasische Säure: Anilidopropionsäure (Schmp. 162°) isolirt werden.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden I.	II.
C	65.5	65.4	— pCt.
H	6.7	6.6	— »
N	8.5	—	8.5 »

[1]) l. c. p. 2021.

LXXXVIII. α-Orthotoluidopropionsäureäthylester, $CH_3 . C_6H_4NH . CH(CH_3)COOC_2H_5$.

Hr. Grünberg erhitzte 5 Theile *o*-Toluidin und 2 Theile α-Brompropionsäureester am Steigrohr im Wasserbade. Nach 2—3 Stunden wurde die Reaction als beendigt angesehen, sodann das umkrystallisirte bromwasserstoffsaure Toluidin in Wasser aufgelöst und das sich abscheidende Oel geschieden, getrocknet und destillirt. Die Ausbeute an rohem Ester betrug 75—85 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Der reine Ester stellt ein schwach gelbgefärbtes Oel von angenehmem Geruch dar, welches bei 20° das specifische Gewicht 1.047 gegen Wasser gleicher Temperatur hat und bei 760 mm zwischen 277 und 278° destillirt.

	Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden I.	II.
C	69.6	69.0	69.1 pCt.
H	8.2	8.2	8.1 »

Da bei der Rectification des Esters ziemlich viel verloren ging (die Ausbeute an reinem Ester betrug 40—50 pCt.), so wurde zur Darstellung der Säure der nicht destillirte Ester verwendet und die Verseifung desselben mit wässrigem Kali im Dampfstrom vorgenommen. Nachdem die Masse homogen geworden und das überdestillirende Wasser kein Toluidin mehr mitnahm, wurde durch verdünnte Salzsäure fractionirt gefällt. Es resultirten schliesslich glänzende weisse Blättchen, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden.

Die α-*o*-Toluidopropionsäure schmilzt zwischen 112 und 115°.[1]) Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; Schwefelkohlenstoff und Ligroïn lösen schwer, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht. Die Säure ist in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, ebenso in Natriumcarbonatlösung.

Die ammoniakalische Lösung der Säure reducirt Silberlösung in der Wärme unter Spiegelbildung. Schon bei 160° giebt die Säure deutlich Kohlensäure ab. Auch bei längerem vorsichtigen Erhitzen konnte kein Piperazin erhalten werden, obwohl Antheile entstanden, die in Soda unlöslich waren. Es gelang aber aus keinem Lösungsmittel Krystalle zu isoliren.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	67.0	66.8 pCt.
H	7.4	7.4 »

Ob die Säure identisch ist mit der von F. Tiemann und R. Stephan[2]) früher erwähnten Toluidopropionsäure konnte nicht

[1]) vergl. Gerson, Chem. Centralblatt 1886, 791.

[2]) Diese Berichte XV, 2039.

entschieden werden, da die Beobachtungen der genannten Forscher keine Anhaltspunkte zur Identificirung gewähren.

Acet-*o*-toluidopropionsäure,

$CH_3 . C_6 H_4 N (COCH_3) CH (CH_3) COOH.$

Zur Darstellung dieser Säure wurde die zuvor beschriebene Substanz mit der molecularen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler auf 160° erhitzt, sodann die Essigsäure abdestillirt und wiederum am Steigrohr zwei Stunden auf 180° erhitzt. Die Reactionsmasse löste sich in Soda vollständig auf, es war also kein Piperazin entstanden. Aus der wässrigen Salzlösung fällte Salzsäure eine neue krystallinische Verbindung, die bei 170—172° schmolz und in überschüssiger verdünnter Salzsäure unlöslich war. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden glänzend weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 177° erhalten, die in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, kalter verdünnter und concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure schwer löslich, in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, Alkalien, heisser concentrirter Salz- und Schwefelsäure leicht löslich waren.

	Berechnet für $C_{12} H_{15} NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	65.2	65.5	65.5	—	—	pCt.
H	6.8	6.8	6.8	—	—	»
N	6.3	—	—	6.6	6.6	»

LXXXIX. *α*-Paratoluidopropionsäureäthylester,

$CH_3 C_6 H_4 NH . CH . CH_3 . COOC_2 H_5.$

Herr Goldblatt hat die folgenden Versuche durchgeführt:

3 Mol. *p*-Toluidin und 1 Mol. α-Brompropionsäureester wurden gemischt und erwärmt. Aus der anfangs eingetretenen Lösung schieden sich bald Krystalle des bromwasserstoffsauren Toluidins ab. Es musste nun, um die Reaction zu vollenden, unter beständigem Umrühren zwei Stunden im Wasserbad weiter gekocht werden. Der entstandene Ester wurde mit Wasser, Essigsäure und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt. Die Ausbeute an toluidinfreiem Rohester betrug 80—90 pCt. In diesem Zustand wurde derselbe der Verseifung unterworfen. Zur Analyse aber wurde er zweimal destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen 278—279° überging. Der Ester erstarrte bald zu grossen Tafeln, die bei 35° schmolzen.

	Ber. für $C_{12} H_{17} NO_2$	Gefunden
C	69.6	69.2 pCt.
H	8.2	8.2 »

Die in der üblichen Weise vorgenommene Verseifung mit wässrigem Kali im Dampfstrom führte zu der

α-Paratoluidopropionsäure, $CH_3C_6H_4NH.CH(CH_3)COOH$, welche aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt schöne silberglänzende Blättchen, die in ihrem Aussehen den Fischschuppen ähnlich sind, darstellt. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°. Die Ausbeute betrug 75—80 pCt. Die Säure zeigt die Glycinreaction mit Silberlösung, ist in wässrigen Alkali- und Mineralsäuren leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn, kaltem Wasser, Benzol und verdünnter kalter Essigsäure, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Alkohol, Eisessig und in heissem Benzol.

Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$		Gefunden
C	67.0	66.7 pCt.
H	7.4	7.3 »

Beim Erhitzen der Säure spielen sich zwei Processe ab:

I. die Abspaltung von Wasser und die Bildung der Piperazine:

$$C_7H_7N<\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\CO(CH_3)CH\end{matrix}>NC_7H_7.$$

II. Die Abspaltung von Kohlensäure und die Bildung der Base: $CH_3C_6H_4NH.C_2H_5$.

Bei raschem Destilliren findet fast nur die zweite Reaction statt. Bei langsamen Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 200—210° dagegen gelingt es die erste Reaction wenigstens soweit durchzuführen, dass in Alkali unlösliche Krystalle isolirt werden können. Die Reactionsmasse wurde zunächst zur Entfernung der unzersetzten Säure mit wässriger Sodalösung behandelt und dann der körnig gewordene Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die hierdurch erhaltenen farblosen Krystalle schmolzen zwischen 235 und 240°. Durch fractionirtes Verdünnen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser konnten weitere krystallinische Antheile gefällt werden, deren Schmelzpunkte bedeutent niedriger lagen (176—180°). Es waren offenbar, was sich auch später bestätigte, zwei Piperazine entstanden, deren Isomerie auf geometrische Gründe (zwei asymmetrische Kohlenstoffatome) zurückgeführt werden muss. Eine Wiederholung des Versuches im Wasserstoffstrom ergab, dass bei der angewendeten Temperatur (200—210°) die Säure 8 pCt. Kohlensäure abspaltete. Die Ausbeute namentlich an dem niedrig schmelzenden Piperazin war sehr gering. Es wurde daher die Abspaltung von Wasser durch Essigsäureanhydrid bewerkstelligt. Bevor wir diese Processe beschreiben, wollen wir noch erwähnen, dass die Säure bei der Destillation das aus obigem Schema II zu erwartende Aethyl-*p*-toluidin vom Sp. 217° in der That lieferte und dass dasselbe durch Destillation mit Essigsäureanhydrid in das bei 258° siedende Acetäthyl-*o*-toluidin überging, welches mit dem von Norton und Livermore[1]) dargestellten identificirt wurde.

[1]) Diese Berichte XX, 2271.

Acet-*p*-Toluidopropionsäure,
$CH_3 . C_6 H_4 N(COCH_3)CH(CH_3)COOH$.

3 Moleküle Essigsäureanhydrid und 1 Molekül Säure wurden am Kühler auf 205—220° erhitzt und diese Temperatur 2 Stunden beibehalten. Dann wurde im Kohlensäurestrom bei 140° die Essigsäure abdestillirt und abermals auf 210° während zweier Stunden erhitzt. Die bräunlich gefärbte Schmelze wurde mit Sodalösung behandelt. Der körnig gewordene Rückstand enthielt die beiden Piperazine, die unten weiter beschrieben sind. Aus der Sodalösung wurden durch fractionirtes Ansäuern mit verdünnter Salzsäure anfangs harzige Antheile, sodann, namentlich beim Reiben mit dem Glasstab, farblose Krystalle erhalten, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, fast den gleichen Schmelzpunkt wie die Ausgangssäure zeigten, aber durch die Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure sich von dieser unterscheiden bezw. trennen liessen. Aus den zuerst niedergeschlagenen harzigen Antheilen liessen sich durch Wiederlösen in Alkali und Fällung mit Säuren noch weitere Antheile der Acetylsäure gewinnen.

Der Schmelzpunkt der zweimal aus Alkohol umkrystallisirten Säure lag constant bei 166°. Die Säure stellt zarte weisse Blättchen von starkem Silberglanz dar. Die Ausbeute betrug 15—20 pCt. Die Substanz ist in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, kaltem Benzol, Ligroïn, kalten Mineralsäuren schwer, in absolutem Aether, kaltem Aceton, heissen verdünnten Mineralsäuren wenig, in Eisessig, heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, heissem Aceton und heissem Benzol gut löslich.

Dieselbe Säure konnte mit 70 pCt. Ausbeute durch Uebergiessen der Toluidopropionsäure mit Acetylchlorid (1 Mol. auf 1 Mol.) dargestellt werden. Die Reinigung geschah auch hier mit Soda, Salzsäure und Alkohol.

Ber. für $C_{13}H_{15}NO_3$		Gefunden
C	65.2	65.6 pCt.
H	6.8	6.8 »

Di-*p*-Tolyl-α-γ-diacipiperazine,

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\CO(CH_3)HC\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$$

(zwei geometrisch-isomere Modificationen).

Der zuvor erwähnte, in Soda unlösliche Antheil der Reactionsmasse wurde einer systematischen fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen. Die einzelnen Schmelzpunktsintervalle waren sowohl bei den durch Erhitzen der Toluidopropionsäure als bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhaltenen Präparaten ganz ähnliche. Die Ausbeute an Piperazingemisch betrug im letzteren Falle 60—65 pCt. In Bezug auf das Verhältniss sei noch bemerkt, dass

durch Erhitzen der Säure allein in vorwiegender Menge die Para- (hochschmelzende), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid hauptsächlich die Anti- (niedrigschmelzende) Modification entstand. Das Paraderivat schmolz schliesslich glatt bei 248°, während das Antipiperazin, nur schwer vom hochschmelzenden trennbar, zwischen 191 und 195° schmolz. Das Parapiperazin krystallisirt in durchsichtigen farblosen Nadeln, welche unter dem Mikroskop schräg abgeschnittene Prismen darstellen, das Antipiperazin in langgestreckten Prismen.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_2$	Gefunden Para I.	Para II.	Anti III.	Anti IV.	Anti V.	
C	74.5	74.2	—	74.3	74.7	—	pCt.
H	6.8	7.0	—	6.9	6.9	—	»
N	8.7	—	8.8	—	—	8.8	»

Die Löslichkeitsverhältnisse beider Piperazine sind aus folgender Tabelle ersichtlich, in welcher P die Para, A die Antimodification, k kalt, h heiss bedeutet. Wasser: beide unlöslich; Benzol k: beide ziemlich, h: beide leicht löslich; Aceton k: beide wenig, h: P leicht, A löslich; Ligroïn k und h: beide unlöslich; Chloroform k und h: P sehr leicht, A leicht löslich; Alkohol k: beide wenig, h: beide leicht löslich (s. o.); Eisessig: beide löslich; Aether: beide unlöslich; Schwefelkohlenstoff, verdünnte Mineralsäuren, Alkalien: beide unlöslich.

LXXXX. α-Naphtalidopropionsäureäthylester, $C_{10}H_7NH.CH(CH_3)COOC_2H_5$.

25 g α-Brompropionsäureäthylester wurden mit 39.5 g α-Naphtylamin im Oelbad auf 165° erhitzt. Nach einer Stunde war der grösste Theil der Masse fest geworden. Dieselbe wurde dann mit Wasser ausgekocht und schliesslich mit ganz verdünnter Essigsäure gewaschen. Es hinterblieb ein Oel, welches nach einiger Zeit zu Wärzchen krystallisirte. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war die Verbindung rein und schmolz bei 65.5°. Der Ester, der fast immer in der Form von kleinen Wärzchen krystallisirt, war in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht löslich in diesen Lösungsmitteln in der Hitze, sowie in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

	Ber. für $C_{15}H_{17}NO_2$	Gefunden
C	74.1	74.4 pCt.
H	7.0	7.2 »

α-Naphtalidopropionsäure, $C_{10}H_7NH.CH(CH_3)COOH$.

Die Säure wurde aus dem Ester durch Verseifen mit Kali im Dampfstrom gewonnen. Aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt, stellte sie zunächst einen braunen Niederschlag dar, der zwischen 162 und 165° schmolz. Zur Reinigung wurde sie wiederholt

in Ammoniumcarbonat gelöst und durch Essigsäure fractionirt gefällt; Beimengungen wurden durch Aether entfernt. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirte die Säure in kleinen glänzenden Blättchen, die bei 160—161° schmolzen und bei dieser Temperatur Gasbläschen aufsteigen liessen. Da die Reinigung grösserer Mengen der Säure auf diesem Weg kein befriedigendes Resultat gab, versuchten wir dieselbe direct aus der Brompropionsäure darzustellen.

86 g α-Naphtylamin wurden mit 46 g Brompropionsäure und 1 Liter Wasser am Rückflusskühler im Babo'schen Trichter erhitzt. Nach einer Stunde war der grösste Theil in Lösung gegangen, während sich am Boden des Kolbens ein dunkel gefärbtes Oel abgeschieden hatte; auf Zusatz von 100 ccm conc. Salzsäure ging auch dieses in Lösung und es wurde nunmehr die klare Reactionsflüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach dem Erkalten von dem abgeschiedenen α-Naphtylamin abfiltrirt. Verdünnte Schwefelsäure fällte aus dem Filtrate zuerst harzige Antheile in geringer Menge und darauf eine nur wenig gefärbte feinkörnige Säure, deren Schmelzpunkt zwischen 156—160° lag. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt schmolz das Product bei 161°. Der Schmelzpunkt änderte sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr.

Die Ausbeute betrug ca. 60 pCt.

Die Analyse ergab, dass die gewünschte Säure vorlag:

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$		Gefunden
C	72.6	72.5 pCt.
H	6.1	6.1 »

Die Säure krystallisirt aus Benzol in farblosen Schüppchen, die in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich sind. In Soda, wie in verdünnter Salzsäure sind sie ebenfalls leicht löslich. Die Salze der Säure sind in viel Wasser fast alle löslich. Nur das Mercurosalz, das Bleisalz (welches in heissem Wasser zum grössten Theil löslich ist) und das Silbersalz machen eine Ausnahme. Letzteres zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Spiegelbildung.

Die bei der Schmelzpunktsbestimmung beobachtete Gasentwicklung gab Veranlassung die Säure zu destilliren. Dabei trat reichlich Kohlensäure auf. Bei der Rectification des Destillates ging der grösste Theil unter einem Druck von 771 mm bei 303—305° über. Das Destillat stellt ein hellgelbes, bald dunkelndes Oel dar, welches sehr schwer beweglich war, aber nicht erstarrte. Nach der Gleichung

$$C_{10}H_7NH.CH(CH_3)COOH = CO_2 + C_{10}H_7NH.C_2H_5$$

war Aethyl-α-naphtylamin zu erwarten. Dieses besitzt in der That den Siedepunkt 303° und ist schon früher von Limpricht[1]),

[1]) Ann. Chem. Pharm. 99, 117.

Bernthsen[1]), Bamberger und Helwig[2]) beschrieben worden. Unsere Base stimmte mit den Angaben der genannten Forscher in Bezug auf ihre Eigenschaften vollständig überein. Das salzsaure Salz krystallisirt in Warzen, die bei ca. 200° schmolzen und sich unzersetzt destilliren liessen. Auch aus absolutem Alkohol konnte dasselbe unzersetzt umkrystallisirt werden (Schmp. ca. 201°). Bernthsen hat dieses Salz ebenfalls dargestellt und angegeben, dass die warzenförmigen Krystalle bei ca. 193° schmelzen.

LXXXXI. β-Naphtalidopropionsäureäthylester, $C_{10}H_7NH.CH(CH_3)COOC_2H_5$.

Die Reaction, in derselben Weise wie bei der α-Verbindung durchgeführt, zeigte einen theilweise abweichenden Verlauf. 25 g Brompropionsäureester und 39.5 g β-Naphtylamin waren 2 Stunden lang auf 165° erhitzt worden. Die Masse wurde dann viermal mit Wasser ausgekocht, zuletzt unter Zusatz von etwas Essigsäure. Als der in der Kälte erhärtete Rückstand mit Alkohol gekocht wurde, zeigte es sich, dass ein Theil desselben in Alkohol schwer löslich war. Durch fractionirtes Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, zwei Körper zu isoliren: der eine, leicht lösliche, vom Schmp. 84°, erwies sich als der gesuchte Ester. Der andere schmolz bei 172°. An eine Isomerie zu denken verbot das Resultat der Analyse. Wir sind nun diesem Körper auch bei den sämmtlichen im Folgenden beschriebenen Umsetzungen des β-Naphtylamins mit α-Bromnormal- und α-Bromisobuttersäureester begegnet und konnten den Nachweis erbringen, dass hier Dinaphtylamin vorlag.

	Ber. für $C_{20}H_{15}N$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	89.2	88.9	89.0	—	—	pCt.
H	5.6	5.8	6.0	—	—	»
N	5.2	—	—	5.7	5.7	»

Die Substanz stimmt im Schmelzpunkt, dem Aussehen, der Löslichkeit, ferner im Verhalten zu Pikrinsäure und zu Acetylchlorid vollständig mit dem bekannten ββ-Dinaphtylamin überein. Das Pikrat schmolz bei 167°, krystallisirte aus Benzol in feinen Nadeln; das Acetylproduct schmolz bei 114° und konnte durch Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse mit Leichtigkeit mit dem von Benz[3]) beschriebenen Acetyldinaphtylamin identificirt werden.

	Ber. für $C_{22}H_{17}NO$	Gefunden
N	4.5	4.3 pCt.

[1]) Diese Berichte XI, 1761.
[2]) Diese Berichte XXII, 1312.
[3]) Diese Berichte XVI, 20.

Die Entstehung des Dinaphtylamins bei den erwähnten Reactionen ist auf folgende Weise zu interpretiren:

$$\text{I. } \begin{matrix} C_{10}H_7NH_2 \\ C_{10}H_7NH_2 \end{matrix} + Br \cdot \dot{C}(X) \cdot Y \cdot COOC_2H_5 = C_{10}H_7NH \cdot \dot{C}(X) \cdot Y \cdot COOC_2H_5 + C_{10}H_7NH_3Br.$$

$$\text{II. } C_{10}H_7NH_3Br + C_{10}H_7NH_2 = NH_4Br + C_{10}H_7NH \cdot C_{10}H_7.$$

Das nach der Gleichung II zu erwartende Bromammonium konnte in der That in allen Fällen nachgewiesen werden.

Der gesuchte Ester befand sich nun in den alkoholischen Mutterlaugen und krystallisirte aus diesen in schönen säulenförmigen Prismen aus. Der Schmelzpunkt lag bei 84°. Der Körper war ausser in Wasser, kaltem Ligroïn und kaltem Eisessig in den übrigen indifferenten Lösungsmitteln gut löslich.

	Ber. für $C_{15}H_{17}NO_2$	Gefunden
C	74.1	74.2 pCt.
H	7.0	7.1 »

Ausser den genannten Körpern war in den Reactionsmassen noch freies Naphtylamin vorhanden, welches durch die Reaction mit salpetrigsäurehaltigem Alkohol und Salzsäure nachgewiesen wurde. Da die Ausbeute an Ester nach diesem Verfahren eine unbefriedigende war, so versuchten wir, um die Bildung des Dinaphtylamins zu verhindern, den abzuspaltenden Bromwasserstoff durch Natriumcarbonat zu binden.

100 g Brompropionsäureester, 80 g β-Naphtylamin und 70 g calcinirte Soda, 5 — 6 Stunden auf 160 — 165° erhitzt, gaben nach dem Ausschütteln mit Aether und dem Abdestilliren des letzteren: 58 g des zwischen 84 und 85° schmelzenden β-Naphtalidopropionsäureesters.

Die Verseifung des Esters wurde in der Weise vorgenommen, dass 58 g desselben mit 60 g Kalihydrat und 60 g Wasser 7—8 Stunden gekocht wurden. Aus der alkalischen Lösung wurde die Säure durch fractionirtes Fällen mit Essigsäure frei gemacht. Die Reinigung bot indessen Schwierigkeiten, so dass wir auch hier, der Einfachheit wegen, dazu schritten, die Säure direct darzustellen unter Umgehung des Esters.

β-Naphtalido-α-propionsäure, $C_{10}H_7NH \cdot CH \cdot (CH_3)COOH$.

46 g Brompropionsäure wurden mit 86 g β-Naphtylamin und einem Liter Wasser erhitzt. Die Masse schmolz zunächst unter dem Wasser und wandelte sich bald, namentlich beim Schütteln, in ein Haufwerk krystallinischer Nädelchen um, die auch nach anderthalbstündigem Kochen nicht vollständig in Lösung gingen. Es wurde dann die Masse mit 500 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, aufgekocht und dann mit

Natronlauge alkalisch gemacht. Diese Procedur war nothwendig, um das zuerst gebildete Naphtylaminsalz der Säure, welches durch Alkali nur unvollständig zersetzt wird[1]), zu zerlegen. Aus der vom ausgeschiedenen β-Naphtylamin abfiltrirten alkalischen Lösung wurde durch verdünnte Schwefelsäure fractionirt die Säure in Freiheit gesetzt und so mit einer Ausbeute von ca. 89 pCt. dieselbe gefällt. Die zuerst ausgeschiedenen Antheile wurden noch einmal in Soda gelöst und wieder mit Schwefelsäure gefällt, wodurch noch Reste der reinen Säure isolirt wurden. Letztere schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter geringer Gasentwicklung bei 170—171°.

	Ber. für $C_{13}H_{13}NO_3$	Gefunden I.	II.	
C	72.6	72.4	—	pCt.
H	6.1	6.3	—	»
N	6.5	—	6.8	»

Die Säure ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und kaltem Wasser; wenig löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol, Aether; löslich in heissem Eisessig, Alkohol; ziemlich löslich in heissem Aether und Benzol. Mineralsäuren, auch verdünnte, lösen namentlich beim Erwärmen sofort. Von den Salzen sind die der Erdalkalien und des Magnesiums leicht, des Silbers, Zinks, Cobalts, Nickels und Cadmiums in kaltem Wasser grösstentheils löslich. Das Mercurisalz ist löslich, das Mercurosalz und das Bleisalz dagegen sind schwer löslich. Das Kupfersalz, mit Kupfersulfat oder -acetat aus der Ammoniumsalzlösung anfangs hellgrün gefällt, färbt sich bald dunkel. Auch das Silbersalz zersetzt sich, namentlich beim Kochen mit Wasser, rasch unter Spiegelbildung.

Aethyl-β-naphtylamin, $C_{10}H_7NH.C_2H_5$.

Die Säure giebt beim Destilliren Kohlensäure ab; zwischen 307 und 310°, unter einem Druck von 772 mm, ging ein dickflüssiges Oel über, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Der Siedepunkt desselben lag, nachdem es durch Behandeln mit Soda von geringen Mengen mitgerissener Säure befreit war, nach Pawlewski's Methode bestimmt, bei 760 mm zwischen 315—316°. Zur Identificirung der Base wurde das in Blättchen krystallisirende, zwischen 230—233° schmelzende salzsaure Salz dargestellt. Bamberger und Müller[2]), sowie Henriques[3]) geben für dasselbe den Schmelzpunkt 235°, für die Base den Siedepunkt 305° bei 716 mm an.

---

[1]) Vgl. diese Berichte XXIII, 2005.
[2]) Diese Berichte XXII, 1297.
[3]) Diese Berichte XVII, 2669.

Acetyl-β-naphtalidopropionsäure, $C_{10}H_7 . N(COCH_3)CH(CH_3)COOH$.

Werden 3 g Säure mit 10 ccm Acetylchlorid übergossen, so tritt in der Kälte keine äusserlich wahrnehmbare Reaction ein. Erhitzt man jedoch das Gemisch einige Zeit am Rückflusskühler, so erfolgt nach etwa halbstündigem Erhitzen völlige Lösung. Auf Zusatz von verdünnter Sodalösung zu der erkalteten, zähflüssigen Reactionsmasse blieb ein beträchtlicher Theil ungelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wobei ein nur wenig gefärbter Körper niederfiel (ungefähr 0.6 g). Der Schmelzpunkt dieser rohen Säure lag bei 197—199°. Die von drei Darstellungen vereinigten gleichen Antheile wurden wiederholt in Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroïn bis zur eben entstandenen Trübung versetzt. Beim Reiben krystallisirte die Säure alsbald in farblosen, schiefwinkligen Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 199—200° lag. Dieses ist der der reinen Acetylsäure zukommende Schmelzpunkt.

Ber. für $C_{15}H_{15}NO_3$		Gefunden
C	70.0	69.3 pCt.
H	5.8	6.0 »

Die Säure ist unlöslich in Ligroïn und in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem und in heissem Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure. In Aceton, Eisessig, Alkohol und Chloroform ist sie, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich, ebenso in heissem Aether, weniger in heissem Benzol und in Aether in der Kälte. In kaltem Benzol ist sie nur wenig löslich.

Der in verdünnter Soda unlösliche Antheil bei der oben beschriebenen Darstellung wurde nach dem Abpressen und Trocknen mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der dabei ungelöst gebliebene Rückstand schmolz zwischen 268—270°. Der Körper war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, von Chloroform wurde er indessen ziemlich leicht aufgenommen und konnte aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol gefällt worden. Die so erhaltene Verbindung schmolz bei 269° und erwies sich in der Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen als völlig identisch mit dem von Herrn Tigerstedt später zu beschreibenden

β-Dinaphtyl-α-γ-Dimethyl-β-δ-Diacipiperazin.

$$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\CO(CH_3)HC\end{matrix}>N . C_{10}H_7.$$

333. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Derivate der α-Amidonormalbuttersäure.

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

(Eingegangen am 22. Juni.)

LXXXXII. Anilidonormalbuttersäure, $C_6H_5NH.CH(C_2H_5)COOH$.

Diese Säure ist schon früher[1]) durch Verseifung des Esters dargestellt worden. Geht man von der α-Bromnormalbuttersäure aus, so vollzieht sich die Reaction in kurzer Zeit mit nahezu quantitativem Verlauf.

Zur Darstellung wurden 83 g Brombuttersäure mit 93 g Anilin und 200 g Wasser bis zur erfolgten Auflösung erhitzt, hierauf 50 ccm verdünnter Salzsäure zugesetzt und nach kurzem Aufkochen die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nachdem in etwa einer Stunde das Anilin durch Destillation im Wasserdampfstrom abgetrieben worden war, wurde die nur wenig gefärbte Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach tropäolinsauren Reaction versetzt, wobei ein dichter weisser Niederschlag ausfiel, der nach dem Absaugen und Pressen aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Hierbei wurden 80.5 g der bei 143° schmelzenden Säure statt 89.5 g erhalten — somit ca. 90 pCt. Ausbeute. Die Säure stimmte in allen ihren Eigenschaften mit der von Nastvogel[2]) dargestellten überein.

Von den weiteren Eigenschaften der Säure sei noch erwähnt, dass die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes nur mit Mercuro- und Bleisalzen, sowie mit Silbernitrat krystallinische Fällungen giebt. Von diesen ist das Silbersalz in kaltem, das Bleisalz in heissem und das Mercurosalz schwer in Wasser löslich. Mit Cobalt-, Nickel-, Cadmium-, Mangan- und Mercurisalzen entstehen nur ganz schwache Trübungen, mit Kupfersulfatlösung dagegen eine intensiv grüne Färbung, aber kein Niederschlag.

Normalpropylanilin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_2H_5$.

Wird die Anilidonormalbuttersäure unter raschem Erhitzen über freiem Feuer destillirt, so tritt massenhafte Kohlensäureentwicklung auf, indem gleichzeitig ein etwa gefärbtes Oel von nicht unangenehmem Geruch überdestillirt. Das Destillat, das im Vorlauf bis 220° theilweise erstarrt war, wurde mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung versetzt, wobei die Krystalle in Lösung gingen und ein auf der Oberfläche schwimmendes Oel hinterblieb. Aus der Sodalösung konnte durch Salzsäure die ursprüngliche Säure Schmp. 143°

---

[1]) Nastvogel, diese Berichte XXII, 1795 und XXIII, 2011; Duvillier, Ann. de Chim. [5] 20, 203.

[2]) loc. cit.

wieder isolirt werden. Das Oel wurde geschieden und nochmals fractionirt. Dabei ging der Hauptantheil bei 216—220°, Barom. = 750 mm, als hell gefärbtes Oel über, das durch den Siedepunkt und durch das weiter unten beschriebene Acetylderivat als das normale Propylanilin[1]) erkannt wurde.

Acetnormalpropylanilin, $C_6H_5 . N(COCH_3) . CH_2 . C_2H_5$.

Das bei 216—220° aufgefangene Destillat wurde mit der etwa 3fachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt, wobei freiwillige Erwärmung auftrat, und über freiem Feuer destillirt. Nachdem die Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid übergegangen waren, stieg der Quecksilberfaden des Thermometers sehr rasch und destillirte fast die ganze Menge (Barm. = 769 mm) zwischen 264—270° über; der Siedepunkt lag bei etwa 266—267°[2]). Das Destillat erstarrte beim Erkalten und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn, woraus es in sehr schön ausgebildeten monoklinen[3]) sechsseitigen Tafeln erhalten wurde, den Schmp. 49°. Hiermit war die Identität mit dem Acetpropylanilin nachgewiesen.

Acetanilidonormalbuttersäure,

$C_6H_5N(COCH_3)CH(C_2H_5) . COOH$.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilidonormalbuttersäure hat Nastvogel[4]) eine ölige Säure erhalten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und die jedenfalls die Acetylsäure darstellte. Wir haben die Säure durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Anilidobuttersäure dargestellt und sind auch hier öligen Producten begegnet, welche längere Zeit nicht erstarren wollten.

Zur Darstellung wurden zwei Portionen zu je 5 g Säure mit je 8 ccm Acetylchlorid übergossen und zur völligen Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die erkaltete homogene Masse wurde mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung vorsichtig zersetzt, wobei alles bis auf einen geringen harzigen Theil in Lösung ging. Die mit Aether extrahirten wässrigen Lösungen von beiden Portionen wurden vereinigt und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dabei schied sich ein hell gefärbtes Harz ab, das mit der darüber stehenden Lösung längere Zeit in der Kälte der Krystalli-

[1]) Billeter und Strohl, diese Berichte XXI, 102.

[2]) Pictet und Crepieux, diese Berichte XXI, 1109.

[3]) Die letzteren beschreiben die Verbindung als »hexagonale Tafeln«, womit wohl nicht das System gemeint sein wird; vergl. Archive des sciences etc. Genève [3] 20, 410.

[4]) Diese Berichte XXIII, 2014.

sation überlassen wurde. Nach ungefähr einer Woche hatten sich am Boden des Becherglases drusenförmig vereinigte, schön ausgebildete Prismen gebildet, und das Harz hatte zum grössten Theil eine krystallinische Structur angenommen. Die Krystalle wurden durch Abpressen von dem anhaftenden Oele befreit und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure schmolz constant bei 118°.

Die Säure krystallisirt aus Benzol als äusserst feinkörniges Pulver, bei langsamem Krystallisiren werden zu Büscheln vereinigte Prismen erhalten. Die Säure ist schwer löslich in Ligroïn und in kaltem Wasser, in heissem Wasser dagegen, in Chlorform, heissem Benzol und in den übrigen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, weniger in Benzol in der Kälte und in heissem Schwefelkohlenstoff. In heisser Salzsäure (verd.) ist die Säure leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure zunächst ölig aus und erstarrt erst nach einiger Zeit.

Von den Salzen sind alle entweder in viel Wasser oder in dem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht, beim Einengen der Lösung scheidet es sich fast unzersetzt krystallinisch aus.

Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$		Gefunden I.	II.	
C	65.2	64.9	—	pCt.
H	6.8	7.0	—	»
N	6.3	—	6.5	»

Diphenyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazine:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}C_2H_5\\CH\,.\,CO\\CO\,.\,CH\\C_2H_5\end{matrix}>NC_6H_5$$

O. Nastvogel[1]) hatte früher aus der oben erwähnten α-Anilidonormalbuttersäure folgende Diacipiperazine erhalten:

1. Schmelzpunkt 260°,
2. Schmelzpunkt 163°,
3. Schmelzpunkt 145°,
4. Schmelzpunkt 194—200°.

No. 1 war durch die Kalispaltung in No. 3 und dieses durch Erhitzen mit wässrig-alkoholischem Kali in No. 1 zurückverwandelt worden. Dieselben standen also zu einander in näherer Beziehung und sollen als Para- (No. 1) und Anti (No. 3) piperazin bezeichnet werden. Besonders leicht fand die Umlagerung des letzteren in die Paramodification statt und zwar auffallender Weise, ohne dass hier

[1]) Diese Berichte XXIII 2014, 2015 und 2022 ff.

erst das Kalisalz bezw. die Spaltungssäure hätte isolirt werden müssen. Die Richtigkeit dieser merkwürdigen Beobachtung Nastvogel's konnten wir bei unseren Versuchen, diese Piperazine auf anderem Wege zu gewinnen, vollauf bestätigen. Da wir zur Darstellung derselben die später von Hrn. Tigerstedt zu beschreibende Methode benutzten, nämlich das α-Brombuttersäureanilid mit alkoholischem Kali kochten, so kann es nach Nastvogel's Mittheilung keine Verwunderung erregen, dass wir in der Reactionsmasse selbst nur das hochschmelzende Paraderivat auffanden. Letzteres krystallisirte aus Chloroform in schönen glänzenden Nadeln, die aber schon im Vacuum ihren Glanz verloren und dabei zerfielen. Der Schmelzpunkt lag höher, als ihn Nastvogel angab, nämlich bei 268°, im Uebrigen aber stimmte unser Präparat mit dem Nastvogel'schen vollständig überein.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$		Gefunden
C	74.5	74.2 pCt.
H	6.8	7.1 »

Um dieses Parapiperazin in die Antimodification überzuführen, wurde dasselbe nach Nastvogel's Vorschrift (loc. cit. S. 2022) behandelt. Von 4 g waren 1.9 g ungespalten und unverändert geblieben (Schmp. 255—260°).

Die aus dem Kalisalz isolirte Säure gab das in Nadeln krystallisirte Antipiperazin, Schmelzpunkt 146°. Aus Benzol krystallisirte dasselbe in langgestreckten Prismen und zeigte alle von Nastvogel beschriebenen Eigenschaften.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$		Gefunden
C	74.5	73.8 pCt.
H	6.8	7.1 »

Dieses Antipiperazin geht beim Kochen mit alkoholischem Kali wieder in das hochschmelzende über, in völliger Uebereinstimmung mit den Angaben Nastvogel's.

LXXXXIII. α-Orthotoluidonormalbuttersäureäthylester, $CH_3 . C_6H_4 . NH . CH(CH_2 . CH_3) . COOC_2H_5$.

Hr. Widerszal erhitzte 50 g Orthotoluidin mit 40 g α-Bromnormalbuttersäureester 4—5 Stunden im Wasserbad unter häufigem Umrühren. Sodann wurde das auskrystallisirte Bromwasserstofftoluidin mit Wasser ausgewaschen und das nicht in Reaction getretene Toluidin durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure entfernt. Bei der fractionirten Destillation des hinterbliebenen Oeles ging die Hauptmenge zwischen 277—279° über, der Siedepunkt lag bei 278° (762 mm). Der Ester stellt ein hellgelbes Liquidum dar vom spec. Gewicht 1.019 bei 20° gegen Wasser gleicher Temperatur. In einer Kältemischung wurde derselbe nicht fest.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	70.6	70.3	70.1	70.1	pCt.
H	8.6	8.7	8.6	8.4	»

Nach der Verseifung mit wässrigem Kali im Dampfstrom wurde durch fractionirte Fällung mit Salzsäure ein Oel erhalten, welches in der Kälte bald erstarrte. Zur Analyse wurde die Säure aus Ligroïn umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. Da dieselbe in kaltem Wasser theilweise löslich ist, so wurden der mit Salzsäure bis zur beginnenden Tropäolinreaction angesäuerten Salzmasse die letzten Antheile durch Anschütteln mit Aether entzogen.

Die reine Säure schmolz bei 84° und stellte durchsichtige, längliche Prismen dar. Sie ist in Ligroïn, kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig schwer, in den genannten Mitteln in der Hitze leicht löslich. Ebenso wird sie von Alkohol, Aether, Aceton, wässrigen Mineralsäuren und Alkalien leicht aufgenommen.

Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden	
C	68.4	67.8	pCt.
H	7.8	7.8	»

α-Acetyl-*o*-toluidonormalbuttersäure,

$$CH_3 . C_6H_4 . N(COCH_3)CH(C_2H_5) . COOH.$$

Die Ueberführung der zuvor beschriebenen Säure in das Acetylderivat konnte sowohl durch Essigsäureanhydrid wie durch Acetylchlorid bewerkstelligt werden.

Im ersten Falle entstand beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen wenig Acetylsäure und viel eines in Soda unlöslichen braunen dicken Oeles, aus welchem die Isolirung des erwarteten Piperazins auf keine Weise gelingen wollte. Die Einwirkung von Acetylchlorid vollzog sich schon unter beträchtlicher Wärmeentwicklung beim Uebergiessen der Säure mit dem Chlorid.

Nachdem die Masse dickflüssig und homogen geworden war, wurde abgekühlt und dadurch die Ausscheidung von Krystallen herbeigeführt, welche durch vorsichtigen Zusatz von kaltem Wasser von dem nicht in Reaction getretenen Acetylchlorid befreit wurden. Das Reactionsproduct war in Soda vollständig löslich.

Aus der Lösung des Natriumsalzes wurde die Acetylsäure mittelst Salzsäure ausgefällt und durch dreimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Aether gereinigt. Der Schmelzpunkt der undeutlich ausgebildeten Krystalle lag zwischen 114 und 116°. Die Säure ist in kaltem und heissem Wasser, Aether, Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton sowohl in der Kälte als in der Hitze leicht löslich, ferner leicht löslich in heissem

Schwefelkohlenstoff. In verdünnten Mineralsäuren ist dieselbe schwer, in Ligroïn nahezu unlöslich.

	Ber. für $C_{13}H_{17}NO_3$	Gefunden I.	II.	
C	66.4	66.1	—	pCt.
H	7.2	7.5	—	»
N	6.0	—	6.1	»

Normalpropylorthotoluidin, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . NH . C_6H_4 . CH_3$.

Bei der Destillation der *o*-Toluidobuttersäure spaltete sich Kohlensäure ab, zwischen 150 und 250° ging ein gelbes Oel über, welches durch Waschen mit verdünnter Sodalösung von den mitgerissenen Antheilen unzersetzter Säure befreit und sodann durch ein mit Benzol benetztes Filter gegossen wurde. Bei der Rectification des auf diese Weise klar gewordenen Oeles ging die Hauptmasse unter einem Druck von 766 mm bei 230° über. Die Base stellt ein in Wasser unlösliches, schwach gefärbtes Oel dar, welche sich allmählich bräunt.

	Ber. für $C_{10}H_{15}N$	Gefunden I.	II.	III.	
C	80.5	80.9	80.9	—	pCt.
H	10.1	10.1	10.1	—	»
N	9.4	—	—	9.8	»

Während somit beim raschen Erhitzen der Säure die Reaction sich wesentlich unter Kohlensäureabgabe vollzieht, wobei die secundäre Base als Hauptproduct neben der unzersetzt gebliebenen Säure erhalten wird, ist der Verlauf der Reaction ein wesentlich anderer, wenn die Temperatur langsam von 120° bis auf 180° gesteigert wird. Unter beträchtlicher Wasserabspaltung entstehen dabei Producte, welche in Säuren und Alkalien unlöslich sind und auf eine erfolgte Piperazinbildung hindeuteten. Von einer Reindarstellung dieser Verbindungen wurde abgesehen, da dieselben auf anderem Wege (wie später mitgetheilt werden wird) hier gewonnen worden sind und die beim Erhitzen der Säure hinterbleibende Masse nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

LXXXXIV. α-Paratoluidonormalbuttersäureäthylester, $CH_3 . C_6H_4 . NH . CH(CH_2 . CH_3) . COOC_2H_5$.

Hr. Wehr erhitzte zur Darstellung dieses Körpers 5 Theile Paratoluidin und 4 Theile α-Bromnormalbuttersäureester im Oelbad während 2 Stunden auf 105°. Die Krystallisation des bromwasserstoffsauren Paratoluidins begann schon bei 95°. Während des Erhitzens wurde häufig umgerührt. Die noch heisse Reactionsmasse wurde mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel unter Zuhilfenahme von

Aether isolirt. Die Rectification ergab den gesuchten Ester als ein hellgelbes Liquidum vom Siedepunkt 278—280° und dem specifischen Gewicht 1.011 bei 20° gegen Wasser gleicher Temperatur. Beim längeren Stehen in der Kälte, namentlich in Wasser suspendirt, erstarrt der Ester zu farblosen Krystallen, welche den Schmelzp. 30.5° besitzen. Diese stellen dann grosse, farblose, durchsichtige Prismen vor, welche von sämmtlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden, ausser von kaltem Wasser, in welchem sie unlöslich sind. In heissem Wasser werden nur sehr geringe Antheile gelöst.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$		Gefunden
C	70.6	70.2 pCt.
H	8.6	8.7 »

Die Verseifung dieses Esters ergab die nachstehende Säure:

α-Paratoluidonormalbuttersäure,

$CH_3 . C_6H_4 . NH . CH(CH_2 . CH_3)COOH$.

Der Ester wurde durch wässriges Kalihydrat (1 : 2) im Dampfstrom verseift und die erhaltene Kalisalzlösung mit verdünnter Salzsäure gefällt.

Die Ausbeute an der so erhaltenen rohen Säure betrug 70 pCt. der theoretischen Menge. Durch Umkrystallisiren aus Aether wurde die Säure gereinigt. Dieselbe stellt glänzende Blättchen dar, welche zwischen 153 und 156° schmelzen.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, ferner in verdünnten Mineralsäuren.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden I	II	III	IV	
C	68.4	67.9	—	—	—	pCt.
H	7.8	7.8	—	—	—	»
N	7.3	—	7.4	7.6	7.6	»

Die Amoniumsalzlösung der Säure gab mit Mercurichlorid und Mangansulfat eine schwache, auf Wasserzusatz verschwindende Trübung, mit Zink-, Cobalt-, Nickel- und Cadmiumsalzen krystallinische, in Wasser lösliche Fällungen, während das Mercuro- und das Bleisalz sich erst beim Erwärmen in Wasser lösten. Mit Kupfersulfat entstand ein grüner Niederschlag, der schon in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels löslich war. Das krystallinische Silbersalz löste sich in Wasser und gab beim Erwärmen den Silberspiegel.

Normalpropyl-*p*-toluidin, $CH_3 C_6 H_4 NH . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

10 g der zuvor beschriebenen Säure wurden über freiem Feuer destillirt. Anfangs ging ein Theil der Säure unzersetzt über, dann trat reichliche Kohlensäureabspaltung ein, und als das Thermometer auf 245° gestiegen war, blieb im Kölbchen fast nichts mehr zurück. Das Destillat wurde durch Waschen mit Sodalösung von der mitgerissenen Säure befreit, das sich dabei abscheidende Oel getrocknet und filtrirt. Bei der Rectification waren der Vor- und Nachlauf minimal. Der Siedepunkt lag unter einem Druck von 761 mm bei 235°[1]). Die Base stellte ein hellgelbes, bald dunkler werdendes Oel von angenehm kümmelartigem Geruch dar.

Von demselben waren 4.4 g erhalten worden, somit 60 pCt. der von der Theorie geforderten Menge.

	Ber. f. $C_{10}H_{15}N$	Gefunden
N	9.4	9.5 pCt.

Acetyl-*α*-paratoluidonormalbuttersäure, $CH_3 . C_6 H_4 . N(COCH_3) CH (CH_2 . CH_3) COOH$.

Hr. Piechowski erhitzte die zuvor beschriebene Säure mit Essigsäureanhydrid (10 pCt. mehr als eine Molekel) zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf 160°, destillirte dann bei derselben Temperatur im Kohlensäurestrom die entstandene Essigsäure ab und behandelte den erkalteten Rückstand mit heisser Sodalösung. Dabei ging fast alles in Lösung. Die Lösung wurde mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und die abgeschiedene theilweise ölige Säure mit Zuhilfenahme von Aether getrennt. Die Ausbeute an Acetylsäure betrug 50 pCt. Dieselbe wurde durch Auswaschen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem wässrigen Alkohol gereinigt und schmolz schliesslich bei 149°.

Dieselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem schwer löslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff; in Ligroïn ist sie unlöslich. In verdünnten Mineralsäuren ist sie in der Kälte schwer löslich, leichter in der Hitze. Concentrirte Säuren lösen schon in der Kälte, ebenso Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Die Krystalle zeigen nadelförmigen Habitus.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_3$	Gefunden I	II	III	IV	V	
C	66.4	66.7	66.5	66.2	—	—	pCt.
H	7.2	7.6	7.2	7.2	—	—	»
N	6.0	—	—	—	6.0	6.1	»

[1]) Vergl. Hori und Morley, Chem. News **62**, 256.

Diparatolyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazine
(zwei geometrisch isomere Modificationen),

$$CH_3 . C_6 H_4 N{<}\begin{matrix}CH(C_2H_5) . CO \\ CO . HC(C_2H_5)\end{matrix}{>}N C_6 H_4 CH_3.$$

Bei der soeben beschriebenen Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Paratoluidonormalbuttersäure war in geringer Menge (ca. 8 pCt.) ein in Soda unlöslicher Theil erhalten worden. Derselbe zeigte ein sehr weitgehendes Schmelzpunktintervall. Durch ein systematisches Auskochen mit 30—40procentigem Alkohol und darauffolgendes häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es schliesslich zwei Präparate zu erhalten, von denen das eine, schwer lösliche einen völlig einheitlichen Eindruck machte und bei 256° glatt schmolz. Dasselbe stellt grosse scharfkantige Prismen dar. Die leichter löslichen Antheile konnten lediglich bis zu dem Schmelzpunktsintervall 204—210° gebracht werden, da die Entfernung der letzten Spuren des hochschmelzenden Piperazins von grossen Verlusten begleitet ist.

Die niedrigschmelzende Modification krystallisirt gleichfalls in Nadeln.

Beide sind in Wasser und Ligroïn unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslich, in Benzol und in Chloroform dagegen leicht löslich.

Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_2$	Gefunden Fract. 256° Schmp.	Fract. 204—210° Schmp.
C 75.4	75.5	74.7 pCt.
H 7.4	8.0	7.5 »

Die im Folgenden beschriebenen Derivate der beiden Naphtylamine wurden von Hrn. Jaunsnicker dargestellt.

LXXXXV. α-Naphtalidonormalbuttersäureäthylester, $C_{10}H_7NH . CH(CH_2 . CH_3) . COOC_2H_5$.

25 g Bromnormalbuttersäureester wurden mit 36.6 g α-Naphtylamin im Oelbad auf 165° erhitzt. Nach anderthalb Stunden war die Reaction beendet. Es hatte sich reichlich bromwasserstoffsaures Naphtylamin ausgeschieden, welches durch heisses Wasser entfernt wurde. Der Rückstand wurde noch mit essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Das zurückgebliebene Oel krystallisirte in der Kälte und wurde durch Lösen in Alkohol in weisse, seidenglänzende, lange Nadeln vom Schmp. 80° verwandelt. Der Körper war in Wasser und Ligroïn schwer, in Alkohol namentlich in der Hitze leicht löslich, in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig schon in der Kälte löslich.

Berechnet für $C_{16}H_{19}NO_2$		Gefunden I.	II.	
C	74.7	75.4	75.2	pCt.
H	7.8	7.2	7.6	»

α-Naphtalidonormalbuttersäure,
$C_{10}H_7NH.CH(CH_2.CH_3)COOH$.

Der Ester wurde im Dampfstrom durch concentrirtes wässriges Kali verseift. Die alkalische Lösung war dunkelbraun gefärbt. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt, dann aus ihr durch Essigsäure die Säure gefällt. Um dieselbe zu reinigen, musste sie mittelst Calciumcarbonat in das Kalksalz übergeführt werden. Letzteres war in heissem Wasser löslich. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von Essigsäure eine weisse undeutlich krystallinische Masse, die bei 120—126° schmolz. Beim Umkrystallisiren färbte sich die Säure sehr bald, so dass wir davon absahen, auf diesem Wege sie rein zu gewinnen. Wir gingen daher von der Brombuttersäure selbst aus und erhitzten 50 g derselben mit 86 g α-Naphtylamin und einem Liter Wasser. Der Verlauf des Processes, sowie die Aufarbeitung der Reactionsproducte geschah in der gleichen Weise, wie bei der α-Naphtalidopropionsäure (vgl. Kap. LXXXX). Die Ausbeute an Säure war ebenfalls eine sehr befriedigende. Die aus Alkohol krystallisirte Säure schmolz bei 126° unter geringer Gasentwicklung.

Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$		Gefunden I.	II.	
C	73.4	73.0	—	pCt.
H	6.6	6.9	—	»
N	6.1	—	6.2	»

Die Verbindung stellt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, kleine schiefwinklige Täfelchen dar, welche in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien schon in der Kälte löslich sind, ebenso in conc. Schwefelsäure. Die Säure ist weiterhin löslich in heissem Benzol und in Schwefelkohlenstoff in der Hitze, während diese Lösungsmittel in der Kälte die Säure weniger aufnehmen. In Ligroïn und in kaltem Wasser ist sie unlöslich und nur wenig löslich in heissem Wasser. Aus der Lösung der Verbindung in heisser concentrirter Salzsäure scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz ab. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Zink-, Mangan-, Cobalt-, Nickelsalzen krystallinische, in Wasser lösliche Niederschläge, mit Mercuro-, Bleisalzen schwer lösliche, mit Cadmium-, Kupfersalzen und Kalialaun theilweise in Wasser lösliche Fällungen. Das Kupfersalz ist zeisiggrün gefärbt, das krystallinische Silbersalz löst sich in heissem Wasser unter gleichzeitiger Reduction.

Normalpropyl-α-naphtylamin, $C_{10}H_7NH.CH_2.CH_2.CH_3$.

Als die zuvor beschriebene Säure im Oelbad auf 200° erhitzt wurde, trat reichliche Kohlensäureentwicklung auf. Das hinterbliebene klare röthliche Oel wurde über freiem Feuer destillirt und dabei die Hauptmenge zwischen 310—314° aufgefangen. Bei der Rectification ging dasselbe als hellgelb gefärbtes Oel zwischen 316—318° (b = 771 mm) über. Die Base erstarrte nicht in der Kälte.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N$	Gefunden I.	II.	
C	84.3	84.9	—	pCt.
H	8.1	8.8	—	»
N	7.6	—	7.8	»

Bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ging das Acetylproduct der secundären Base (b = 771 mm) bei 342° über. Das Destillat erstarrte nach längerem Stehen zu Krystalldrusen, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurden. So wurden kleine Blättchen erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 93 bis 94° schmolzen.

LXXXVI. β-Naphtalidonormalbuttersäureäthylester, $C_{10}H_7NH.CH(CH_2.CH_3)COOC_2H_5$.

25 g Brombuttersäureester mit 36.6 g β-Naphtylamin 2 Stunden auf 165° erhitzt, dann mit Wasser und verdünnter Essigsäure ausgekocht, gaben Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in zwei Körper zerlegt wurden: schwerer lösliches, bei ca. 172° schmelzendes β-Dinaphtylamin und kleine aus Prismen bestehende Wärzchen (Schmp. 69°), die den gesuchten Ester darstellten. Dieselben verhielten sich Lösungsmitteln gegenüber, wie die α-Naphtylverbindung (s. o.). Die Verbindung siedet im Vacuum (43 mm) unzersetzt bei 264°.

	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gefunden	
C	74.7	74.6	pCt.
H	7.8	7.5	»

β-Naphtalido-α-normalbuttersäure, $C_{10}H_7NH.CH(CH_2.CH_3)COOH$.

Da auch hier die Aufarbeitung der Verseifungsproducte des Esters etwas umständlich war, stellten wir die Säure nach dem bei der β-Naphtalidopropionsäure angegebenen Verfahren (Kap. LXXXXI) dar. Die Ausbeute war nahezu theoretisch. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in undeutlich ausgebildeten Aggregaten, die bei 158° unter geringer Gasentwicklung schmelzen.

Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$		Gefunden I.	II.	
C	73.4	73.2	—	pCt.
H	6.6	6.7	—	»
N	6.1	—	6.1	»

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Benzol und Chloroform, ebenso in Schwefelkohlenstoff und Wasser; ganz unlöslich in Ligroïn. Löslich ist die Säure in Aceton, Eisessig, abs. Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure. In Aether, heissem Benzol und Chloroform ist sie etwas löslich. Die Salze sind zumeist in Wasser schwer löslich mit Ausnahme der Calcium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumverbindungen, sowie des in heissem Wasser unter gleichzeitiger Reduction löslichen Silbersalzes. Mercurisalzlösungen geben ganz analog den übrigen von uns dargestellten Säuren eine auf Wasserzusatz verschwindende Trübung. Das Kupfersalz ist zeisiggrün gefärbt.

Normalpropyl-β-naphtylamin, $C_{10}H_7NH.CH_2.CH_2.CH_3$.

Die soeben beschriebene Säure destillirt, wie alle α-Säuren, unter Kohlensäureabspaltung. Hier aber blieb im Kolben ein beträchtlicher Rückstand. Das mit Sodalösung gewaschene Destillat siedete bei der Rectification unter einem Druck von 761 mm bei 322—324° und stellte ein anfangs gelbliches, bald dunkelrothbraun werdendes Oel dar, welches fast geruchlos war.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N$	Gefunden I.	II.	
C	84.3	83.8	—	pCt.
H	8.1	7.9	—	»
N	7.6	—	7.8	»

Wegen der Neigung der beiden eben beschriebenen Naphtalidobuttersäuren, beim Erhitzen Kohlensäure abzuspalten, wurde auf die Darstellung der zu erwartenden α-γ-Diacipiperazine verzichtet. Dieselben sind unterdessen, wie später mitgetheilt werden wird, von Herrn Tigerstedt auf anderem Wege erhalten worden. Sie können auch, wie wir uns überzeugten, wenigstens in den Paramodificationen, aus den oben genannten Säuren durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten werden.

334. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Anilidoisobuttersäuren.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Riga.)

(Eingegangen am 22. Juni.)

LXXXXVII. Anilidoisobuttersäureäthylester, $C_6H_5NH.C_3H_6.COOC_2H_5$.

Die Darstellung des Esters ist von dem Einen von uns [1]) schon beschrieben. Der damals erhaltene Ester (Schmp. 30°) hatte bei der Verseifung zu der schon von Tiemann dargestellten Anilidoisobuttersäure (Schmp. 185°) geführt. Die Tiemann'sche Reaction hatte in allen Fällen zu α-substituirten Fettsäuren geführt. Es gilt daher auch die aus dem Nitril:

1) $(CH_3)_2COH.CN + H_2NC_6H_5 = H_2O + (CH_3)_2C(NHC_6H_5)CN$

gewonnene Säure als α-Anilidoisobuttersäure. Es ist nun schon von dem Einen von uns damals angegeben worden, dass die der Gleichung:

2) $2C_6H_5NH_2 + (CH_3)_2CBr.COOC_2H_5 = C_6H_5NH_3Br + C_6H_5NHC(CH_3)_2COOC_2H_5$

entsprechende Umsetzung nicht quantitativ verlaufen war. Aus dem damals erhaltenen Ester war eine zweite Säure nicht erhalten worden. Nach der von dem Einen von uns begründeten »dynamischen Hypothese« [2]) wäre aber zu erwarten gewesen, dass bei den in Rede stehenden Processen, sowohl der Tiemann'schen Reaction (s. o. 1.) als der von uns studirten Umsetzung des Anilins mit Bromisobuttersäureester (s. o. 2.) der Anilinrest — analog wie der Rest des Malonsäureesters und seiner Substitutionsproducte — nicht die beim Austritt des Hydroxyls bezw. Broms frei werdende α-Stelle besetzte, sondern durch die Häufung der Alkylgruppen in die β-Stellung dirigirt würde:

1a) $NC(CH_3).\underset{CH_3}{C}OH + HNHC_6H_5 = NC(CH_3)\underset{CH_2.NHC_6H_5}{CH} + H_2O$

2a) $2C_6H_5NH_2 + BrC\underset{CH_3}{C}H_3COOC_2H_5 = HC(CH_3)\underset{CH_2.NHC_6H_5}{C}OOC_2H_5 + C_6H_5NH_3Br$

Mit anderen Worten, unsere mit der Tiemann'schen Säure unzweifelhaft identische Anilidoisobuttersäure müsste nicht die α-, sondern die β-Anilidoisobuttersäure sein. Hier lag also die Möglichkeit vor, die Richtigkeit der »dynamischen Hypothese« experi-

---

[1]) C. A. Bischoff, Diese Berichte XXIV, 1044.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1085 ff.

mentell zu prüfen. Nach den genannten Hypothesen sollen hier die β-Producte deswegen leichter entstehen, weil die Schwingungsverhältnisse für die betreffenden Radicale günstiger, die β-Derivate also »die dynamisch begünstigte Constitution« besitzen. So wie bei den Trisubstituten der Bernsteinsäuren die »dynamisch unbegünstigte« Combination, welche in diesem Fall die α-Anilidosäure wäre, durch Erhitzen in Xylollösung im Autoclaven doch zu erhalten war, so konnte der Umstand, dass wir früher der hiernach als Nebenproduct zu erwartenden α-Säure nicht begegnet sind, darin zu suchen sein, dass nach dem damals eingeschlagenen Verfahren die Bedingungen für die Bildung der α-Derivate nicht gegeben waren. Zwei Beobachtungen liessen es nun nicht aussichtslos erscheinen, die auf den ersten Blick wohl etwas kühn erscheinenden Forderungen der »dynamischen Hypothese« experimentell zu verfolgen. Erstens war, wie oben angegeben, der Verlauf des Processes kein quantitativer: es bestand also die Hoffnung, aus den Nebenproducten noch etwas Neues zu isoliren; zweitens stellte sich bei der Bestimmung des Leitvermögens heraus, dass die Anilido- sowie die im Folgenden beschriebenen Toluidoisobuttersäuren mit ihren K-Werthen aus der Reihe der α-substituirten Fettsäuren bedenklich herausfallen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure.
Anilido	0.004	0.0022	0.0031	0.0010
o-Toluido	0.006	0.004	0.0053	0.00040
p-Toluido	0.0015	0.00069	0.00104	0.000044
α-Naphtalido	0.004	—	—	—
β-Naphtalido	0.006	—	—	—

Es erschien daher als unsere erste Aufgabe, die Umsetzung des Anilins mit dem α-Bromisobuttersäureester quantitativ zu verfolgen. Dies konnte dadurch erreicht werden, dass man die Menge des bei der Reaction (s. o. Gleichungen 2 und 2a) gebildeten Bromwasserstoffanilins bestimmte. Letzteres lässt sich durch seine Schwerlöslichkeit in Aether mit genügender Genauigkeit von dem entstandenen Ester und von den nicht in Reaction getretenen Ausgangsmaterialien trennen. Der Verlauf der Reaction konnte durch die eingehaltene Temperatur und die Zeit alterirt werden. Wir nahmen, um ein einwurffreieres Bild zu erhalten, grössere Quantitäten in Arbeit als früher. Damals waren 30 g Anilin zwei Stunden auf 150—160° erhitzt worden. Nun wurden:

1) 250 g Anilin mit 215 g α-Bromisobuttersäureester $2^1/_2$ Stunden im Wasserbad erhitzt. Die Menge des durch Abfiltriren und Waschen mit Aether gewonnenen Anilinbromhydrats betrug 68.8 g oder 36 pCt.

2) die gleichen Mengen im Wasserbad 4½ Stunden erhitzt; Bromhydrat = 80.7 g oder 42.4 pCt.

3) im Oelbad 9 Stunden auf 150—160° erhitzt: Bromhydrat 172.3 g oder 90 pCt.

4) im Oelbad 3½ Stunden rasch auf 160° und kurze Zeit auf 190° erhitzt. Bromhydrat: 176.9 g oder 93 pCt.

Die sub 1—3 erhaltenen ätherischen Filtrate wurden nach dem Abdestilliren des Aethers einer zweimaligen sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen.

Aus einer Portion (250 g Anilin) wurden folgende Fractionen erhalten:

	Destillation I.	II.
—200°:	15.1 g	46.3 g
200—230°:	53.3 »	33.3 »
230—250°:	55.2 »	32.4 »
250—260°:	21.2 »	22.0 »
260—265°:	18.8 »	21.1 »
265—270°:	33.5 »	73.0 »
270—285°:	48.7 »	14.3 »
Summa:	245.8 g	242.4 g.

Der Siedepunkt der Hauptfraction lag, wie früher angegeben, auch jetzt (Bar. 759 mm) zwischen 270 und 271°.

Durch die Destillation war es nicht möglich, einen zweiten — isomeren — Ester zu isoliren. Die Hauptfraction erstarrte in der Kälte zu dicken Säulen, die bei 30° schmolzen. Bei dem niedrigen Schmelzpunkt war es aussichtslos, den Versuch zu machen, durch fractionirte Krystallisation zur Trennung der zwei erwarteten Ester zu gelangen, es wurde daher zur Verseifung geschritten und späterhin direct der erhaltene Ester ohne vorherige Destillation mit Kali im Wasserdampfstrom verseift. Nach zweistündigem Erhitzen war das Destillat klar, der Rückstand eine homogene Lösung geworden. Durch Ausschütteln mit Aether liess sich aus letzterem kein unverseifter Ester mehr gewinnen.

Anilidoisobuttersäuren, $C_6H_5NH.C_3H_6.COOH$.

Die im Vorstehenden beschriebene alkalische Lösung wurde mit Thierkohle gekocht, filtrirt und durch verdünnte Salzsäure fractionirt gefällt. So lange die Reaction noch schwach alkalisch war, fiel eine geringe Menge einer harzigen Substanz (I); bis zur neutralen Reaction fiel ein reichlicher, aber etwas harziger Niederschlag (II); bei lackmussaurer Reaction: 30 g feinpulveriger Niederschlag (III), Schmp. 168—176°; bei tropäolinsaurer Reaction: 22 g Krystallpulver (IV), Schmp. 132—134°. Das Filtrat von IV wurde im Vacuum eingeengt:

30 g (V), Schmp. 180—183°. Bei weiterem Concentriren: 35 g (VI), die bei 200° noch nicht klar geschmolzen waren und die, wie sich später herausstellte, das salzsaure Salz der Säure (V) waren. Beim Liegen an feuchter Luft, auf Thon, ging dasselbe nämlich in diese Säure (Schmp. 180—183°) über.

Aus dem von Fraction (VI) erhaltenen Filtrat konnten durch Eindampfen auf dem Wasserbade noch weitere Antheile der unreinen Säuren erhalten werden. Die beiden ersten Fractionen (I und II) wurden nochmals in Soda gelöst und mit Salzsäure gefällt. Dabei resultirten zunächst: 2 g (VII), Schmp. 138—141°; beim Einengen im Vacuum fielen in der Hitze 12 g (VIII), Schmp. 179—181° und weiterhin noch 28 g (IX), Schmp. 161—170° (bei 210° noch nicht ganz klar geworden).

Die Fractionen von gleichem Schmelzpunkt wurden vereinigt und einer systematischen Behandlung mit Aether unterworfen. Dabei gelang es, das erhaltene Rohgemisch in zwei Antheile zu zerlegen, von denen der höher schmelzende sich zwischen 182—184° verflüssigte, während die niedrigsten Fractionen zwischen 140—142° schmolzen. Von der isolirten Säuremenge betrug dieser letztere Antheil etwa $^1/_5$, während $^4/_5$ hochschmelzende Säure erhalten wurden. Eine quantitative Gewinnung war wegen der umständlichen Aufarbeitung nicht möglich.

Diese beiden Producte hatten, wie sich bei der Analyse erwies, die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO_2$; der Darstellung gemäss konnte ihnen die Formel $C_6H_5NH.C_3H_6.COOH$ zuertheilt werden.

LXXXVIII. β-Anilidoisobuttersäure, $C_6H_5NH.CH_2.CH(CH_3)COOH$.

Die aus dem Anilidoisobuttersäureester durch Verseifung gewonnene Säure vom Schmelzpunkt 182—184° wurde mehrfach aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann constant bei 184—185°.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.
C	67.0	67.0	— pCt.
H	7.3	7.5	— »
N	7.8	—	8.0 »

In ihren Eigenschaften stimmte diese Säure vollkommen mit der von Tiemann[1]) dargestellten Anilidoisobuttersäure überein. Aus heissem Wasser krystallisirte sie in langen, concentrisch gruppirten Nadeln. Salzlösungen gegenüber verhielt sie sich ganz genau wie die von Tiemann beschriebene Säure; ebenso zeigte sie dieselben Löslichkeitsverhältnisse, so dass eine völlige Identificirung möglich war.

[1]) Diese Berichte XV, 2041.

In Betreff der Löslichkeit der Säure sei noch erwähnt, dass dieselbe in Benzol, Aceton, concentrirter Schwefelsäure und in Schwefelkohlenstoff (in der Wärme) löslich ist, weniger in Chloroform und in Aether; in Ligroïn ist sie fast unlöslich.

β-Acetyl-anilidoisobuttersäure, $C_6H_5N(COCH_3)CH_2 . CH(CH_3)COOH$.

5 g der β-Anilidoisobuttersäure (Schmp. 185°) wurden mit 10 g Acetylchlorid übergossen, wobei unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zunächst Lösung eintrat. Bald erstarrte die Masse. Es wurde noch kurze Zeit im Wasserbade erwärmt und dann mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, um nichtacetylirte Säure in Lösung zu bringen. Beim Waschen mit Wasser hinterblieben 2.2 g Acetylsäure, die bei 173—175° schmolz, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol aber den constanten Schmelpunkt 174° besass. Aus den sauren wässrigen Filtraten wurde beim Eindampfen noch eine weitere Menge der Säure gewonnen. Dieselbe krystallisirt in kleinen, farblosen Blättchen, die von verdünnter Sodalösung leicht aufgenommen werden. Ferner ist die Säure löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton sowie in heissem Benzol. In heissem Wasser und in heisser Salzsäure ist sie nur wenig löslich und fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und in Ligroïn.

Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$		Gefunden I.	II.	
C	65.2	65.0	—	pCt.
H	6.8	6.9	—	»
N	6.3	—	6.4	»

Die wässrige Ammonsalzlösung der Säure wurde von den üblichen Metallsalzlösungen, auch denen der Schwermetalle nicht gefällt. Nur Mangan-, Mercuro- und Mercurisalze erzeugten eine geringe Ausscheidung, die aber in Wasser resp. dem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslich war.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Säure vom Schmp. 184—185° mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf 210° konnte die oben beschriebene Acetylsäure gleichfalls erhalten werden, und zwar als Hauptproduct der Umsetzung.

Destillation der β-Anilidoisobuttersäure.

Da alle α-Amido-, bezw. Anilido- etc. substituirten Fettsäuren bei der Destillation Kohlensäure abgaben und in die secundären Basen übergingen, so war zu hoffen, dass die β-substituirten Derivate sich anders verhielten. Nach vielfachen Erfahrungen kann man annehmen, dass bei den β-Derivaten das in der β-Stellung befindliche Radical mit einem der α-Wasserstoffatome sich verbindet und dass dann eine ungesättigte

Säure entsteht. So geht ja bekanntlich β-Oxybuttersäure beim Erhitzen in Crotonsäure über:

$$CH_3 . CHOH . CH_2 . COOH = H_2O + CH_3 . CH : CH . COOH.$$

Im vorliegenden Falle wäre daher der Verlauf der Reaction nach folgendem Schema vorauszusehen gewesen:

$$CH_2(NHC_6H_5)CH(CH_3)COOH = C_6H_5NH_2 + CH_2 : C(CH_3)COOH$$

d. h. es hätte Anilin und Methacrylsäure erhalten werden müssen. Letztere konnten allerdings im nascenten Zustand aufeinander wirken, so dass Methacrylsäureanilid, $CH_2 . C(CH_3) . CONHC_6H_5$, sich bildete. Bei der Darstellung dieses Körpers, welchen der Eine von uns[1]) im vorigen Jahre beschrieben hat, war aber die Erfahrung gemacht worden, dass Methacrylsäure und Anilin gar nicht so rasch aufeinander reagiren, als dass es bei der projectirten Destillation hätte zur Bildung wahrnehmbarer Mengen dieser Verbindung kommen können. Bei den ersten Destillationsversuchen hatte es jedoch zunächst den Anschein, als ob doch Methacrylsäureanilid (Schmp. 120°) entstanden wäre: es war nämlich ein Theil des Destillates ölig — der sich später als Anilin erwies — ein Theil krystallinisch, und dieser besass den Schmelzpunkt 120°.

Die Analysen entschieden aber sicher dafür, dass hier kein Methacrylsäureanilid, sondern, was auch durch das chemische Verhalten bestätigt ward, ein Repräsentant einer neuen Körperklasse, einer neuen Art von Lactonen vorlag. Darin lag der Hauptunterschied der β-Anilidoisobuttersäure (Schmp. 185°) von der α-Anilidoisobuttersäure (Schmp. 142°), deren Verhalten beim Destilliren oben beschrieben ist. Der Process wurde hier folgendermaassen durchgeführt:

10 g Säure (Schmp. 185°) wurden destillirt, Kohlensäure trat nur in minimalen Quantitäten, dagegen deutlich Wasser auf. Das erste Destillat — bei 250° aufgefangen — war ölig und enthielt noch etwas mitgerissene unzersetzte Säure, die durch Sodalösung entfernt wurde. Das zweite — 250—320° — stellte ein Oel dar, das nach einiger Zeit erstarrte. Nachdem beide Theile mit kalter Sodalösung behandelt und geschieden waren, gab der erste Theil ein auf Wasser schwimmendes Oel, welches bei der Rectification keinen glatten Siedepunkt zeigte. Die bis 210° aufgefangenen Fractionen wurden mit Acetylchlorid behandelt und ergaben glatt: Acetanilid. Dasselbe wurde durch die Krystallform (Blättchen), Siedepunkt (295—297°) und Schmelzpunkt 112° identificirt und durch die Stickstoffbestimmung auf seine Reinheit geprüft:

	Ber. für C_8H_9NO	Gefunden
N	10.4	10.6 pCt.

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte XXIV, 1042.

Damit war die Abspaltung von Anilin mit Sicherheit nachgewiesen. Wo die nach obiger Gleichung zu erwartende Methacrylsäure, die als solche nicht aufgefunden wurde, geblieben war, stellte sich bald heraus, als der krystallinische Antheil des Destillates (3.4 g), dessen Siedepunkt (Barom. = 756 mm) bei 320° lag, näher untersucht wurde. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus wenig absolutem heissem Alkohol gereinigt. Er schmolz bei 120°. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet für Methacrylsäureanilid $C_{10}H_{11}NO$	Berechnet für $C_{14}H_{17}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	74.5	68.0	68.6	—	—	pCt.
H	6.8	6.9	6.6	—	—	»
N	8.7	5.7	—	6.1	6.1	»

Folgende Gleichung lässt die Entstehung der neuen Verbindung neben der von Anilin ersehen:

$$\underset{\text{(Anilidoisobuttersäure)}}{2\,C_{10}H_{13}NO_2} = C_6H_5NH_2 + C_{14}H_{17}NO_3 + H_2O$$

Der neue Körper war keine Säure, er wurde von kalter Sodalösung und von verdünnter Natronlauge nicht, wohl aber von letzterer beim Kochen gelöst. Aus der letzteren Lösung fiel beim Erkalten nichts; auf Zusatz von Salzsäure blieb dieselbe anfangs klar, bald aber, sofort beim Reiben, schied sich die ursprüngliche Substanz wieder aus. Das ist nun ein Verhalten, welches ganz charakteristisch für ein Lacton ist. Von diesen, sowie den analogen Verbindungen des Ortho- und Paratoluidins (s. u.) standen uns etwas grössere Mengen zur Verfügung, sodass auch durch die Titration und das Leitvermögen[1]) die Lactonnatur des Körpers weiter bestätigt werden konnte. Die Deutung des Vorgangs, welcher sich beim Destilliren der β-Anilidoisobuttersäure abspielt, hat danach in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck zu finden:

1. $C_6H_5NH.CH_2.CH(CH_3)COOH = C_6H_5NH_2 + CH_2:C(CH_3)COOH.$

2. $C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3).COOH + CH_2:C(CH_3)COOH$
$CH_2.CH(CH_3)COOH$
$= C_6H_5N.CO.C(CH_3):CH_2 + H_2O.$

Da aber die zuletzt formulirte Verbindung keine Säure ist, sondern ein Lacton (inneres Anhydrid), so muss sie eine intramoleculare Umlagerung entweder zu einem sieben- oder achtgliedrigen Ring erfahren haben, d. h. entweder:

[1]) Ueber diese Versuche soll später berichtet werden.

α-Oxyisobutyryl-β-anilidoisobuttersäurelacton:

$$C_6H_5N.CO.C(CH_3)_2O$$
$$CH_2 . CH(CH_3)CO$$

oder: β-Oxyisobutyryl-β-anilidoisobuttersäurelacton:

$$C_6H_5N.CO . CH(CH_3)CH_2 \diagdown\!\diagup O.$$
$$CH_2 . CH(CH_3)CO \diagup$$

Die Entscheidung darüber, welche der beiden Formeln die richtige ist, muss sich aus der Spaltung des Körpers erbringen lassen; im ersten Falle müsste die bekannte α-Oxyisobuttersäure, im zweiten die noch unbekannte β-Oxyisobuttersäure entstehen.

Was die Eigenschaften des Lactons betrifft, so ist dasselbe leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und concentrirter Schwefelsäure. In Eisessig ist es in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich, ebenso in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In kaltem Aether ist es wenig, in heissem etwas leichter löslich. Ligroïn nimmt auch in der Hitze wenig auf, ebenso heisses Wasser, unter dem die Verbindung zu einem Oel schmilzt. In verdünnter Salzsäure ist es in der Kälte wenig, in der Hitze leichter löslich, scheidet sich aber beim Erkalten sofort wieder ab. Das Verhalten zu Alkalien ist schon oben erwähnt.

LXXXXIX. α-Anilidoisobuttersäure, $C_6H_5NH.C(CH_3)_2.COOH$.

Die bei 140—142° schmelzenden Verseifungsproducte des Anilidoisobuttersäureesters wurden aus heissem Benzol wiederholt umkrystallisirt; beim Abkühlen schied sich die Säure alsbald in undeutlich ausgebildeten Krystallaggregaten aus. Aus Chloroform konnten schmale, concentrisch gruppirte Prismen erhalten werden. Die Säure schmolz in reinem Zustande unter Gasentwicklung bei 142°.

Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	67.0	66.8	67.2	—	pCt.
H	7.3	7.2	7.4	—	»
N	7.8	—	—	7.9	»

Die Säure ist unlöslich in Ligroïn. Von Schwefelkohlenstoff und von kaltem Wasser wird sie nur wenig aufgenommen, in heissem Wasser ist sie dagegen löslicher. Die übrigen Lösungsmittel nehmen die Säure leicht auf.

Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Cobalt-, Nickel-, Mangan-, Zink- und Cadmiumsalzlösungen krystallinische, in Wasser lösliche Fällungen. Kupfersulfat ruft eine tiefgrüne Färbung hervor, Mercuro- und Bleisalzlösungen erzeugen krystallinische, in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Das Silbersalz löst sich leicht in Wasser und giebt beim Erwärmen einen Silberspiegel.

Destillation der α-Anilidoisobuttersäure.

10 g Säure (Schmp. 142°) wurden der Destillation unterworfen. Es trat reichliche Kohlensäureentwicklung auf. Die Destillate wurden bis 230° aufgefangen. Der Rückstand betrug 2.4 g. Das halb ölige, halb feste Destillat wurde zur Entfernung von mitgerissener Säure mit Sodalösung erwärmt, die dabei hinterbleibende Oelschicht geschieden und getrocknet. Ihre Menge betrug 4.1 g. Aus der Natriumsalzlösung wurde durch Salzsäure noch 1 g der Ausgangssäure wiedergewonnen. Das Oel siedete der Hauptmenge nach zwischen 215 und 218° (Bar. = 772 mm, Zincke'sches Thermometer ganz im Dampf). Die Analyse ergab die für Isopropylanilin erwarteten Werthe.

	Ber. für $C_9H_{13}N$	Gefunden I.	II.
C	80.0	80.0	— pCt.
H	9.6	9.2	— »
N	10.4	—	10.7 »

Die Base stellt ein hellgelbes, bald dunkel werdendes Oel dar, welches pfeffermünzähnlich riecht. Pictet und Crépieux[1]) geben den Siedepunkt (Bar. = 712 mm) bei 209—210° an.

---

335. C. A. Bischoff und N. Minz: Ueber Toluidoisobuttersäuren.

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

(Eingegangen am 22. Juni.)

C. o-Toluidoisobuttersäureäthylester, $CH_3C_6H_4NH.C_3H_6.COOC_2H_5$.

250 g o-Toluidin und 195 g α-Bromisobuttersäureester wurden anderthalb Stunden im Wasserbad erhitzt. Die Menge des gebildeten Toluidinbromhydrats betrug 23 g, es hatten sich also nur 12.3 pCt. umgesetzt. Es wurde dann 9 Stunden im Oelbad auf 150—160° erhitzt. Nun wurden 163.3 g Bromhydrat (bei einer zweiten, direct im Oelbad erhitzten Portion: 180 g) im Ganzen also 186.3 g Bromhydrat erhalten, während beim quantitativen Verlauf 188 g zu erwarten waren. Aus den ätherischen Filtraten hinterblieben nach dem Abdestilliren des Aethers 224.5 g Rohester. Diese zerfielen bei der Destillation (Barom. = 764 mm) in folgende Antheile:

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1106.

1. —210°: 20.0 g
2. 210—230°: 30.7 g
3. 230—250°: 42.7 g
4. 250—280°: 88.7 g
5. 280—295°: 27.4 g

Sa. 209.5 g

Fraction 4 und 5 erstarrten beim Reiben mit dem Glasstab und gaben nach dem Absaugen und Trocknen: 49.8 g Krystalle vom Schmelzpunkt 57°.

Der krystallinische Ester schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 57°. Der Siedepunkt lag, nach Pawlewski's Methode bestimmt, bei 272.8° (Barom. = 759 mm). Der Ester ist ausser in Wasser in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Krystalle waren oft einen Centimeter lang. Die Messungen verdanken wir Hrn. Dr. Doss:

Krystallsystem: asymmetrisch.

$a : b : c = 0.8623 : 1 : 0.5041$,

$\alpha = 92° 59'$; $\beta = 133° 29\frac{1}{2}'$; $\gamma = 97° 39\frac{1}{2}'$.

Beobachtete Formen: $a = \infty \bar{P} \infty$; $b = \infty \breve{P} \infty$; $c = oP$; $d = \infty' P$; $e = 2' \breve{P} \infty$; $f = P, \bar{P}, \infty$; $g = , \bar{P}, \infty$; $i = , P$.

Meist nur Combinationen von a, b, c, e oder von a, b, e.

a : b = 97°44′	b′ : e = 144°22′
a : d = 145°42′	a : g = 97°45′
a : c = 133°30′	a : f = 55°58′
b : c = 93°10′	b : i = 115°18′

Spaltbarkeit unvollkommen nach oP. Optische Axenebene fast senkrecht auf $\infty \breve{P} \infty$.

Analyse:

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$		Gefunden
C	70.6	70.6 pCt.
H	8.6	8.7 »

Da immer ein Theil des Esters auch beim langen Stehen in der Kälte nicht fest wurde, so unterwarfen wir die öligen Antheile einer häufig wiederholten fractionirten Destillation in Intervallen von 2 Graden. Aber alle Fractionen (Siedepunkte wurden ausser dem angegebenen (273°) nur bei 289° und bei 310° beobachtet) gaben beim längeren Stehen noch krystallinische Antheile, die bei 57° schmolzen und in ihren Formen dem zuvor beschriebenen Ester entsprachen. Die fractionirte Destillation führte also auch hier nicht zu einer Trennung der beiden Ester. Wohl aber constatirten wir, dass die öligen Antheile dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirten besassen.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$		Gefunden
C	70.6	70.2 pCt.
H	8.6	8.6 »

Orthotoluidoisobuttersäure, $CH_3C_6H_4 . NH . C_3H_6 . COOH$.

Zur Gewinnung der Säure wurden sowohl der Rohester als auch der bei 57° schmelzende Antheil getrennt für sich mit Kali im Wasserdampfstrom verseift. In beiden Fällen wurden die gleichen Producte erhalten. Beim Erkalten erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem krystallinischen Kuchen. Derselbe wurde mit wenig Wasser angerieben und die dunkel gefärbte Mutterlauge von den Krystallen abgesogen. Diese stellten das Kalisalz der Säure dar; sie wurden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Die ersten Fractionen waren ölig, während die weiteren Antheile pulverig fielen und den Schmelzpunkt 108—110° zeigten. Aus der dunkel gefärbten ersten Mutterlauge fiel auf Zusatz von Salzsäure eine ölige Säure aus, die mittelst Aether isolirt wurde. Auch bei wiederholt vorgenommenem Lösen in Soda und Fällen mit Mineralsäuren konnte dasselbe zwar heller, aber nicht krystallinisch erhalten werden. In einer Kältemischung erstarrte dieses Oel zwar nach längerer Zeit und konnte durch Anreiben mit Ligroïn pulverig erhalten werden; es schmolz alsdann bei 60—62°. Allein dieses Product stellte noch ein Gemisch dar, indem aus einer Lösung desselben in Aether nach kurzer Zeit eine Verbindung auskrystallisirte, deren Schmelepunkt bei 112° lag, während die Mutterlauge nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

Diese ölige Säure scheint die fehlende *α*-Toluidoisobuttersäure zu sein, da beim Erhitzen derselben deutlich Kohlensäure-Abspaltung nachweisbar ist, während gleichzeitig ein in verdünnter Salzsäure lösliches öliges Destillat erhalten wird.

β-Orthotoluidoisobuttersäure,

$CH_3C_6H_4 . NH . CH_2 . CH(CH_3)COOH$.

Die bei der Verseifung des Orthotoluidoisobuttersäureesters erhaltenen bei 108—110° schmelzenden Antheile wurden aus Aether umkrystallisirt. Die Verbindung wurde dabei in schön ausgebildeten farblosen Tafeln erhalten, welche constant bei 112° schmolzen.

Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	68.4	68.2	— pCt.
H	7.8	7.8	— »
N	7.3	—	7.4 »

Die Säure ist in sämmtlichen Lösungsmitteln ausser in Ligroïn leicht löslich.

Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Kupfersulfat eine grüne Färbung, mit Zinksulfat und Mercuronitrat einen geringen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag. Das krystallinische Bleisalz ist in Wasser löslich, ebenso das Silbersalz. Letzteres zeigt beim Erwärmen der wässrigen Lösung Reduction.

β-Acetyl-*o*-toluidoisobuttersäure,
$CH_3 . C_6 H_4 N (COCH_3) CH_2 . CH (CH_3) COOH$.

Die Darstellung erfolgte analog wie die der oben beschriebenen β-Acetylanilidoisobuttersäure. Auch hier war das Reactionsproduct vollständig in Soda löslich, es war also kein Anhydrid bezw. Piperazin entstanden. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol gereinigt und dabei in farblosen derben Warzen vom Schmp. 219° erhalten. Beim Schmelzen zersetzte sie sich unter Bläschenbildung und theilweiser Bräunung.

	Berechnet für $C_{13} H_{17} NO_3$	Gefunden I.	II.	
C	66.4	66.2	—	pCt.
H	7.2	7.4	—	»
N	6.0	—	6.1	»

Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas löslich und krystallisirt aus der Lösung sofort wieder aus. In heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig löst sie sich leicht. Aus letzterer Lösung wird sie nicht beim Erkalten, sondern erst auf Wasserzusatz ausgeschieden. In heissem Aether ist sie schwer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich. In kaltem Alkohol, in Aceton und in verdünnter kalter Salzsäure ist sie schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich leicht. Wasser fällt die ursprüngliche Säure.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 ccm Wasser von 20° 0.05 g Säure enthalten. Während Calcium-, Strontium-, Baryum- und Magnesiumsalze keine Fällung in der Ammoniumsalzlösung der Säure erzeugten, entstanden auf Zusatz von Mangan-, Cobalt-, Nickel, Cadmium-, Zink-, Blei- und Silbersalzlösung Fällungen, die sich in viel Wasser wieder lösten. Die Silbersalzlösung gab keinen Spiegel. Kupfersalzlösungen erzeugten hellblaue krystallinische Fällungen, die in heissem Wasser nicht ganz leicht löslich waren. Auch das Mercuro- und Mercurisalz waren in heissem Wasser ziemlich schwer löslich.

Destillation der β-Orthotoluidoisobuttersäure.

7 g Säure (Schmp. 108—110°) wurden destillirt. Die Wasserabspaltung war deutlich wahrnehmbar. Der Vorlauf (—220°) besass Toluidingeruch und blieb ölig. Auf Zusatz von Sodalösung fand kein Aufbrausen statt. Der Rest destillirte sehr hoch, wobei im Kolben

kein namhafter Rückstand blieb. Die höher siedenden Fractionen gaben an Soda noch kleine Mengen übergerissener Säure ab und erstarrten dann. Zum Nachweis des *o*-Toluidins im Vorlauf wurde derselbe mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid destillirt. Bei 296—300° ging ein bald erstarrendes Destillat über, dessen Menge 1.5 g betrug. Nach dem Waschen mit wenig Aether und Umkrystallisiren aus heissem Wasser entstanden lange Nadeln, die bei 107—108° schmolzen und identisch waren mit dem bekannten

Acet-*o*-toluidin, $CH_3.CO.NH.C_6H_4CH_3$.

Ber. für $C_9H_{11}NO$	Gefunden
N 9.4	9.3 pCt.

Das erwartete Lacton wurde aus den hochsiedenden Antheilen isolirt, indem dieselben zunächst auf einer Thonplatte vom Oel befreit und die hinterbleibenden Krystalle (2.5 g, Schmp. 95—96°) aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Rest konnte aus den alkoholischen Lösungen durch Wasser gefällt werden.

Das β-Oxyisobutyryl-*o*-toluidoisobuttersäurelacton,

$$C_7H_7N.CO.C_3H_6.O \begin{matrix} \\ \end{matrix} \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CO \end{matrix}$$

schmilzt bei 95° und stellt lange, farblose und durchsichtige prismatische [illegible] dar, welche in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich, ebenso in Alkalien und Säuren in der Kälte.

Ber. für $C_{15}H_{19}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C 69.0	68.8	— pCt.
H 7.3	7.4	— »
N 5.3	—	5.4 »

Die Lösung des Lactons in heissem Alkali wird durch Salzsäure zunächst gefällt; der Niederschlag löst sich aber auf weiteren Zusatz von Salzsäure wieder auf. Aus der Lösung krystallisirt nach kurzer Zeit, rascher beim Reiben mit dem Glasstabe, das Lacton wieder aus. Die angegebene Constitution dieses Körpers steht im Einklang mit der von Herrn Dr. Walden gemachten Bestimmung seiner elektrischen Leitfähigkeit.

CI. *p*-Toluidoisobuttersäureäthylester,
$CH_3C_6H_4NH.C_3H_6.COOC_2H_5$.

260 g *p*-Toluidin und 240 g α-Bromisobuttersäureester wurden im Oelbad auf 160—170° erhitzt. Die Temperatur der Masse im Kolben sank dabei stetig und blieb zuletzt zwischen 118—120° stehen. Nach 10 Stunden wurde die Aufarbeitung mit Aether wie üblich vorgenommen und 215 g reines Toluidinbromhydrat (erwartet 220 g) ge-

wonnen. Bei einer zweiten analog behandelten Portion betrug die Menge 212 g. Das aus dem ätherischen Filtrat gewonnene Rohöl betrug nach dem Abtreiben des Aethers 278.6 g. Diese ergaben bei der dritten Rectification folgendes Bild. Zur Destillation genommen im Ganzen 296.6 g, erhalten:

200—240°:	30.6 g	260—265°:	7.8 g	285—290°:	72.3 g
240—245°:	6.3 g	265—270°:	8.8 g	290—295°:	24.7 g
245—250°:	5.8 g	270—275°:	15.8 g	295—300°:	4.0 g
250—255°:	6.9 g	275—280°:	23.0 g	300—310°:	6.9 g
255—260°:	7.7 g	280—285°:	49.6 g		270.3 g.

Der Verlust und Rückstand betrug danach 26.3 g. Der Siedepunkt des gesuchten Esters lag nach genauer Fractionirung bei 278° (b = 761.5 mm). Derselbe stellte ein hellgelb gefärbtes Oel dar, welches das spec. Gewicht 1.018 bei 20° gegen Wasser gleicher Temperatur besass. Nach längerem Stehen in der Kältemischung erstarrte dasselbe theilweise zu grossen Krystallen (einer derselben war 4 mm dick und hatte 2.5 cm im Quadrat).

Herr Dr. Doss führte folgende Bestimmungen aus:

»System monosymmetrisch.

$a : b : c = 0.81055 : 1 : 0.67955.$ $\beta = 79° 30'.$

Beobachtete Formen: $a = \infty P \infty$, $b = \infty \breve{P} \infty$, $c = 0P$, $d = -{}^4/_5 \breve{P} \infty$, $e = P \infty$, $f = \breve{P} \infty$, $r = 2 \breve{P} 2$, $p = \infty \breve{P} 2$.

Habitus sehr verschieden, je nachdem die Ausbildung parallel der einen oder der anderen Axe vorherrschend ist. In Folge sehr ungleichförmiger Entwicklung von Fläche und Gegenfläche häufig auch eine Ausbildung, die einen an Hemimorphie erinnernden Habitus bedingt.

$a : c = 100° 30'$	$c : f = 146° 15'$
$a' : c = 123° 43'$	$b : r = 138° 30'$
$a : d = 116° 25'$	$a : p = 122° 6'$

Spaltbarkeit unvollkommen parallel 0 P und $\infty \breve{P} \infty$.

Ebene der optischen Axen parallel $\infty \breve{P} \infty$."

Der Ester ist ausser in Wasser in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Ligroïn, löslich und schmilzt bei 36°.

Die auch nach langem Stehen flüssig gebliebenen Antheile besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die Krystalle:

	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO_2$	Gefunden Krystalle	Gefunden Oel
C	70.6	70.5	70.3 pCt.
H	8.6	8.8	8.6 »

Die bei der Rectification des Esters erhaltenen Antheile, die oberhalb 295° übergegangen waren, wurden beim Erkalten rasch fest. Die

Krystalle waren in Ligroïn unlöslich. Aus heissem Aether, wie aus heissem Alkohol schieden sie sich beim Erkalten ab. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 169—170°. Ihre Menge gestattete uns keine vollständigen Analysen. Doch ging aus dem Vergleich mit dem im Folgenden beschriebenen

Oxyisobutyryl-*p*-tolyl-β-isobuttersäurelacton:

$$C_7H_7\dot{N}.COCH(CH_3)CH_2\diagup O\diagdown \dot{C}H_2.CH(CH_3)CO \quad \text{bezw.} \quad C_7H_7\dot{N}.COC(CH_3)_2.\dot{O}$$

hervor, dass dieser Körper damit identisch war.

Ber. für $C_{15}H_{19}NO_3$	Gefunden
N 5.3	5.5 pCt.

CII. *p*-Toluidoisobuttersäuren, $CH_3.C_6H_4.NH.C_3H_6.COOH$.

Die Verseifung des Esters wurde wie zuvor im Wasserdampfstrom vorgenommen. Bei einer Portion von 250 g Rohester dauerte dieselbe 5—6 Stunden. Auf Zusatz von Wasser zu der Reactionsmasse schied sich eine geringe Menge eines dunklen, nach einiger Zeit fest werdenden Harzes aus, von welchem abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure fractionirt gefällt. Die ersten Fractionen waren harzig, erstarrten aber nach einiger Zeit. Bei lackmussaurer Reaction fielen Antheile, die bei 135—145° schmolzen; die späteren Fractionen schmolzen höher, bei 162—184°. Durch Auskochen mit Benzol konnten die erhaltenen Gemische methodisch in höher und niedriger schmelzende Producte zerlegt werden, welche bei 191—194° und bei 143—148° schmolzen. Auch durch Aether konnte eine rohe Trennung in die Bestandtheile erzielt werden.

Bei der Fällung mit Salzsäure wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dass bei geeigneter Concentration auch das salzsaure Salz der Säure als körniger Niederschlag ausfiel. Beim Liegen an der Luft zersetzte sich dieses zum grössten Theil und lieferte dann bei 179—184° schmelzende Säure. Die in vorwiegender Menge erhaltene hochschmelzende Säure wurde aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt und schmolz zuletzt bei 194—196°. Diese Säure kann ihren Eigenschaften nach als die:

β-Paratoluidoisobuttersäure,

$$CH_3C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3)COOH,$$

angesprochen werden.

	Berechnet $C_{11}H_{15}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	68.4	68.1	—	pCt.
H	7.8	7.8	—	»
N	7.3	—	7.1	»

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, dicken Prismen, aus Aether und Aceton in einem dichten Hanfwerk schmaler, langgestreckter Nadeln. In Aceton, Eisessig, verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in Alkohol und in heissem Chloroform ist dieselbe leicht löslich, weniger in kaltem Chloroform und in heissem Schwefelkohlenstoff. Aether und Benzol lösen die Säure auch in der Hitze schwer. In Ligroïn und in kaltem Wasser ist sie schwer löslich, etwas leichter löslich in heissem Wasser.

Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Kupfersulfatlösung eine dunkelgrüne Lösung, beim Reiben einen krystallinischen Niederschlag. Mangan-, Nickel-, Zink- und Cadmiumsalzlösungen erzeugen krystallinische, in Wasser leicht lösliche Fällungen, Bleinitrat einen erst in heissem Wasser löslichen Niederschlag; Mercuro- und Cobaltsalze erzeugten eine geringe Fällung, welche schon im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Mercurochlorid giebt eine schwache, auf Zusatz von Wasser verschwindende Trübung. Das krystallinische Silbersalz löst sich leicht in Wasser und wird beim Erwärmen der Lösung reducirt.

β-Acetyl-*p*-toluidoisobuttersäure,
$C_7 H_7 N(COCH_3)CH_2 . CH(CH_3)COOH$.

Die Darstellung erfolgte wie bei den zuvor erwähnten β-substituirten Isobuttersäuren. Die Reactionsmasse war in Soda vollständig löslich. Die Säure wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sie stellte schön ausgebildete Blättchen dar, die bei 206° unter vorherigem schwachem Erweichen schmolzen. Die Verbindung ist in Benzol auch in der Hitze schwer löslich, leicht löslich dagegen in Aether und Chloroform; aus letzterer Lösung wird sie durch Ligroïn nicht gefällt. In heissem Alkohol löst sie sich leicht, beim Erkalten scheidet sich ein Theil direct, ein anderer erst auf Zusatz von Wasser aus. In Ligroïn und Schwefelkohlenstoff ist sie schwer löslich.

Wie alle Acetylsäuren wird auch die vorliegende von verdünnten Mineralsäuren in der Kälte nicht, in der Hitze nur wenig, und zwar ohne dass Salzbildung eintritt, gelöst.

	Ber. für $C_{13}H_{17}NO_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	66.4	67.0	— pCt.
H	7.2	7.4	— »
N	6.0	—	6.2 »

In der neutralen wässrigen Ammonsalzlösung der Säure erzeugten Calcium-, Strontium-, Baryumchlorid und Kaliumchlorid keine, Natriumchlorid, ferner Cobalt-, Nickel-, Mangan- und Magnesiumsulfat beim Reiben Niederschläge, die in viel Wasser löslich waren.

Der mit Zinksulfat hervorgerufene Niederschlag löste sich erst in heissem Wasser auf, ebenso das Cadmiumsalz. Das Kupfersalz stellte eine hellblaue krystallinische Fällung dar, die in Wasser fast völlig löslich war. Das Mercurosalz war in kaltem Wasser unlöslich, etwas mehr in heissem. Das Silbersalz löste sich in heissem Wasser leicht, ohne dass Reduction eintrat.

Dieselbe Acetylsäure wurde auch erhalten, als die Säure (Schmp. 196°) 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf 210° erhitzt wurde.

Aus 10 g Säure wurden hierbei 9 g Acetylsäure vom Schmelzp. 193—201° erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte.

Destillation der β-*p*-Toluidoisobuttersäure.

Die analog wie bei der β-Anilido- und *o*-Toluidoisobuttersäure durchgeführte Destillation ergab bei der *p*-Toluidoisobuttersäure ganz den gleichen Verlauf. Unter den Destillationsproducten befand sich: Wasser, *p*-Toluidin und das Lacton. Das *p*-Toluidin war im Vorlauf, schmolz bei 45° und konnte mit Leichtigkeit identificirt werden.

Ber. für C_7H_9N		Gefunden
N	13.1	13.2 pCt.

Das Lacton, in Soda unlöslich, wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmolz bei 170°.

Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3$		Gefunden I	II	III	IV	
C	69.0	68.8	68.7	—	—	pCt.
H	7.3	7.6	7.5	—	—	»
N	5.3	—	—	5.2	5.4	»

Was die Eigenschaften des Lactons betrifft, so stimmt dasselbe mit dem zuvor beschriebenen in Bezug auf sein Verhalten zu Natriumcarbonat- und Natriumhydratlösung überein, in verdünnter Salzsäure ist es schwerer löslich.

Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol und concentrirte Schwefelsäure lösen es schon in der Kälte, Alkohol in der Wärme. In Schwefelkohlenstoff und Ligroïn ist es unlöslich, ebenso in kaltem Wasser; Aether und heisses Wasser lösen es nur wenig auf.

Das Lacton krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, unsymmetrischen, dicken sechsseitigen Tafeln.

Die von Dr. Walden ausgeführte Titration, sowie die Bestimmung der Leitfähigkeit bestätigten die in folgendem dem Körper zuertheilte Constitution.

Das Lacton entsteht auch, wie oben angegeben, bei der Destillation resp. Darstellung des *p*-Toluidoisobuttersäureäthylesters.

Ferner haben wir dasselbe erhalten, als wir 20 g *p*-Toluidin mit 16 g Bromisobuttersäure in Xylollösung kochten. Nach 4 Stunden wurden, nach dem Erkalten, die ausgeschiedenen Krystalle abgesogen, dann mit Wasser geschüttelt. Der in Wasser unlösliche Theil ergab ein Gemisch der beiden *p*-Toluidoisobuttersäuren.

Das Xylolfiltrat wurde im Vacuum eingedampft. Aus der concentrirten Lösung fällte Aether farblose Krystalle, die in Ammoniak unlöslich waren (1.2 g). Dieselben schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 170° und erwiesen sich als identisch mit dem zuvor beschriebenen Lacton.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3$	Gefunden I	II	
C	69.0	68.8	—	pCt.
H	7.3	7.4	—	»
N	5.3	—	5.6	»

Die Entstehung desselben ist hier offenbar so zu erklären, dass auf die zuerst gebildete β-Toluidoisobuttersäure eine weitere Molekel Bromisobuttersäure einwirkt:

$$CH_3\,C_6H_4\,NH\,.\,CH_2\,.\,\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H\,.\,COOH + HO\,.\,CO\,.\,CBr\,.\,(CH_3)_2$$
$$= CH_3\,C_6H_4\,N{<}\begin{matrix}CH_2\,.\,CH\,(CH_3)\,COOH\\CO\,.\,CBr\,(CH_3)_2\end{matrix} + H_2\,O.$$

Diesem Product wird dann durch das Toluidin Bromwasserstoff entzogen:

$$CH_3\,C_6H_4\,N{<}\begin{matrix}CH_2\,.\,CH(CH_3)COOH\\CO\,.\,CBr\,(CH_3)_2\end{matrix} + NH_2\,C_6H_4\,CH_3$$
$$= HBr\,.\,NH_2C_6H_4\,CH_3 + CH_3\,C_6H_4\,N{<}\begin{matrix}CH_2\,.\,CH(CH_3)CO\\CO\,.\,C_3H_6\end{matrix}{>}O$$

indem jedenfalls zunächst das Toluidinsalz entsteht, welches dann mit dem Halogen austritt, in ähnlicher Weise, wie das die Salze von γ-halogensubstituirten Säuren thun.

α-Paratoluidoisobuttersäure, $CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,C(CH_3)_2COOH$.

Die durch Verseifung des Esters gewonnenen, zwischen 143 bis 148° schmelzenden Fractionen wurden wiederholt aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure schmolz zuletzt constant bei 149—150°.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2$	Gefunden I	II	
C	68.4	68.2	68.1	pCt.
H	7.8	7.9	8.3	»

Diese Säure ist schwer löslich in Ligroïn, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und etwas leichter in heissem Wasser. Die übrigen Lösungsmittel nehmen die Säure, namentlich beim Erwärmen

leicht auf, Aether und Chloroform schon in der Kälte. Aus Aceton krystallisirt die Säure in langgestreckten flachen Tafeln.

Die Ammonsalzlösung der Säure giebt mit Kupfersulfat eine grüne, im Ueberschuss mit grüner Farbe lösliche Fällung. Cobalt-, Nickel-, Zink- und Cadmiumsalzlösungen erzeugen krystallinische, in Wasser lösliche Niederschläge. Das Mercurosalz ist in Wasser schwer, das Bleisalz in der Hitze löslich. Mercurichloridlösung ruft eine geringe Trübung hervor, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet. Das Silbersalz löst sich in heissem Wasser unter Reductionserscheinung auf.

α-Acetyl-*p*-toluidoisobuttersäure,
$CH_3C_6H_4N(COCH_3)C(CH_3)_2COOH$.

3 g der oben beschriebenen *p*-Toluido-*α*-isobuttersäure wurden mit 6 ccm Acetylchlorid übergossen, dabei trat freiwillige Erwärmung ein. Zur Vollendung der Reaction wurde noch kurze Zeit erhitzt, wobei klare Lösung eintrat. Die erkaltete zähflüssige Reactionsmasse wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dabei fiel ein dunkles Oel aus, das nach kurzer Zeit erstarrte. Aus dem heissen Filtrat krystallisirte nach kurzer Zeit eine farblose Verbindung in glänzenden Blättchen aus, welche bei 143—145° schmolz. Der zuerst durch Salzsäure ausgeschiedene Niederschlag löste sich bis auf eine geringe Spur klar in Soda auf; durch fractionirte Fällung mit Salzsäure konnte neben zuerst ausgeschiedenen harzigen Antheilen ein nur wenig gefärbtes Product erhalten werden, das in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich war, sich anfangs harzig anfühlte, beim Stehen über Nacht aber zu einer bröckligen Menge erstarrte und bei 140—149° schmolz. Die vereinigten Antheile wurden zur Reinigung wiederholt in Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Ligroïn gefällt, zuletzt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung lag bei 144—146° und änderte sich bei weiterer Behandlung mit Lösungsmitteln nicht mehr.

Ber. für $C_{13}H_{17}NO_3$		Gefunden
C	66.4	65.94 pCt.
H	7.2	7.4 »

Die Säure krystallisirt aus Aether in derben, oft drusenförmig vereinigten Prismen. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, etwas weniger in Aether und Benzol in der Kälte. Von Wasser in der Kälte und von verdünnter Salzsäure wird die Säure nur wenig aufgenommen, in der Hitze löst sich in beiden Lösungsmitteln ein Theil auf. In Ligroïn und in Schwefelkohlenstoff ist die Säure schwer löslich.

Destillation der α-Paratoluidoisobuttersäure.

5 g der bei 149—150° schmelzenden Säure wurden über freiem Feuer destillirt. Dabei trat reichliche Kohlensäureentwicklung auf, während gleichzeitig ein hellgefärbtes Destillat überging. Nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung stellte dieses ein Oel dar, welches geschieden, getrocknet und nochmals rectificirt wurde. Bei 756 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 230—231°[1]) über und stellte ein hellgefärbtes Oel von angenehm aromatischem Geruch dar, welches als Isopropyl-*p*-Toluidin anzusehen ist.

Ber. für $C_{10}N_{15}N$	Gefunden
N 9.4	9.7 pCt.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf primäre Basen der aromatischen Reihe je zwei Säuren entstehen, deren Isomerie auf die Structurverschiedenheit, wie sie oben dargelegt wurde, zurückzuführen ist. Die β-Säuren sind leichter isolirbar, da sie höher schmelzen und im Allgemeinen etwas schwerer löslich sind.

336. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Derivate der α- und β-Naphtalidoisobuttersäure sowie über das Phenyl- und Paratolyl-β-alanin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 22. Juni).

CIII. α-Naphtalidoisobuttersäureäthylester, $C_{10}H_7NH . C_3H_6 . COOC_2H_5$.

Hr. Seegen hat die im Folgenden beschriebenen Derivate des α- und β-Naphtylamins studirt.

100 g α-Bromisobuttersäureester wurden mit 73.3 g α-Naphtylamin und 27.2 g calcinirter Soda erhitzt. Bei 175° trat reichliche Kohlensäureentwicklung ein. Die Temperatur wurde dann auf 200° gesteigert, wobei die Masse fast ganz fest wurde. Sie wurde zerkleinert und noch eine Stunde erhitzt, sodann mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zuerst aus dem Wasserbad, dann über freier Flamme im Vacuum destil-

[1]) vergl. Hori und Morley; Ch. News 62, 256.

lirt. Es resultirten 52 g Ester, die bei 15 mm zwischen 200 und 220° aufgefangen wurden. Anfangs ölig, erstarrte derselbe bald und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Krystalle schmolzen bei 76.5° und stellten durchsichtige, anscheinend rhombische Tafeln dar.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_2$		Gefunden
C	74.7	74.1 pCt.
H	7.4	7.5 »

Der Körper wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, nur in kaltem Alkohol ist er etwas weniger löslich, ebenso in Ligroïn in der Kälte. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird er in der Hitze zum Theil gelöst, scheidet sich aber alsbald wieder aus.

Wesentlich besser ist die Ausbeute an obigem Ester, wenn man auf 1 Molekül Ester 2 Moleküle Base in Xylollösung erhitzt.

Um die Säure zu gewinnen, wurde der Ester verseift, späterhin aber, da die Aufarbeitung der Reactionsmasse, welche vermuthlich zwei Säuren enthielt, sehr zeitraubend war, die Säure direct aus der Bromisobuttersäure gewonnen.

α-Naphtalidoisobuttersäure, $C_{10}H_7NH.C_3H_6.COOH$.

50 g α-Bromisobuttersäure, 86 g α-Naphtylamin und ein Liter Wasser eine Stunde lang gekocht, mit 500 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, filtrirt, mit Natron alkalisch gemacht, wieder filtrirt und dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, gaben eine nur schwach gefärbte Säure, deren Schmelzpunkt in weiteren Grenzen lag (129—140°). Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und später aus Aceton wurden mit einer Ausbeute von 40 pCt. farblose Krystalle erhalten, die bei 146° schmolzen und durchsichtige, flache, unsymmetrische sechsseitige Tafeln darstellten. In Wasser und in Ligroïn ist die Säure fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren, in Alkalien und den übrigen Lösungsmitteln; nur von Benzol wird sie erst in der Wärme aufgenommen.

Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	73.4	73.9	73.8	—	pCt.
H	6.6	6.9	6.8	—	»
N	6.1	—	—	6.7	»

In der Ammonsalzlösung der Säure erzeugte Magnesiumchlorid keine, Calcium-, Strontium-, Baryumchlorid beim Reiben, Cobald-, Nickel-, Mangan-, Zink-, Cadmium- und Mercurisalzlösung sofort Niederschläge, die aber in viel Wasser grösstentheils löslich waren. Ebenso verhielten sich die durch Kupfersalzlösungen hervorgerufenen anfangs hellen, bald dunkelgrün werdenden Niederschläge. Schwer löslich war das

Blei- und Mercurosalz. Das Silbersalz verhielt sich wie bei allen Glycinen, indem es beim Kochen mit Wasser unter Spiegelbildung reducirt wurde.

Als die Säure rasch auf 200° erhitzt wurde, waren deutlich nachweisbar: Wasser und α-Naphtylamin; Kohlensäure trat nur spurenweise auf. Danach verhält sich die Säure analog den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Derivaten der β-Säuren und nicht wie die der α-Säuren, welche bekanntlich alle Kohlensäure abspalten. Das nach dem Abdestilliren des Wassers weiter im Vacuum destillirte Product enthielt neben α-Naphtylamin einen bei ungefähr 107° schmelzenden Körper, der sich Lösungsmitteln gegenüber wie die zuvor beschriebenen Lactone verhielt. Danach kann die Säure als α-Naphtyl-β-amidoisobuttersäure angesehen werden:

$$C_{10}H_7NH.CH_2.CH(CH_3).COOH.$$

Auf die Bestätigung dieser Constitution durch die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens musste wegen der geringen Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser verzichtet werden.

Acetyl-α-naphtalidoisobuttersäure,

$$C_{10}H_7N(COCH_3).C_3H_6.COOH.$$

3 g der zuvor beschriebenen Säure wurden mit 6 ccm Acetylchlorid übergossen. Die Säure löste sich bald unter Wärmeentwicklung darin auf. Beim Erkalten schied sich nichts aus. Auf Zusatz von Wasser und Salzsäure fiel ein nur wenig gefärbtes Product aus, dessen Menge 1.4 g betrug. In verdünntem Alkali war dasselbe leicht löslich, es war also kein Piperazin entstanden. Aus der Lösung in Alkali fällte Salzsäure die Acetylsäure, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 246°, bei dieser Temperatur fand gleichzeitig Zersetzung statt.

Ber. für $C_{16}H_{17}NO_3$		Gefunden
C	70.8	70.8 pCt.
H	6.3	6.5 »

Ferner wurden 6 g der α-Naphtalidoisobuttersäure mit 3 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang auf 210° erhitzt. Dabei bildeten sich in der Hitze Krystalle. Die ganze Reactionsmasse war wieder in Soda löslich: es war also auch hier keine Piperazinbildung erfolgt. Die dunkelgefärbte Natriumsalzlösung wurde mit Thierkohle gekocht, filtrirt und dann mit verdünnter Salzsäure fractionirt gefällt. Es waren im ganzen 4.5 g der zuvor erwähnten Acetylsäure entstanden (Schmelzpunkt 246°), ein Beweis, dass die Tendenz zur Ringschliessung hier sehr gering war (cf. Kap. LXXXIII).

Was die Eigenschaften der Säure betrifft, so krystallisirt dieselbe aus Chloroform in durchsichtigen, schiefwinkligen, farblosen Tafeln. In der Kälte wird die Säure von den üblichen Lösungsmitteln fast gar nicht aufgenommen, sie ist dagegen löslich in heissem Alkohol und Chloroform, weniger in heissem Benzol, Aceton und Aether, unlöslich in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und in Wasser selbst beim Erwärmen. In concentrirter Schwefelsäure und in Alkalien ist sie sehr leicht löslich, in verdünnten Mineralsäuren fast unlöslich.

Die neutrale Ammonsalzlösung giebt mit Nickel-, Mangan-, Kobalt-, Zink- und Cadmiumsalzlösungen Niederschläge, die sich auf Wasserzusatz völlig klar lösen, mit Mercurisalz eine auf Zusatz von Wasser verschwindende Trübung. Blei-, Mercuro- und Kupfersalzlösungen erzeugen Fällungen, von denen nur die Bleiverbindung in heissem Wasser löslich ist. Das krystallinische Silbersalz löst sich in viel Wasser, beim Erwärmen der Lösung tritt auch hier, wie bei den übrigen Acetylsäuren, keine Reduction ein.

CIV. β-Naphtalidoisobuttersäureäthylester, $C_{10}H_7NH.C_3H_6.COOC_2H_5$.

Bei den ersten Versuchen mit 2 Molekülen β-Naphtylamin und 1 Molekül Bromisobuttersäureester ergab sich, wie stets bei der Umsetzung von β-Naphtylamin mit halogensubstituirten Fettsäureestern die Bildung von Dinaphtylamin. Es wurde daher zur Bindung des Bromwasserstoffs calcinirte Soda verwendet und 200 g Ester, 146 g Base und 54 g Natriumcarbonat 5 Stunden im Oelbad auf 170° erhitzt. Die Temperatur der Masse war 120° (am Kühler). Bei stärkerem Erhitzen trat deutlich Ammoniakgeruch auf. Es war also auch hier ein Theil des Naphtylamins im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_7NH_2 = NH_3 + C_{10}H_7NH.C_{10}H_7$$

zersetzt. In der üblichen Weise aufgearbeitet lieferte die Reactionsmasse 62.2 g eines bei 11 mm zwischen 215 und 235° übergegangenen Oeles, welches bald im Eisschrank erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden farblose Krystalle erhalten, die bei 58° schmolzen.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}NO_2$	Gefunden I.	II.
C	74.7	74.3	74.5 pCt.
H	7.4	7.2	7.2 »

Der Ester stellt durchsichtige, langgestreckte, schief abgeschnittene Prismen dar, welche in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind, von Ligroïn in der Kälte nur wenig, von Wasser fast gar nicht aufgenommen werden; in der Hitze ist die Verbindung in beiden Mitteln leicht löslich.

β-Naphtalidoisobuttersäure, $C_{10}H_7NH.C_3H_6.COOH$.

Da sich die bei der Verseifung des Esters gewonnene Säure nur schwierig reinigen liess, wurden zu ihrer Darstellung 50 g α-Bromisobuttersäure mit 86 g β-Naphtylamin in einem Liter Wasser gekocht, sodann 500 ccm verdünnte Salzsäure zugefügt und von einem geringen, bei 150—154° schmelzenden unlöslichen Antheil abfiltrirt. Die mit Natronlauge gefällte, vom abgeschiedenen β-Naphtylamin abfiltrirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Dabei fiel ein krystallinischer Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, sehr schwach gefärbte Blättchen lieferte, die bei 188° schmolzen. Die Ausbeute betrug 25 pCt. Auf die Untersuchung der aus den Mutterlaugen erhaltenen Nebenproducte, die niedriger schmolzen, wurde verzichtet. Die Säure ist in Aceton, Eisessig, in Mineralsäuren und in Alkalien leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, weniger löslich dagegen in heissem Chloroform und in Aether; in Benzol, Schwefelkohlenstoff und in kaltem Chloroform ist sie schwer löslich, während sie in Ligroïn und Wasser nahezu unlöslich ist.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	73.4	73.0	—	pCt.
H	6.6	6.5	—	»
N	6.1	—	6.3	»

Das Ammoniumsalz der Säure gab in wässriger Lösung mit Calcium- und Magnesiumsalzen keine, mit Strontium- und Baryumsalzlösung beim Reiben krystallinische Niederschläge, die in viel Wasser löslich waren, ebenso mit Cobalt-, Nickel- und Mangansalzen; mit Zinksulfat einen weissen, flockigen, in Wasser zum grossen Theil löslichen, mit Kupfersulfat einen zeisiggrünen, Cadmiumchlorid, Bleinitrat weisse Niederschläge, die ebenso wie der durch Mercurichlorid erzeugte in Wasser theilweise löslich waren. Das Mercurosalz war in Wasser unlöslich. Das Silbersalz löste sich in heissem Wasser unter Spiegelbildung.

Acetyl-β-naphtalidoisobuttersäure,

$C_{10}H_7N(COCH_3).C_3H_6.COOH$.

Auch hier wurden zwei Versuche gemacht: 1) 3 g Säure wurden mit 6 ccm Acetylchlorid wie bei dem α-Derivat behandelt. Die Reactionsmasse war in Soda vollständig löslich. Die Säure war nahezu quantitativ acetylirt worden; es resultirten 2.1 g reiner Säure, die zwar denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial besass (188°), aber in Salzsäure selbst beim Kochen unlöslich war und mit Silberlösung keine Reduction zeigte. 2) 6 g Säure wurden mit 3 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 210° erhitzt. Beim Behandeln mit

Sodalösung blieb nur ein geringer Theil ungelöst zurück. Aus dem klaren Filtrat schied sich nach kurzer Zeit das Natriumsalz der Säure in glänzenden Blättchen aus. Auf Zusatz von Wasser löste sich dieses jedoch wieder leicht auf. Durch überschüssige Salzsäure fiel aus dieser Natriumsalzlösung eine nur wenig gefärbte Säure, welche sich in ihren Eigenschaften als mit dem bei dem ersten Versuch erhaltenen Product identisch erwies. Die Ausbeute betrug 2.5 g Säure.

Zur Analyse wurde die Säure zunächst mehrfach aus 60procentigem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in feinen Nädelchen erhalten wurde, und schliesslich aus Benzol, aus welchem sie sich in undurchsichtigen Wärzchen ausschied.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$	Gefunden I.	II.
C	70.8	70.8	— pCt.
H	6.3	6.4	— »
N	5.1	—	5.2 »

Die Säure ist unlöslich in Ligroin und in verdünnten Mineralsäuren, wenig löslich in Benzol in der Kälte und in Schwefelkohlenstoff; aus letzterem scheidet sie sich in kleinen, durchsichtigen Tafeln aus. In den übrigen Lösungsmitteln ist die Säure, namentlich in der Wärme, leicht löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist gering.

Die Ammoniaksalzlösung der Säure giebt mit Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium-, Cadmiumchlorid und Mercurisalzlösungen nur eine auf Wasser-Zusatz verschwindende Trübung, ebenso mit Cobalt-, Nickel- und Mangansulfat; mit Zinksulfatlösung entsteht eine flockige, in Wasser lösliche Fällung, mit Mercuro-, Blei- und Kupfersalzlösung werden, auch in viel Wasser, schwer lösliche Niederschläge erzeugt. Das krystallinische Silbersalz löst sich in Wasser und giebt beim Erwärmen keinen Silberspiegel.

Diese Acetylsäure ergab bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens einen Werth, welcher berechtigt, die Säure als ein Derivat der β-Amidoisobuttersäure zu betrachten:

$$C_{10}H_7NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)COOH.$$

Mit dieser Auffassung steht auch die Beobachtung im Einklang, dass die zuvor beschriebene β-Naphtalidoisobuttersäure bei der Destillation keine Kohlensäure, sondern wie alle β-Säuren Wasser abgab. Unter den Destillationsproducten fanden sich Antheile, die im Vacuum über 360° übergingen und in Salzsäure und in Alkalien wie die mehrfach erwähnten Lactone unlöslich waren.

Die beschriebenen Derivate der Isobuttersäure sind nach den Werthen der elektrischen Leitfähigkeit, sowie nach dem Verhalten beim Erhitzen als Derivate der β-Amidoisobuttersäure zu bezeichnen. Wir hofften nun, eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Auffassung dadurch erbringen zu können, dass wir aromatische Derivate darstellten von einer Säure, die das durch den Ammoniakrest zu ersetzende Halogenatom von vornherein in der β-Stellung enthielt. Wir wählten hierzu die leicht rein zu erhaltende β-Jodpropionsäure und liessen auf dieselbe zunächst Anilin einwirken:

$$2\,C_6H_5NH_2 + J\,.\,CH_2CH_2\,.\,COOH = C_6H_5NH_3J + C_6H_5NH\,.\,CH_2\,CH_2\,.\,COOH.$$

Die so erhaltene Säure schliesst sich in ihrem elektrischen Leitvermögen den zuvor genannten β-Amidoisobuttersäurederivaten sehr gut an. Ihr Schmelzpunkt aber lag so niedrig, dass wir nicht hoffen konnten, weitere gut krystallisirbare Derivate darzustellen. Wir nahmen daher auch die Umsetzung des Paratoluidins mit der β-Jodpropionsäure vor. Dieselbe erfolgte in der gewünschten Weise. Aus dem im Folgenden beschriebenen Verhalten geht nun unzweifelhaft hervor, dass sich die Derivate der β-Amidopropionsäure anders verhalten als die der α-Amidopropionsäure [1]). Letztere spalten Kohlensäure, erstere Anilin (bezw. p-Toluidin) ab und stehen daher in diesem Verhalten im Einklang mit den Derivaten der β-Amidoisobuttersäure. Der Grund für den Unterschied im Verhalten beim Erhitzen ist also in der α- bezw. β-Stellung des Ammoniakrestes und nicht etwa in dem Zuwachs der einen Methylgruppe zu suchen.

CV. β-Anilidopropionsäure, (Phenyl-β-alanin), $C_6H_5NH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOH$.

20 g β-Jodpropionsäure, 19 g Anilin und 20 ccm Wasser wurden am Rückflusskühler bis zur erfolgten Auflösung erhitzt, hierauf 20 ccm verdünnter Salzsäure zugesetzt und nach kurzem Erwärmen die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung im Wasserdampfstrom destillirt. Nach Vertreibung des ausgeschiedenen Anilins wurde die erhaltene klare Lösung eingeengt und mit Salzsäure gefällt. Dabei schied sich ein Oel aus, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach längerem Stehen, nach Verdunsten des Lösungsmittels, schieden sich aus der so erhaltenen Aetherausschüttelung Krystalle aus, welche durch harzige Antheile verunreinigt waren.

Mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte behandelt gingen diese Krystalle in Lösung und konnten aus der filtrirten Lösung durch Fällen mit Ligroïn wiedergewonnen werden. Die so erhaltene Säure

[1]) siehe die vorhergehende Abhandlung von C. A. Bischoff und A. Hausdörfer (Kap. LXXXVII und LXXXIX).

schmolz zwischen 59 und 60°. Zur Reinigung wurde der Körper wiederholt in Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroïn bis zur eben auftretenden Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirte die Säure dann in schwach gefärbten, glänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt hatte sich nicht mehr geändert.

Ber. für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden
C 65.4	65.0 pCt.
H 6.7	7.0 »

Die Säure ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Ligroïn. Von kaltem Wasser wird sie weniger leicht aufgenommen.

Die Ausbeute an der Säure war wegen der etwas umständlichen Aufarbeitungsmethode eine geringe.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Säure Anilin ab, das durch den Geruch der auftretenden Dämpfe deutlich zu erkennen ist.

β-Paratoluidopropionsäure (*p*-Tolyl-β-alanin), $CH_3C_6H_4NH.CH_2.CH_2.COOH$.

Zur Darstellung dieser Säure wurden 2 Molekeln *p*-Toluidin mit einer Molekel β-Jodpropionsäure und der der angewandten Säuremenge gleichen Quantität Wasser am Rückflusskühler im Babo'schen Trichter bis zur erfolgten Auflösung erhitzt.

Nachdem, bei einer Menge von 100 g β-Jodpropionsäure, hierauf 50 ccm verdünnter Salzsäure zugefügt worden waren, wurde noch 10 Minuten lang erhitzt und die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung im Wasserdampfstrom destillirt, bis alles *p*-Toluidin übergetrieben war.

Der Kolbeninhalt, heiss ausgegossen, erstarrte alsbald zum grössten Theil und stellte das Natriumsalz der Säure dar. Dieses, durch Absaugen von der dunkel gefärbten wässrigen Mutterlauge getrennt, wurde wiederholt mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser ausgelaugt und die so gewonnenen Lösungen mit verdünnter Salzsäure versetzt. Bei einem bestimmten Punkte, genau vor der tropäolinsauren Reaction, fiel dabei jedesmal ein dichter krystallinischer Niederschlag aus, der von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurde. Aus den alkalisch gemachten Mutterlaugen konnten durch Eindampfen noch ziemlich bedeutende Mengen des in Schüppchen von schönem Perlmutterglanz krystallisirenden Natriumsalzes der Säure gewonnen werden, aus welchem letztere durch Ansäuern der wässrigen Lösung des Salzes erhalten wurde. Schon ein geringer Ueberschuss einer freien Mineralsäure genügt indessen, einen beträchtlichen Theil der Säure in Lösung zu bringen, und muss daher bei der Neutralisation genau verfahren werden. Die Ausbeute an Rohsäure betrug über 60 pCt. und stellte dieselbe ein ziemlich reines Product vor, indem

schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol eine Säure vom Schmelzpunkt 86° resultirte. Auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Der eingeschlagene Weg der Synthese und die erhaltenen Analysenresultate deuteten darauf hin, dass die so erhaltene Säure das *p*-Tolyl-β-alanin vorstellte.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	67.0	66.9	—	pCt.
H	7.3	7.4	—	»
N	7.8	—	8.0	»

Die Säure wird aus heissem Benzol in Schüppchen von schönem Perlmutterglanz erhalten. In Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, in verdünnten Mineralsäuren und in concentrirter Schwefelsäure ist dieselbe sehr leicht löslich, ebenso in Benzol und in Schwefelkohlenstoff in der Hitze; aus diesen Lösungen krystallisirt sie beim Erkalten sofort in Schüppchen aus. In heissem Wasser und in Chloroform ist sie ziemlich leicht löslich und wird aus letzterer Lösung durch Benzol gefällt. Von Ligroïn und von Benzol in der Kälte wird sie nur wenig aufgenommen. Die durch Titration einer gesättigten wässrigen Lösung ermittelte Löslichkeit in Wasser ergab: 100 Theile Wasser von 21° lösen ungefähr 3 Theile der Säure.

Die Ammoniaksalzlösung der Säure giebt mit Salzlösungen die nachstehenden Reactionen: Mit Calcium-, Baryum-, Strontiumchlorid eine anfangs klare Lösung, aus welcher beim Stehenlassen oder schneller beim Reiben ein krystallinischer, in mehr Wasser löslicher Niederschlag ausfällt; Kupfersulfat erzeugt einen grünen Niederschlag, Cobalt-, Nickel- und Mangansulfat krystallinische Fällungen, welche von Wasser klar gelöst werden. Cadmiumchlorid giebt einen erst beim Erwärmen in Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag, durch Mercuronitrat und Mercurichlorid werden krystallinische, in Wasser schwer lösliche Niederschläge erhalten, mit Bleinitrat, Kalialaun und Zinksulfat flockige Niederschläge, von denen nur das Zinksalz in kaltem Wasser klar löslich ist. Durch Silbernitrat wird ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der in mehr Wasser sich klar löst; beim Erwärmen tritt Reduction unter Abscheidung des Silberspiegels (Glycinreaction) ein.

Setzt man zu einer heissen Lösung der Säure in Wasser Silbernitrat zu, so krystallisirt alsbald das Silbersalz der Säure in schön schillernden Blättchen aus, dasselbe färbt sich aber alsbald dunkel, indem gleichzeitig auch in der Lösung Reduction eintritt.

Beim raschen Destilliren der Säure über freiem Feuer spaltet sich Wasser und gleichzeitig *p*-Toluidin ab. Letzteres konnte aus dem bis 250° übergegangenen Vorlauf nach dem Behandeln mit ver-

dünnter Sodalösung isolirt und durch seine Eigenschaften, sowie durch den Schmelzpunkt identificirt werden.

Aus dem über 250° übergegangenen Antheil wurden in verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien unlösliche Körper in geringer Menge isolirt, welche aber nicht weiter aufgearbeitet wurden. Ausserdem wurden auch beträchtliche Mengen der unveränderten Säure wiedergewonnen, welche somit bei der Destillation sich nicht zersetzt hatte. Aus letzterem Grunde mussten wir darauf verzichten, die Destillationsproducte näher zu studiren.

337. W. Marckwald: Ein Beitrag zur Kenntniss der Imidazole und der Constitution des Glyoxalins.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Vor mehreren Jahren[1]) haben A. Wohl und W. Marckwald die Einwirkung von Säuren auf den Phenyl- und Methylacetalylthioharnstoff untersucht. Es wurde damals gezeigt, dass diese Harnstoffe durch geeignete Behandlung mit Säuren unter Abspaltung von Alkohol zu Mercaptanen der Imidazolreihe nach dem folgenden Schema condensirt werden:

$$CS\!<\!\begin{matrix}NHR\\ NHCH_2CH(OC_2H_5)_2\end{matrix} = \begin{matrix}HSC.NR.CH\\ \ddot{N}\!\!-\!\!\ddot{C}H\end{matrix} + 2C_2H_6O.$$

In diesen Verbindungen liessen sich durch Oxydation die Hydrosulfürgruppen unter Bildung von Schwefelsäure gegen Wasserstoff austauschen:

$$\begin{matrix}HSC.NR.CH\\ \ddot{N}\!\!-\!\!\ddot{C}H\end{matrix} + O_3 + H_2O = H_2SO_4 + \begin{matrix}HC.NR.CH\\ \ddot{N}\!\!-\!\!\ddot{C}H.\end{matrix}$$

So gelangte man zum *ν*-Phenyl- bezw. *ν*-Methylimidazol, welch letzteres sich mit dem Methylglyoxalin identisch erwies. Aus diesen Reactionen ergab sich nicht nur eine neue, völlig glatte Bildungsweise dieser Körperklasse, sondern es fand dadurch auch die Japp'sche Glyoxalinformel die experimentelle Bestätigung[2]), deren sie bis dahin entbehrte.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 568 und 1353.

[2]) Vor Kurzem haben Eug. Bamberger und B. Berlé über eine neue Synthese des Glyoxalins berichtet, durch welche der Nachweis für diese Formel auf einem gänzlich anderen Wege erbracht worden ist. Diese Autoren haben dabei die oben citirten Abhandlungen völlig übersehen und daher irrthümlich die Radziszewski'sche Formel für bis dahin unwiderlegt gehalten, was hiermit richtig gestellt sein möge.

Es schien nun von Interesse, diese Methode einerseits zur Synthese des Glyoxalins selbst zu benutzen, andrerseits zur Gewinnung einer grösseren Zahl von dem *v*-Phenylimidazol analog zusammengesetzten aromatischen Substitutionsproducten des Imidazols, welche nach den bisher bekannten Verfahren nicht dargestellt werden konnten. Ueber die bisherigen Resultate dieser Untersuchungen soll im Nachfolgenden berichtet werden.

I. Ueber die Synthese des Glyoxalins;
in Gemeinschaft mit Al. Ellinger.

Bevor wir über die vom Amidoacetal ausgehenden Versuche berichten, möge die von uns wesentlich verbesserte Darstellungsmethode dieses Ausgangsmaterials beschrieben werden. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetal bilden sich neben dem Amidoacetal in grosser Menge die entsprechende secundäre und tertiäre Base. Nun hat Kraut [1]) gezeigt, dass man bei der Darstellung des Aethylendiamins und des Glycocolls aus Aethylenchlorid bezw. Chloressigsäure und Ammoniak die Ausbeute an primärer Base sehr bedeutend steigern kann, wenn man einen sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak anwendet. Man liess daher auch auf das Chloracetal eine verhältnissmässig grosse Menge Ammoniak einwirken und fand es am geeignetsten auf ein Theil des Acetals zwanzig Theile gesättigten alkoholischen Ammoniaks anzuwenden und 10 Stunden auf 125—130° zu erhitzen. Das Reactionsproduct wird vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und aus dem Filtrat das überschüssige alkoholische Ammoniak abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit Wasser und schüttelt zur Entfernung der höheren Basen mit Aether mehrmals aus. Daraut wird durch Pottasche das Amidoacetal aus der wässrigen Lösung abgeschieden und nach dem Trocknen fractionirt. Man erhält so bis zu 50 pCt. der Theorie an reiner primärer Base, eine Ausbeute, die sich durch Anwendung eines noch grösseren Ueberschusses an alkoholischem Ammoniak nicht mehr verbessern lässt, während man umgekehrt bei Anwendung eines Viertels der angegebenen Ammoniakmenge höchstens ein Drittel dieser Ausbeute erzielt.

Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung war die Darstellung des Acetalylthioharnstoffes, $NH_2.CS.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, von Interesse. Man konnte erwarten, zu diesem Körper vom Acetalylsenföl durch Einwirkung von Ammoniak zu gelangen, und wurde daher zuerst die Darstellung dieses Senföles nach der bekannten Methode A. W. von Hofmann's [2]) versucht. Berechnete Mengen der Base und Schwefelkohlenstoff wurden in alkoholischer Lösung unter

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **212**, 251; diese Berichte XXIII, 2577.

[2]) Diese Berichte VII, 811.

Kühlung zusammengebracht und einige Zeit stehen gelassen. Hierauf wurde die nöthige Menge Quecksilberchlorid in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt, welche einen weissen flockigen Niederschlag des Quecksilbersalzes der Thiocarbaminsäure erzeugte. Beim Erwärmen trat alsbald Schwarzfärbung dieses Niederschlages ein, wobei ein intensiver Senfölgeruch auftrat. Aber bei einem Versuche, das gebildete Senföl mit Wasserdämpfen abzudestilliren, gingen nur Spuren desselben über, so dass auf die Reindarstellung verzichtet werden musste. Die Hofmann'sche Reaction giebt also auch in diesem Falle, wie bei so vielen complicirter zusammengesetzten Basen, ein ungenügendes Resultat.

Dass sich bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidoacetal die zu erwartende Bildung des thiocarbaminsauren Salzes vollzogen hatte, wurde durch die Ueberführung desselben in den

Diacetalylthioharnstoff, $CS:[NHCH_2CH(OC_2H_5)_2]_2$,

bewiesen. Es genügt, zu dem Zwecke die Base mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff zu vermischen und einige Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen. Es entweicht Schwefelwasserstoff, während ein Oel hinterbleibt, das sehr langsam erstarrt. Die Krystalle wurden auf Thon gestrichen, um das anhaftende Oel zu entfernen, und dann in Ligroïn gelöst. Beim Verdunsten der grösseren Menge des Lösungsmittels hinterbleiben durchsichtige, wohlausgebildete Krystalle, die bei 54° schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln äusserst löslich sind.

	Berechnet für $C_{13}H_{28}N_2SO_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	50.65	50.33	—	—	pCt.
H	9.09	9.04	—	—	»
S	10.39	—	10.62	—	»
N	9.09	—	—	9.32	»
O	20.78	—	—	—	»

Da es nach dem Resultat der beschriebenen Versuche nicht möglich war, auf dem betretenen Wege den Acetalylthioharnstoff darzustellen, so wurde zunächst versucht, vom entsprechenden Sauerstoffharnstoff aus zum Glyoxalin zu gelangen. Es stand zu erwarten, dass der Harnstoff $NH_2.CO.NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$ durch Säuren analog den Thioharnstoffen unter Abspaltung von Alkohol in die Verbindung $\begin{matrix} CO.NH.CH \\ \dot{N}H \quad\quad \ddot{C}H \end{matrix}$ übergeführt werden könnte, welche man durch Reduction ins Glyoxalin zu verwandeln hoffen durfte.

Acetalylharnstoff, $NH_2.CO.NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$.

Wird salzsaures Amidoacetal in concentrirter wässriger Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Kaliumcyanat zusammengebracht

und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich sehr bald der Acetalylharnstoff als auf der Oberfläche schwimmendes Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt schmilzt der Körper bei 105°. Er ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in kaltem Wasser und Chloroform mässig, in Aether und Ligroïn wenig löslich.

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2O_3$	Gefunden I.	II.	
C	47.73	47.86	—	pCt.
H	9.09	9.38	—	»
N	15.91	—	15.87	»
O	27.27	—	—	»

μ-Imidazolon, $\begin{matrix} CO.NH.CH \\ \dot{N}H\text{---}\ddot{C}H \end{matrix}$.

Erwärmt man den vorbeschriebenen Harnstoff in wässriger Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird alsbald Alkohol abgespalten. Aber hierbei wird, wie es zu erwarten stand, nicht der dem Acetal entsprechende Aldehyd der Hydantoïnsäure $NH_2CONHCH_2CHO$ gebildet, sondern derselbe erleidet im Entstehungszustand unter Austritt eines Moleküles Wasser eine Condensation, die nach Analogie mit den geschwefelten Harnstoffen des Amidoacetals einerseits, und der Hydantoïnbildung aus der Hydantoïnsäure andrerseits, nicht wohl anders verlaufen kann, als im Sinne des folgenden Schemas:

$$OC<\begin{matrix} NHH \\ NHCH{:}CHOH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CO.NH.CH \\ \dot{N}H\text{---}\ddot{C}H. \end{matrix}$$

Man isolirt dieses Reactionsproduct, indem man durch Zusatz von Baryumcarbonat die Schwefelsäure entfernt, vom Barytsalz abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade einengt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Condensationsproduct in undeutlich ausgebildeten Kryställchen ab, die in heissem Wasser leicht, in den meisten andern Lösungsmitteln schwer löslich sind. Die Verbindung schmilzt nicht unzersetzt und die Zersetzung tritt erst über dem Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure ein.

	Berechnet für $C_3H_4N_2O$	Gefunden I.	II.	
C	42.86	43.08	—	pCt.
H	4.76	5.15	—	»
N	33.33	—	33.40[1])	»
O	19.05	—	—	»

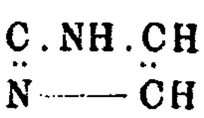
[1]) Die Stickstoffbestimmung musste nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt werden, da bei den Bestimmungen nach Dumas stets zu wenig Stickstoff gefunden wurde, indem sich offenbar eine schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle bildete.

Wir haben die Verbindung als μ-Imidazolon angesprochen, eine Bezeichnung, die der Formel $\begin{matrix} OC.NH.CH \\ \dot{N}H—\ddot{C}H \end{matrix}$ entspricht. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass auch die tautomere Formel $\begin{matrix} HOC.NH.\ddot{C}H \\ \ddot{N} \cdots \ddot{C}H \end{matrix}$ in Frage kommt, wonach der Körper das μ-Oximidazol darstellen würde. Die Eigenschaften der Verbindung, soweit wir sie studirt haben, stehen mit beiden Formeln in Einklang. Sie besitzt sowohl schwach basischen, wie schwach sauren Charakter, denn sie löst sich in Säuren und Alkalien leicht auf. Aber es liess sich kein Salz in einer zur Analyse geeigneten Form fassen. Aus der Lösung des Körpers in Salzsäure fällt nach dem Verdunsten der überschüssigen Säure Alkohol ein festes Salz, das indessen so leicht zerfliesslich ist, das auf die Analyse desselben verzichtet werden musste. Das Platindoppelsalz verhält sich ähnlich und ein Golddoppelsalz liess sich überhaupt nicht erhalten, da sich aus der mit Goldchlorid versetzten Lösung des salzsauren Salzes sehr bald metallisches Gold niederschlägt. Ein gleiches Reductionsvermögen zeigt das Imidazolon auch gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, aus der es in der Kälte allmählich, in der Hitze sofort Silber abscheidet. Schliesslich sei darauf hingewiesen, was sich bereits aus der Darstellungsmethode unserer Verbindung ergiebt, dass der schwefelsauren Lösung derselben schon durch Baryumcarbonat die gesammte Schwefelsäure entzogen wird, ein Beweis für den geringen basischen Charakter des Imidazolons.

Die Darstellung dieses Körpers hatten wir nach unserer obigen Auseinandersetzung besonders deshalb angestrebt, um zu versuchen, ihn durch Reduction ins Glyoxalin zu verwandeln. Indessen ist uns dies nicht gelungen. Weder Destillation über Zinkstaub, noch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure lieferten die gesuchte Base. Endlich wurde der Versuch gemacht, das Imidazolon durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in das μ-Chlorimidazol zu verwandeln, um dies zu reduciren. Aber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf den Körper führte zur völligen Verkohlung desselben.

Da also die Gewinnung des Glyoxalins aus dem Imidazolon nicht gelang, sollte auf den oben besprochenen Weg, der vom Acetalylthioharnstoff ausgeht, zurückgekommen werden, und zwar wurde versucht, diesen Thioharnstoff durch Erhitzen des rhodanwasserstoffsauren Amidoacetals zu erhalten. Zur Darstellung dieses Salzes wurden äquimoleculare Mengen von Amidoacetal und Rhodankalium in wässriger Lösung zusammen eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Chlorkalium blieb ungelöst, während die alkoholische Lösung beim Eindampfen einen syrupösen Rückstand hinterliess, der nicht krystallisirte und nach seiner Bildungsweise und

seinen Reactionen das rhodanwasserstoffsaure Amidoacetal darstellte. Wird dieser Syrup in einem Kölbchen im Paraffinbade erhitzt, so macht sich bei ca. 140° eine Reaction bemerkbar. Es tritt schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, und durch ein auf das Kölbchen aufgesetzes, abwärts geneigtes Kühlrohr destillirt Alkohol ab, während zugleich die ganze Masse im Kölbchen krystallinisch erstarrt. Ein quantitativer Versuch zeigte, dass die abgespaltene Menge Alkohol fast genau die berechnete war, wenn man annahm, dass aus einem Molekül Rhodansalz zwei Moleküle Alkohol abgespalten wurden. Der Verlauf dieser Reaction zeigte, dass nicht einfach eine Umlagerung des Salzes zum Thioharnstoff beim Erhitzen stattfindet. Vielmehr lehrte der erwähnte quantitative Versuch, dass höchst wahrscheinlich der Thioharnstoff im Entstehungzustand unter Abspaltung von Alkohol in das Imidazolderivat überging, in welches ihn erst durch Einwirkung von Säuren überzuführen, beabsichtigt war. Die nähere Untersuchung des krystallinischen Rückstandes bewies in der That, dass derselbe das

μ-Imidazolylmercaptan, 

darstellte, welches sich nach der Gleichung:

$$H.SCN.NH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2 =$$

$$SC<\begin{matrix}NH_2\\NHCH_2CH(OC_2H_5)_2\end{matrix} = \begin{matrix}HSC.NH.CH\\ \quad\ddot{N}\text{----}\ddot{C}H\end{matrix} + 2\,C_2H_6O$$

gebildet hatte. Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, weniger in kaltem Wasser, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Er schmilzt bei 222°, nachdem sich bereits bei circa 210° durch Bräunung beginnende Zersetzung kundgegeben hat.

	Berechnet für $C_3H_4SN_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	36.00	36.25	—	—	pCt.
H	4.00	4.14	—	—	»
S	32.00	—	32.11	—	»
N	28.00	—	—	27.73	»

In seinen Reactionen zeigt der Körper die grösste Aehnlichkeit mit dem von Wohl und Marckwald a. a. O. beschriebenen Methylimidazolylmercaptan. Wie dieses bildet die neue Verbindung mit Säuren und mit Basen Salze. Das salzsaure Salz bleibt beim Verdampfen der Lösung des Mercaptans in Chlorwasserstoffsäure krystallisirt zurück und ist in Alkohol mässig löslich, das Sulfat wird aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt. Mit Platinchlorid giebt die Lösung der Verbindung einen ähnlichen charakteristischen Niederschlag wie die früher beschriebenen substituirten Imidazolyl-

mercaptane. Derselbe ist ebenfalls intensiv ziegelroth gefärbt und besitzt, wie zu erwarten stand, nicht die Zusammensetzung $(C_3H_4SN_2)_2H_2PtCl_6$ sondern $(C_3H_4SN_2)_2PtCl_4$.

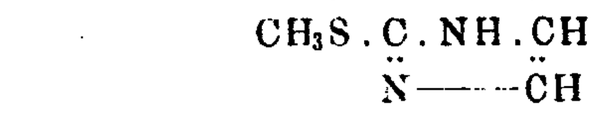
Ber. für $(C_3H_4SN_2)_2 . PtCl_4$		Gefunden
Pt	36.26	36.35 pCt.

In Alkalien ist das Imidazolylmercaptan leicht löslich. Mit den Salzen der Schwermetalle giebt die Lösung des Mercaptans vielfach Niederschläge, so mit Quecksilberoxydsalzen einen weissen, mit Kupfersulfat einen graublauen, mit Bleiessig einen gelben, mit Silbernitrat einen gelatinösen, gelben. Letzterer wurde analysirt und ergab:

Ber. für $C_3H_3SN_2Ag$		Gefunden
Ag	52.12	51.48 pCt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenyl- und Methylimidazolylmercaptan waren früher die jodwasserstoffsauren Salze von Basen erhalten worden, die sich als die diesen Mercaptanen entsprechenden Methylsulfide erwiesen hatten. In analoger Weise wirkt Methyljodid auch auf Imidazolylmercaptan leicht ein, indem sich das Jodhydrat des

Imidazolyl-μ-methylsulfid,



bildet. Lässt man das Mercaptan mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in alkoholischer Lösung einen Tag lang stehen, so wird aus der Lösung durch Aether oder Chloroform das Jodmethylat als weisses, krystallinisches Pulver gefällt, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus dem Salz lässt sich durch Alkali die Base nicht abscheiden, da dieselbe in Folge der sauren Natur der Imidogruppe in Alkalien löslich ist. Dagegen fällt Pottasche dieselbe aus der Lösung des Salzes in Form weisser Kryställchen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 139° schmelzen. Die Verbindung siedet fast unzersetzt bei 251—252°, doch tritt beim Sieden der Geruch nach Methylmercaptan auf, was bestätigt, dass die Methylgruppe mit dem Schwefel verbunden ist. Die Base ist in Wasser, auch in der Kälte, ziemlich leicht löslich und löst sich auch in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht auf. Mit den Mineralsäuren bildet sie zum Theil gut krystallisirende Salze.

	Berechnet für $C_4H_6SN_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	42.11	42.19	—	pCt.
H	5.26	5.01	—	»
N	24.56	—	24.86	»
S	28.07	—	—	»

Das Platinsalz der Base ist schwer löslich und stellt orangegelbe Kryställchen dar, die gegen 187° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $(C_4H_6SN_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	30.54	30.75 pCt.

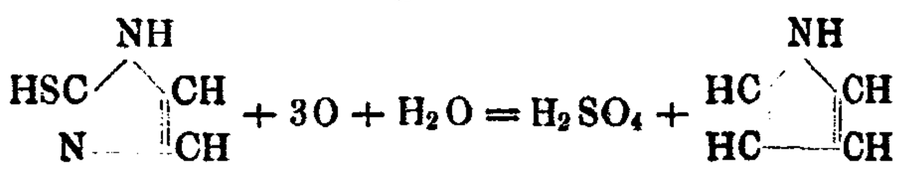
Das Pikrat der Base wurde durch Vermischen heisser wässriger Lösung der Base und Pikrinsäure gewonnen. Es fällt sofort in schönen gelben Nädelchen aus, die bei 186° ziemlich unscharf schmelzen.

Ber. für $C_4H_6SN_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	20.41	20.71 pCt.

Wie das Imidazolylmethylsulfid gegen Alkali saure Eigenschaften zeigt, so ist auch, ähnlich wie beim Glyoxalin, der Wasserstoff der Imidogruppe durch Silber ersetzbar. Versetzt man die wässerige Lösung der Base mit Silbernitrat, so fällt ein undeutlich krystallinisches Silbersalz aus. Da dasselbe aber von der gleichzeitig in Freiheit gesetzten Salpetersäure zum Theil in Lösung gehalten wird, so fügt man, um das Salz quantitativ abzuscheiden, zweckmässig die zur Bindung der freien Säure erforderliche Menge Alkali hinzu. Das Silbersalz ist, wie zahlreiche Analysen zeigten, annähernd nach der Formel $C_4H_5SN_2Ag$ zusammengesetzt. Aber es wurden niemals scharf auf diese Formel stimmende Zahlen erhalten. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz explosionsartig.

Synthese des Glyoxalins.

Das Ziel unserer Untersuchung war die Synthese des Glyoxalins aus dem Imidazolylmercaptan. Dieselbe vollzieht sich unter der Einwirkung verdünnter Salpetersäure ebenso leicht und glatt, wie die früher beschriebenen μ-Mercaptane der substituirten Imidazole die entsprechenden Basen geliefert hatten. 6 g Imidazolylmercaptan wurden mit 160 ccm 10 procent. Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit begann eine stürmische Entwicklung rother Dämpfe, so dass der Kolben kurze Zeit in kaltes Wasser getaucht werden musste, um die Heftigkeit der Reaction zu mässigen. Nach dem Erlahmen der Gasentwicklung wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt und die Lösung dann eingedampft. Es hinterblieben gelbe hygroskopische Nadeln des salpetersauren Imidazols, zwischen denen noch freie Schwefelsäure und wohl auch schwefelsaures Imidazol eingebettet sass. Die Reaction war also, wie es erwartet war, nach der Gleichung:



verlaufen.

Aus dem Salze lässt sich die Base nicht, wie das bei den *r*-substituirten Imidazolen der Fall war, durch Alkali abscheiden, da auch das Imidazol, ebenso wie das oben beschriebene μ-Methylsulfid, sich mit Alkali zu einer salzähnlichen Verbindung vereinigt, eine Eigenschaft, die bisher beim Glyoxalin nicht beobachtet war. Gleichwohl ist das Imidazol, wie im folgenden gezeigt werden soll, mit dem Glyoxalin identisch. Man kann die Base aus dem Salz mit Pottasche oder mit Baryt abscheiden, am vollständigsten aber gewinnt man sie, indem man Silbernitrat und die zur Bindung der Säure nöthige Menge Alkali zufügt, in Form ihres Silbersalzes. Das Silbersalz lässt sich durch Schwefelwasserstoff zersetzen und man erhält so die wässrige Lösung der Base, die beim Eindampfen als Syrup zurückbleibt.

Destillirt man diesen Syrup, so steigt das Thermometer sehr schnell auf 257° und es geht dann eine farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 88°. Wyss[1]) hat den Schmelzpunkt des Glyoxalins zu 88—90°, den Siedepunkt zu 255° angegeben. Die Identität beider Körper ist hiermit erwiesen.

Ber. für $C_3H_4N_2$		Gefunden
C	52.94	52.96 pCt.
H	5.88	5.85 »
N	41.18	— »

Es erübrigt noch anzuführen, dass auch durch die Eigenschaften der Salze und andere Reactionen die völlige Identität des Imidazols und Glyoxalins bestätigt wurde. Endlich wurde das bisher noch nicht beschriebene Goldchloriddoppelsalz dargestellt und analysirt. Dasselbe stellt in Wasser und Alkohol schwer lösliche, gelbe, verfilzte Nadeln dar, die sich bei 230°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_3H_4N_2).HAuCl_4$		Gefunden
Au	48.24	48.38 pCt.

II. Ueber einige Derivate des Acetalyl-*p*-Tolylthioharnstoffs; in Gemeinschaft mit B. Gesell.

Amidoacetal und *p*-Tolylsenföl vereinigen sich leicht zum

Acetalyl-*p*-Tolylthioharnstoff.

$$CH_3 . C_6H_4NH . CS . NHCH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

Derselbe bildet ein sehr schwer erstarrendes Oel. Die Krystalle, die sich nach längerem Stehen bilden, schmelzen nach sorgfältigem Abpressen bei 54—56°, lassen sich aber nicht umkrystallisiren, da sie aus allen organischen Lösungsmitteln, in denen sie durchweg sehr leicht löslich sind, wieder als Oel herauskommen und erst lang-

[1]) Diese Berichte X, 1365.

sam erstarren. Daher wurde auch der Schwefelgehalt etwas zu hoch gefunden.

Die Schwefelbestimmung ergab:

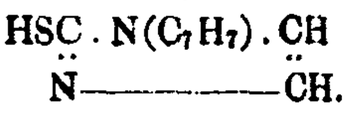
Ber. für $C_{14}H_{22}N_2SO_2$		Gefunden
S	11.35	11.82 pCt.

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der aus aromatischen Senfölen mit Amidoacetal gebildeten Thioharnstoffe, die gelegentlich bemerkt wurde und bisher ohne Analogie zu sein scheint, sei bei dieser Gelegenheit erwähnt. Diese Schwefelharnstoffe verbinden sich nämlich mit äquimolecularen Mengen Pikrinsäure zu losen, schön krystallisirenden und in allen Lösungsmitteln schwer löslichen Verbindungen. Bringt man z. B. den oben beschriebenen Harnstoff mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammen, so fällt das Pikrat sofort in citronengelben verfilzten Kryställchen aus, die bei 205° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{22}N_2SO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

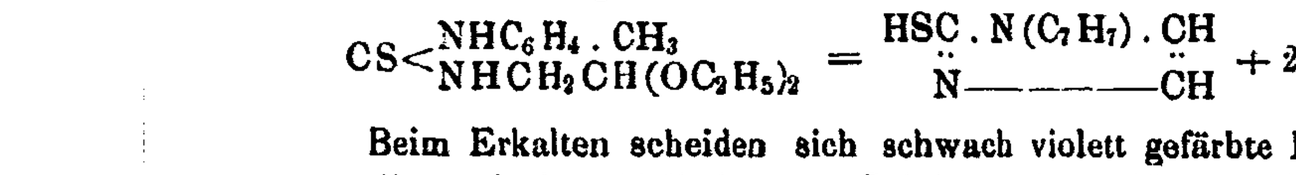
Ber. für $C_{20}H_{25}N_5SO_9$		Gefunden
N	13.69	13.82 pCt.

Eine analoge Verbindung wurde auch aus dem früher beschriebenen Acetalylphenylthioharnstoff erhalten.

v-*p*Tolylimidazolyl-μ-mercaptan,



Dieser Körper entsteht bei etwa einstündigem Kochen des Acetalyl-*p*-Tolylthioharnstoffes mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler nach der Gleichung:



Beim Erkalten scheiden sich schwach violett gefärbte Blättchen aus, die nach dem Abfiltriren zur Reinigung in verdünnter Alkalilauge gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt werden. Man erhält so silberglänzende, weisse Blättchen, die sich in kaltem Wasser kaum, in heissem leichter lösen und auch in den meisten übrigen Lösungsmitteln nur in der Siedehitze einigermaassen löslich sind. Die Verbindung schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 205° unter beginnender Zersetzung.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.16	63.21	—	pCt.
H	5.26	4.89	—	»
S	16.84	—	16.57	»
N	14.74	—	—	»

Das Mercaptan giebt wie die früher beschriebenen Homologen mit den Salzen der Schwermetalle meist amorphe, theilweise gefärbte Niederschläge, von denen wiederum die Platinchloridverbindung, die aus der alkoholischen Lösung als orangefarbener krystallinischer Niederschlag fällt, am charakteristischsten ist. Die Platinbestimmung bewies, dass sie nach der Formel $(C_{10}H_{10}N_2S)_2PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.14	26.96 pCt.

Wird das Mercaptan mit Alkohol übergossen und die äquimolecularе Menge Jodmethyl zugefügt, so geht es sofort in Lösung und nach eintägigem Stehen fällt Aether das Jodhydrat des *v*-*p*-Tolylimidazolyl-μ-methylsulfid, $CH_3SC.N(C_7H_7).CH$ / $\ddot{N}$—— ——$\ddot{C}H$, in weissen Nädelchen aus, die nach dem Waschen mit Aether völlig rein sind, sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen und bei 95° schmelzen.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2SJ$	Gefunden
J	38.25	37.94 pCt.

Aus dem Salz erhält man durch Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Alkali die Base, die sofort in weissen Nadeln ausfällt. Dieselben sind nach dem Waschen mit Wasser völlig rein, sind darin auch in der Hitze unlöslich, lösen sich aber in den meisten übrigen Lösungsmitteln äusserst leicht auf. Sie schmelzen bei 90° und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen in prachtvollen, fächerähnlichen Gebilden.

	Ber. für $C_{11}H_{12}NSH$	Gefunden
N	13.72	13.82 pCt.

Die Base bildet mit den Mineralsäuren gut krystallisirende Salze, von denen das Nitrat, wie bei den homologen Verbindungen, schwer löslich ist. Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung als gelber, bei 140° schmelzender Niederschlag. Das Platindoppelsalz stellt einen orangegelben, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslichen, krystallinischen Niederschlag dar, der die Zusammensetzung $(C_{11}H_{12}N_2S)_2H_2PtCl_6$ hat.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.87	23.85 pCt.

Auch dieses Sulfid vereinigt sich mit Jodmethyl zu einer Sulfiniumbase. Lässt man die Lösung der Base in Chloroform mit der berechneten Menge Jodmethyl einen Tag lang stehen, so wird das Jodmethylat durch Aether in weissen Nadeln gefällt, die in Aether und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 162° schmelzen. Alkali wirkt in der Kälte nicht

ein, während beim Kochen des Salzes mit conc. Kalilauge Mercaptangeruch auftritt. Die Jodbestimmung ergab:

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2S.CH_3I$		Gefunden
I	36.71	36.66 pCt.

r-*p*-Tolylimidazol, $\begin{matrix} HC.N(C_7H_7).CH \\ \ddot{N}\text{———}\ddot{C}H \end{matrix}$.

Wird das oben beschriebene *p*-Tolylimidazolylmercaptan, fein gepulvert, mit der sechzehnfachen Menge 10 procentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es nach einiger Zeit unter heftiger Reaction klar in Lösung. Man dampft nun zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure ein, wobei neben der gebildeten Schwefelsäure lange weisse Nadeln des salpetersauren *r*-*p*-Tolylimidazols hinterbleiben, das sich nach der Gleichung

$$\begin{matrix} HSC.C(C_7H_7).CH \\ \ddot{N}\text{———}\ddot{C}H \end{matrix} + O_3 + H_2O = H_2SO_4 + \begin{matrix} HC.N(C_7H_7).CH \\ \ddot{N}\text{———}\ddot{C}H \end{matrix}$$

gebildet hat. Zur Abscheidung der Base aus dem Salz wird die wässrige Lösung derselben mit Alkali versetzt. Es fällt ein gelblicher, flockiger Niederschlag, der mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde über Stangenkali getrocknet und alsdann der Destillation unterworfen. Nachdem der Aether übergegangen war, stieg das Thermometer schnell auf 285°, bei welcher Temperatur die Base völlig constant überging, um in der Vorlage zu schwach gelblichen Krystallen zu erstarren. Die Base ist in Wasser wenig, in den übrigen Lösungsmitteln aber sehr leicht löslich und besitzt einen intensiven Pilzgeruch.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$		Gefunden
C	75.95	75.70 pCt.
H	6.33	6.69 »
N	17.72	— »

Bit den Mineralsäuren bildet die Base gut krystallisirende Salze, die in Wasser leicht löslich sind. Das Pikrat fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen den Componenten in goldglänzenden Nadeln aus, die in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich sind und bei 179° schmelzen.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	18.13	18.45 pCt.

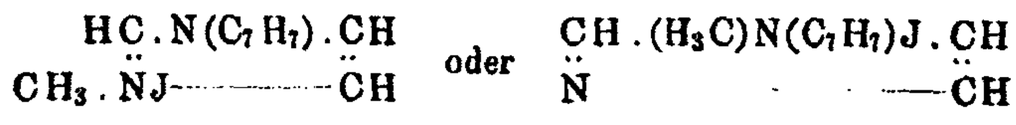
Das Platinsalz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Die Platinbestimmung ergab:

Berechnet für $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	26.81	26.57 pCt.

Ebenso wie das *v*-Phenylimidazol bildet auch das *p*-Tolylimidazol mit Silbernitrat ein Additionsproduct. Fügt man eine concentrirte Silbernitratlösung zur alkoholischen Lösung der Base und versetzt hierauf mit Wasser, so fällt ein weisser, körnig krystallinischer Niederschlag aus, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2 . AgNO_3$ besitzt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	22.22	22.24 pCt.

Endlich wurde aus dem *v*-*p*-Tolylimidazol durch Einwirkung von Jodmethyl eine Ammoniumbase dargestellt, indem die Base in Chloroformlösung mit Jodmethyl einen Tag lang stehen gelassen wurde. Alsdann fällte Aether aus der Lösung feine weisse Nadeln, die nach dem Waschen mit Aether völlig rein waren. Sie sind ausser in Aether auch in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Chloroform und Benzol. Die bei 90° schmelzende Verbindung zeigt sich gegen concentrirtes Alkali in der Kälte völlig beständig, zeigt also in so fern den Charakter der Salze von Ammoniumbasen, wenn sie auch ähnlich den Jodmethylaten anderer stickstoffhaltiger Ringsysteme von starkem Alkali in der Hitze leicht verändert wird. Für ihre Constitution können zwei Formeln in Betracht kommen:



Ber. für $C_{10}H_{10}N_2 . CH_3J$	Gefunden
J 42.24	42.29 pCt.

III. Ueber einige Derivate des Acetalyl-*m*-xylylthioharnstoffs;

in Gemeinschaft mit E. Komoll.

Das *as*-*m*-Xylylsenföl ist von A. W. von Hofmann[1]) aus dem gewöhnlichen Xylidin auf dem bekannten, von ihm entdeckten Wege zuerst dargestellt worden. Da es von dem Entdecker nicht näher charakterisirt worden ist, so sei hier bemerkt, dass es bei 253° (uncorr.) unzersetzt siedet und bei 14° schmilzt. Mit Amidoacetal in äquimolecularen Mengen vermischt bildet es den

Acetalyl-*m*-Xylylthioharnstoff,

$(CH_3)_2 C_6H_3 . NH . CS . NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$.

Derselbe bildet zunächst ein dickflüssiges Oel, welches erst in einigen Tagen zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die Krystalle sind in den meisten organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, in Wasser und Ligroïn aber sehr wenig. Sie schmelzen nach scharfem Abpressen bei 53°.

[1]) Diese Berichte IX, 1295.

Ber. für $C_{15}H_{24}N_2SO_3$		Gefunden
S	10.81	10.97 pCt.

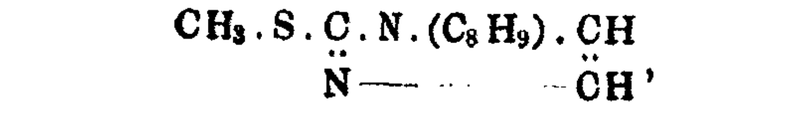
Auch dieser Harnstoff bildet ein Pikrat, das sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen des Harnstoffes und der Pikrinsäure in citronengelben Nadeln ausscheidet. Dasselbe ist in Wasser, Ligroïn, kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol und Chloroform, sowie in Benzol leichter löslich und schmilzt bei 147—148°. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2SO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	13.33	13.42 pCt.

v-*m*-Xylylimidazolyl-*μ*-mercaptan,

$$HSC . N . (C_8H_9) . CH$$
$$\ddot{N} \quad\quad\quad\

ν-*m*-Xylylimidazolyl-*μ*-methylsulfides,



erhalten. Das Salz schmilzt bei 165° und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in den meisten übrigen Lösungsmitteln wenig löslich.

Ber. für $C_{12}H_{14}N_2S.HJ$	Gefunden
J 36.70	37.22 pCt.

Die Base selbst wird aus dem Jodhydrat durch Ammoniak ölförmig abgeschieden. Das mit Aether aufgenommene Oel erstarrte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nicht und liess sich auch nicht unzersetzt destilliren. Gleichwohl bewies eine Stickstoffbestimmung, dass die reine Base vorlag.

Ber. für $C_{12}H_{14}N_2S$	Gefunden
N 12.84	12.54 pCt.

Die Salze der Base krystallisiren durchweg gut und zeichnet sich wie bei den Homologen das Nitrat durch seine Schwerlöslichkeit aus. Das Goldchloriddoppelsalz fällt in zeisiggelben Kryställchen aus, das Platinsalz erhält man beim Versetzen der heissen, wässrigen Lösung des Chlorids der Base mit Platinchlorid in goldgelben Krystallen, die in heissem Alkohol ziemlich löslich sind und bei 209° unter Zersetzung schmelzen.

Berechnet für $(C_{12}H_{14}N_2S)_2.H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 23.24	23.03 pCt.

Das Pikrat der Base ist in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, nur in heissem Alkohol etwas leichter und in Chloroform sehr leicht. Es schmilzt bei 158—159°.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2S.C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 15.66	15.80 pCt.

Zur Darstellung des Jodmethylats der Base wurde dieselbe mit einem Ueberschuss von Jodmethyl vermischt einen Tag lang stehen gelassen. Alsdann war die Lösung zu einer harten Krystallmasse erstarrt, die sich in heissem Wasser leicht löste. Beim Erkalten schied sich das Jodid der Sulfiniumbase in weissen Krystallen aus, die sich in den meisten Lösungsmitteln schwer, in Chloroform dagegen leicht lösen und bei 169—170° schmelzen.

Das Verhalten des Salzes gegen Alkali entspricht völlig demjenigen der Homologen. Die Jodbestimmung ergab:

Ber. für $C_{12}H_{14}N_2S.CH_3J$	Gefunden
J 35.27	35.55 pCt.

v-*m*-Xylylimidazol, $HC\overset{\cdot\cdot}{N}.N(C_8H_9).C\overset{\cdot\cdot}{H}$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\overset{\cdot\cdot}{C}H$.

Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten Base aus dem oben beschriebenen Mercaptan mittelst Salpetersäure erfolgt in der mehrfach angegebenen Weise. Man erhält zunächst das Salz der Base, aus welchem diese durch Ammoniak zunächst ölförmig abgeschieden wird. Das Oel siedet bei 279° unzersetzt und geht farblos über, um nach einiger Zeit zu einer bei 32° schmelzenden Krystallmasse zu erstarren, die in Wasser wenig, in den meisten übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2$		Gefunden I	II
C	76.74	76.73	— pCt.
H	6.97	7.25	— »
N	16.28	—	16.33 »

Die Salze der Base sind meist leicht löslich. Aus der Lösung derselben fällt Goldchlorid ein zeisiggelbes, bei 164—165° schmelzendes Doppelsalz, Platinchlorid orangefarbene Kryställchen. Letzteres Salz erhält man beim Vermischen sehr verdünnter, heisser Lösungen der Componenten nach dem Erkalten in langen, feinen Nadeln, die in Wasser auch in der Hitze sehr wenig, in siedendem Alkohol leichter löslich sind und bei 208° zusammensintern, um einige Grade höher unter Zersetzung zu schmelzen.

Ber. für $(C_{11}H_{12}N_2)_2 . H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	26.08	26.21 pCt.

Das Pikrat der Base krystallisirt in tiefgelben Nadeln, die bei 159° schmelzen und sich in den meisten Lösungsmitteln wenig und nur in Chloroform leichter lösen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	17.45	17.30 pCt.

Mit den Salzen der Schwermetalle giebt das Xylylimidazol vielfach Niederschläge, so mit Quecksilberoxydnitrat lange, weisse, seidenartige Nadeln, mit Zinnchlorür und Bleiessig gleichfalls weisse Niederschläge. Das Additionsproduct mit Silbernitrat ist ölig und ebenso wie die übrigen angeführten Niederschläge in Alkohol löslich. In Kupfersulfatlösung löst die Base sich auf, indem die Flüssigkeit eine tiefblaue Färbung annimmt.

Durch Eintragen des Acetalylphenylthioharnstoffs in concentrirte Schwefelsäure hatten A. Wohl und W. Marckwald[1]) einen Harnstoff von der Form $CS{<}^{NHC_6H_5}_{NHCH_2CH{<}^{OH}_{OC_2H_5}}$ erhalten, welcher die inter-

[1]) Diese Berichte XXII, 578.

essante Eigenschaft zeigte, mit Säuren Salze zu bilden, denen nicht der Harnstoff selbst, sondern eine um die Atome eines Moleküls Wasser ärmere Verbindung als Base zu Grunde lag. Diese Base, der die Formel $SC\begin{matrix}NC_6H_5\\NHCH_2CHOC_2H_5\end{matrix}$ bezw. $HSC\begin{matrix}NC_6H_5\\NCH_2CHOC_2H_5\end{matrix}$ zukam, liess sich indessen aus den Salzen nicht abscheiden, sondern ging dann wieder unter Wasseraufnahme in den Thioharnstoff über. Ein dieser Verbindung entsprechender Körper lässt sich auch aus dem Acetalyl-*m*-Xylylthioharnstoff erhalten. Zu dem Zweck trägt man denselben in durch eine Kältemischung gekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, welche man, nachdem eine klare Lösung entstanden ist, in Eiswasser giesst. Auf Zusatz von Ammoniak zur sauren Lösung fällt ein Oel aus, welches mit Aether aufgenommen wird und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt. Die Substanz lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und wird dann in weissen, bei 94—95° schmelzenden Stäbchen erhalten, die sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem, sowie in Aether und den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht lösen. Die Analyse bewies, dass eine Verbindung von der Formel $(CH_3)_2C_6H_3NH.CS.NHCH_2CH<\begin{matrix}OH\\O\,C_2H_5\end{matrix}$ vorlag.

Ber. für $C_{13}H_{20}N_2S.O_2$		Gefunden I	II	
C	58.20	57.96	—	pCt.
H	7.46	7.83	—	»
N	10.44	—	10.50	»
S	11.94	—	—	»
O	11.94	—	—	»

Dieser Harnstoff löst sich, wie sich dies schon aus der Darstellungsweise ergiebt, in Säuren auf. Die hierbei entstehenden Salze zeigen keine Neigung zu krystallisiren, indessen fällt aus den Lösungen Platinchlorid ein scharlachrothes, krystallinisches Doppelsalz und Pikrinsäure ein sehr schön krystallisirendes Pikrat. Letzteres erhält man beim Vermischen der verdünnten, heissen, alkoholischen Lösungen der Componenten nach dem Erkalten in goldgelben Nadeln von starkem Glanze. Es ist in Benzol ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht, in den übrigen Lösungsmitteln dagegen wenig löslich und schmilzt bei 143—144°. Eine Stickstoffbestimmung bewies, wie es erwartet wurde, dass das Pikrat sich nicht von dem Thioharnstoff, sondern von der Base $SC.N(C_8H_9).CHOC_2H_5$ (NH———CH_2) bezw. $HSC.N(C_8H_9)CHOC_2H_5$ (N———CH_2) ableitete.

Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2SO.C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	14.61	14.82 pCt.

IV. Ueber einige Derivate des Acetalyl-α-Naphtylthioharnstoffs; in Gemeinschaft mit P. Sommerfeld.

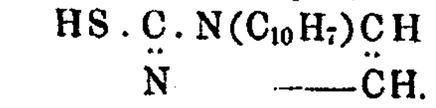
Das α-Naphtylsenföl ist bereits von Hall[1]) durch Destillation des Di-α-naphtylthioharnstoffs mit Phosporsäureanhydrid erhalten, aber nicht näher beschrieben worden. Man erhält es nach dem bekannten Hofmann'schen Verfahren, Erhitzen des Harnstoffs mit concentrirter Phosphorsäure, leicht und glatt. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung des α-Naphtylaminphosphats mit Wasser ausgelaugt und das zurückbleibende Senföl aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in langen, bei 58° schmelzenden Nadeln, die sich an der Luft allmälig röthlich färben. Durch Vermischen dieses Senföles mit Amidoacetal in alkolischer Lösung erhält man den

Acetalyl-α-Naphtylthioharnstoff,
$C_{10}H_7NH.CS.NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$,

derselbe scheidet sich aus der Lösung in feinen weissen Krystallen aus, die bei 112° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig, weniger in kaltem Alkohol lösen.

Ber. für $C_{17}H_{22}N_2SO_2$		Gefunden
S	10.06	10.27 pCt.

r-α-Naphtylimidazolyl-μ-mercaptan,



Diese Verbindung erhält man durch die Einwirkung von Salzsäure auf den vorstehend beschriebenen Harnstoff in der oben beschriebenen Weise. Der Körper stellt in Wasser und Alkohol schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leichtere lösliche, weisse Krystalle dar, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2S$		Gefunden		
		I	II	III
C	69.03	68.58	—	— pCt.
H	4.43	4.68	—	— »
N	12.39	—	12.71	— »
S	14.15	—	—	14.46 »

Von den Metallsalzen des Mercaptans wurde das Silbersalz, welches auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung des Mercaptans als weisser, krystallinischer Niederschlag ausfällt, analysirt.

Ber. für $C_{13}H_9N_2SAg$		Gefunden
Ag	32.34	32.12 pCt.

Das Platinchloridadditionsproduct wurde aus der Lösung des Mercaptans in Eisessig durch Platinchloridlösung tief orangeroth gefällt.

[1]) Jahresbericht 1858, 350.

Ber. für $(C_{13}H_{10}N_2S)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.49	24.61 pCt.

ν-*α*-Naphtylimidazolyl-*μ*-methylsulfid,

$$CH_3S.\overset{\cdot\cdot}{C}H.N(C_{10}H_7)\overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}\text{———}\overset{\cdot\cdot}{C}H$$

Das vorbeschriebene Mercaptan addirt leicht Jodmethyl unter Bildung des Jodhydrats der in der Ueberschrift genannten Base. Das Salz selbst wird zunächst als Syrup erhalten, der sehr langsam krystallinisch erstarrt und aus Lösungen immer wieder ölig herauskommt. Es ist in allen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht löslich, mit Wasser geht es beim Kochen in Lösung und beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle aus, die aber nicht unverändertes Salz, sondern die freie Base sind, so dass also das Salz durch Wasser zerlegt wird. Vollständig gewinnt man die Base durch Zusatz von Alkali zur wässrigen Lösung des Salzes. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 127° und bildet mit den Mineralsäuren gut krystallisirende Salze, von denen sich wiederum das Nitrat durch seine Schwerlöslichkeit und sein Krystallisationsvermögen auszeichnet.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$		Gefunden I	Gefunden II	
C	70.00	70.21	—	pCt.
H	5.00	5.29	—	»
N	11.67	—	11.65	»
S	13.33	—	—	»

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base in gelben, in Wasser, Alkohol und Aether schwerlöslichen Kryställchen nieder.

Ber. für $(C_{14}H_{12}N_2S)_2.H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 21.91	21.77 pCt.

Das Goldchloriddoppelsalz fällt als rother, amorpher Niederschlag aus. Das Pikrat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in langen, gelben Nadeln aus, die in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind und bei 162° schmelzen.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S.C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden I	Gefunden II	
C	51.17	50.95	—	pCt.
H	3.20	3.47	—	»
N	14.93	—	14.87	»
S	6.82	—	—	»
O	23.88	—	—	»

ν-*α*-Naphtylimidazol, $\begin{matrix} \overset{\cdot\cdot}{C}H \cdot N(C_{10}H_7) \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H \\ \overset{\cdot\cdot}{N} \text{———————} \overset{\cdot\cdot}{C}H. \end{matrix}$

Dieser Körper wird aus dem entsprechenden Mercaptan genau nach der für die Homologen gegebenen Vorschrift gewonnen. Das zuerst erhaltene Salz der Base wird durch Alkali zerlegt und das sich abscheidende braune Oel wird mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrt der Rückstand zu einer festen Krystallmasse, die zur Reinigung der Destillation unterworfen wurde. Weit über dem Siedepunkt des Quecksilbers destillirt die Base völlig unzersetzt und fast farblos über und erstarrt zu Krystallen, die bei 62° schmelzen und in Wasser unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$		Gefunden I	II	
C	80.41	80.54	—	pCt.
H	5.15	5.41	—	»
N	14.43	—	14.75	»

Die Salze des *ν*-*α*-Naphtylimidazols sind leicht löslich und krystallisiren gut. Mit den Salzen der Schwermetalle giebt die Base ähnliche Niederschläge wie die Homologen. Das Platindoppelsalz fällt in orangefarbenen Kryställchen aus, die in den Lösungsmitteln schwer löslich sind und über 300° schmelzen.

Ber. für $(C_{13}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	24.72	24.58 pCt.

Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung in gelben, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen Nadeln, die bei 194—195° schmelzen.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden I	II	
C	53.90	53.72	—	pCt.
H	3.07	3.40	—	»
N	16.55	—	16.81	»
O	26.48	—	—	»

Das Jodmethylat des Naphtylimidazols bildet sich beim mehrstündigen Stehen einer Lösung der Base in Jodmethyl. Die Lösung erstarrt zu einem Brei weisser Krystalle, die in Alkohol und Wasser ziemlich, in Aether gar nicht löslich sind und bei 195° schmelzen. Das Salz zeigt gegen Alkali das gleiche Verhalten wie das oben besprochene Jodmethylat des *p*-Tolylimidazols und gilt von seiner Constitution mutatis mutandis das von jener Verbindung gesagte. Die Jodbestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 . CH_3J$		Gefunden
J	37.79	37.58 pCt.

338. Rud. Weber: Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases der Objectträger und Deckgläschen auf die Haltbarkeit mikroskopischer Objecte.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Bei mikroskopischen Arbeiten hat man die Wahrnehmung gemacht, dass in üblicher Weise hergestellte, zwischen Objectträger und Deckgläschen regelrecht eingekittete Objecte häufig schon nach kurzer Zeit sich verändern, dass die Schärfe der Contur sich abmindert und oft sogar ein Vergang des ganzen Objectes stattfindet.

Diese, namentlich bezüglich der Dauerobjecte mehrfach beklagte Erscheinung ist nicht immer durch die Natur des Objectes bedingt, was der Umstand bekundet, dass andere Object-Exemplare von gleicher Natur bei denselben Herstellungs-Manipulationen sich unverändert erhalten.

Die HHrn. Klönne und Müller in Berlin haben derartige Wahrnehmungen mehrfach gemacht; sie haben dem Verfasser die Anstellung von Versuchen zur Aufklärung der Ursachen dieses Vorganges empfohlen und haben ihm schätzenswerthes Material übergeben.

Das Ergebniss der auf diesen Gegenstand sich beziehenden Untersuchung ist nachstehend dargelegt.

Der Verfasser gewann bei dem Ueberblicke dieser Materialien die Ansicht, dass die mitunter nur geringe Haltbarkeit resp. der baldige Vergang jener Objecte in der Einwirkung der Glassubstanz der Objectträger und Deckgläschen auf dieselben beruhen, dass bei minder guter Qualität des Glases das immerhin höchst zarte Object angegriffen werden kann, während widerständiges Glas dasselbe intact lässt.

Die in Rede stehenden Glasrequisiten zeigen nämlich nach länger dauernder Berührung mit der Luft ein abweichendes Verhalten, indem bei vielen derselben der lebhafte Oberflächenglanz verbleibt, während bei anderen, bei den minder guten Qualitäten, eine Abminderung desselben, die Bildung eines Hauches erfolgt, welcher bis zu recht augenfälligen, feuchten oder staubförmigen Beschlägen sich steigern kann. Die gleiche Erscheinung zeigt sich an den gewöhnlichen Glasartikeln (Spiegel-, Fenster-, Hohlglas) von verschiedener Qualität.

Diese an den weichen Gläsern mitunter sehr reichlich auftretenden Beschläge reagiren stark alkalisch, und wenn dieselben an den Objectträgern und den Deckgläschen entstehen, so können bei leichter vergänglichen Objecten schon geringe Mengen davon deren Zerstörung nach sich ziehen.

Was nun zunächst die Objectträger betrifft, so wird für deren Herstellung ein dünnes Streckglas verwendet, welches durchaus blasen-,

knoten- und schlierenfrei, dabei möglichst planparallel und der Regel nach farblos ist. Auch auf letztere Eigenschaft wird viel Werth gelegt.

Diesen Bedingungen pflegt man in der Praxis durch Anwendung eines weichen, dann reichliche Mengen beider Alkalien enthaltenden Glases zu entsprechen, dessen Satzgemenge aus reinen Alkali- und Kalkcarbonaten, nebst eisenfreiem Sand, besteht. Der Gehalt an Kalk ist der leichten Schmelzbarkeit wegen oft knapp bemessen. In letzterem Falle ist ein solches Glas dem Beschlagen stark unterworfen. Dasselbe führt den handelsüblichen Namen »Salinglas«; es dient auch bei feineren Schreinerarbeiten, so zur Verglasung der Umschlusskasten chemischer Wagen.

Nun zeigen die aus zu weichem Salinglase hergestellten Objectträger die Unzuträglichkeit des baldigen und starken Beschlagens. Es tritt dieses namentlich dann ein, wenn Packete davon, umschlossen von den üblichen Cartons, längere Zeit gelagert werden, namentlich wenn diese Räume feucht sind. Auch auf dem Transport tritt das Beschlagen oft stark ein. Solche während des Versandes nach Italien stark beschlagene Objectträger wurden von jenen Herren dem Verfasser mitgetheilt. Es wurde die Analyse dieser Objectträger (durch Flussäure-Aufschluss) ausgeführt, wobei sich folgende Werthe ergaben:

Kieselsäure	73.06
Thonerde	0.90
Kalk	8.47
Kali	3.87
Natron	13.70
	100.00.

Danach beziffert sich das Molekül-Verhältniss:

$$SiO_2 : CaO : \left\{\begin{matrix} K_2O \\ NaO \end{matrix}\right.$$

8.2 1 1,74.

Früheren Ermittelungen des Verfassers nach[1]) ist ein derartig zusammengesetztes Glas weniger hart und für diesen Zweck deswegen weniger empfehlenswerth als Gläser, bei denen sich dieses Verhältniss den Ziffern:

$$6—7 : 1 : 1—1.3$$

nähert.

Ausser diesen hochweissen Objectträgern sind auch schwach grünfarbige im Gebrauche, von denen man sagt, dass sie dem Beschlagen weniger unterworfen sind. Dieselben mögen aus einer kalkreicheren,

[1]) Pogg. Ann., neue Folge B. 4 S. 431.

alkaliärmeren Fensterglascomposition hergestellt sein, welche zwar schwerer schmelzbar ist, aus der aber sehr luftbeständige Gläser resultiren.

Bei den mikroskopischen Deckgläschen waltet in dieser Beziehung gleichfalls eine namhafte Verschiedenheit ob, indem dieselben theils an der Luft unverändert verbleiben, ihren Spiegelglanz dauernd behalten, theils hauchartig beschlagen.

Es werden an diese Platten, wohl die dünnsten der Plangläser, die gleichen, wenn nicht noch grössere Ansprüche hinsichtlich der Reinheit und Fehlerfreiheit des Glases gestellt. Ihre Herstellung, welche auf einem kunstvoll auszuführenden Schleuderverfahren beruhen soll, mag grofse Schwierigkeiten darbieten und wohl ein sehr geschmeidiges Glas erfordern. Dieselben werden vorwiegend in England hergestellt, und giebt man diesen Fabrikaten meistens den Vorzug, da diese wesentlich weniger als andere Fabrikate dem Beschlagen unterworfen sind, sich auch durch Gleichförmigkeit in der Stärke, Ebenheit und Reinheit der Glasmasse auszeichnen. Das englische Fabrikat hat der Regel nach einen schwach grün-bläulichen Schein.

Der Verfasser hatte Gelegenheit, vergleichende Beobachtungen an verschiedenen Fabrikatproben anzustellen, welche Vorstehendes durchweg bestätigten. Die englischen Scheiben erhielten sich, ohne zu beschlagen und an Glanz einzubüssen, während Monaten in staubfreier Luft; andere dagegen beschlugen.

Die Ursache des differenten Verhaltens kann, wie es bei anderen Glasartikeln erwiesen worden, nur in der abweichenden Zusammensetzung der Glassubstanz beruhen. Dieses bestätigte dann auch die (durch einen Flusssäure-Aufschluss) angestellte Analyse.

Es ergab:

	Englisches Deckglas	Anderes Deckglas.
Kieselsäure	71.00	74.77
Thonerde	0.57	0.45
Kalk	13.76	10.75
Magnesia	0.31	0.33
Kali	0.20	0.20
Natron	14.16	13.50
	100.00	100.00

Molekül-Verhältniss:

$$SiO_2 : CaO : \begin{cases} K_2O \\ Na_2O \end{cases}$$

4.7 : 1 : 0.9 6.6 : 1 : 1.1.

Es ist im ersten Falle der relative Gehalt an Kalk (zum Alkali) grösser als im zweiten, und es bestätigt dieses wiederum den tiefgreifenden Einfluss des richtigen Verhältnisses von Kalk zu Alkali auf

eine der wichtigsten Eigenschaften des Glases: auf seine Widerständigkeit gegen die Wirkung der Feuchtigkeit und anderer Agentien.

Für diese subtilen, überaus leicht vergänglichen Mikroskop-Präparate ist besonders widerständiges Glas, d. h. mit sehr hohem Kalkgehalte, unbedingt nöthig, obschon seine Herstellung dadurch sehr erschwert wird. Wie aus den früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. E. Sauer ausgeführten Arbeiten[1]) hervorgeht, kann für gute Apparatengläser der erforderliche Kalkgehalt ein geringerer sein, dessen angemessene Höhe von uns bezeichnet wurde.

Bei den mangelhaften Hohlgläsern gelangt das durch den Angriff des Glases sich ausscheidende alkalireiche Silikat in den Inhalt; bei den Objectträgern und Deckgläschen kommt es mit dem zarten Objecte in Contact, und oft reichen schon minimale Mengen zu dessen Zerstörung hin. Demzufolge ist hier die Widerstandsfähigkeit jener Gläser, wie oben bemerkt, ein wesentliches Moment.

Man vergewissert sich der guten Beschaffenheit dieser mikroskopischen Hülfsmittel, indem man ihr Verhalten bezüglich des Beschlagens bei längerer Einwirkung staubfreier Luft beobachtet.

Expeditiver noch ist der vom Verfasser vor einer längeren Reihe von Jahren vorgeschlagene Prüfungsmodus, bestehend in der Beobachtung des Einflusses von Salzsäure-Dunst (während 24 Stunden) auf die Gläser, hinsichtlich der Stärke des dabei entstehenden Beschlages.

Berlin, im Juli 1892.

---

339. F. P. Treadwell: Beitrag zur Schwefelbestimmung. II.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einiger Zeit[2]) theilte ich mit, dass man leicht den Schwefel in unlöslichen Sulfiden bestimmen kann, wenn man diese mit Eisenpulver im Kohlensäurestrome bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, dann mittelst Salzsäure zersetzt und den entwickelten Schwefelwasserstoff entweder mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd oxydirt und die gebildete Schwefelsäure nach der üblichen Methode als Baryumsulfat bestimmt, oder den entwickelten Schwefelwasserstoff in eine titrirte Jodlösung leitet und das nicht verbrauchte Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurück titrirt. Letztere Bestimmungsart ist jedoch

[1]) Diese Berichte v. 1892, S. 71 u. S. 1814.
[2]) Diese Berichte XXIV, S. 1937.

nur anwendbar bei Abwesenheit von Arsen- und Antimonwasserstoff. Ich hoffte damals nach dieser Methode den Pyrit im Dachschiefer bestimmen zu können, aber wie ich zeigte, werden beim Erhitzen mit Eisen auch Sulfate reducirt, so dass nicht nur der Schwefel des Pyrites, sondern auch der des manchmal vorkommenden Gypses mit bestimmt wird. Enthält der Dachschiefer keinen Gyps, so liefert diese Methode recht gute Resultate.

Herr Brentano führte nach meiner Angabe folgende Versuche mit einem Dachschiefer aus. Zunächst bestimmte er nach den üblichen Methoden, einerseits durch Oxydiren mit Königswasser, andrerseits durch Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat den Gesammt-Schwefel und erhielt folgende Resultate:

	Nach der Königswasser-Methode	Nach der Schmelz-Methode	Nach der »Eisen-Methode«
S	0.344	0.348	1) 0.344 pCt. 2) 0.333 »

Der untersuchte Dachschiefer war völlig frei von Sulfaten, sodass in diesem speciellen Falle man den richtigen Pyrit-Schwefel bestimmt hat.

Um mir aber Gewissheit zu verschaffen, wie sich die »Eisenmethode« bewähren würde bei Gegenwart von Calciumsulfat, liess ich Hrn. Brentano in einem Gyps von bekanntem Schwefelgehalt, den Schwefel nach dieser Methode bestimmen. Es fand sich:

	nach der gewöhnl. Schmelz-Methode	nach der »Eisen-Methode«
S	13.55	13.53 pCt.

Daraus geht hervor, dass die sogenannte Pyritbestimmung in einem Dachschiefer recht gut nach dieser Methode ausgeführt werden kann. Sie birgt jedoch in sich denselben Fehler, den die beiden anderen Methoden gemein haben: man bestimmt nach ihr Sulfid- und Sulfatschwefel[1]). Nur eine einzige Methode (ausgenommen die Chlormethode) ist mir bekannt, nach welcher, in allen Fällen, richtige Pyritbestimmungen im Dachschiefer ausgeführt werden können und das ist die Harding'sche[2]). Harding behandelt das Sulfid mit nascirendem Wasserstoff (entwickelt aus Kupferamalgam und concentrirter Bromwasserstoffsäure). Allein wegen des hohen Preises des Bromwasserstoffs hat seine Methode wenig Eingang gefunden.

---

[1]) Auch wenn man nach G. Craig (Chem. News 1891, Bd. 64, S. 266) verfährt und statt des Eisens mit Zinkstaub aufschliesst, wird man wohl Sulfid- und Sulfatschwefel bestimmen, obwohl er behauptet, Sulfate werden durch Zink nicht merklich angegriffen. Er führt keine Beleganalysen an.

[2]) Diese Berichte XIV, 2085.

Klobekow[1]) erwähnt, dass Sulfidschwefel, sowie auch elementarer Schwefel durch nascirenden Wasserstoff (entwickelt aus Zink und Salzsäure) quantitativ in Schwefelwasserstoff verwandelt wird, so dass ich glaubte, durch seine Methode den Schwefel im Pyrit oder vielmehr den Pyrit im Dachschiefer bestimmen zu können. Ich liess deshalb durch Hrn. Brentano eine Reihe von Versuchen mit Pyrit von bekanntem Schwefelgehalt anstellen. Der Pyrit wurde mit Zink und Salzsäure in dem von mir beschriebenen Apparat behandelt. Es trat wohl eine Schwefelwasserstoffentwicklung ein, aber es gelang nicht, den ganzen Schwefel in Schwefelwasserstoff zu verwandeln, trotzdem wir das Zink und die Salzsäure 3—4 Stunden auf den Pyrit einwirken liessen. Damit die Säure nicht zu schnell vom Zink verbraucht würde, wurden eine Anzahl Versuche mit amalgamirtem Zink ausgeführt, aber ohne besseren Erfolg. Es gelang mir also nicht, nach der Klobekow'schen Methode den Sulfidschwefel in unlöslichen Schwefelverbindungen zu bestimmen.

Nun versuchte ich den Sulfidschwefel durch Zinn und concentrirte Salzsäure in Schwefelwasserstoff überzuführen, und das Resultat einer langen Reihe von Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wolkowicz ausführte, ist, dass der Sulfidschwefel des Pyrites, sowohl als auch der aller anderen unlöslichen Sulfidverbindungen (auch der elementare Schwefel) mit Leichtigkeit quantitativ in Schwefelwasserstoff verwandelt und bestimmt werden kann.

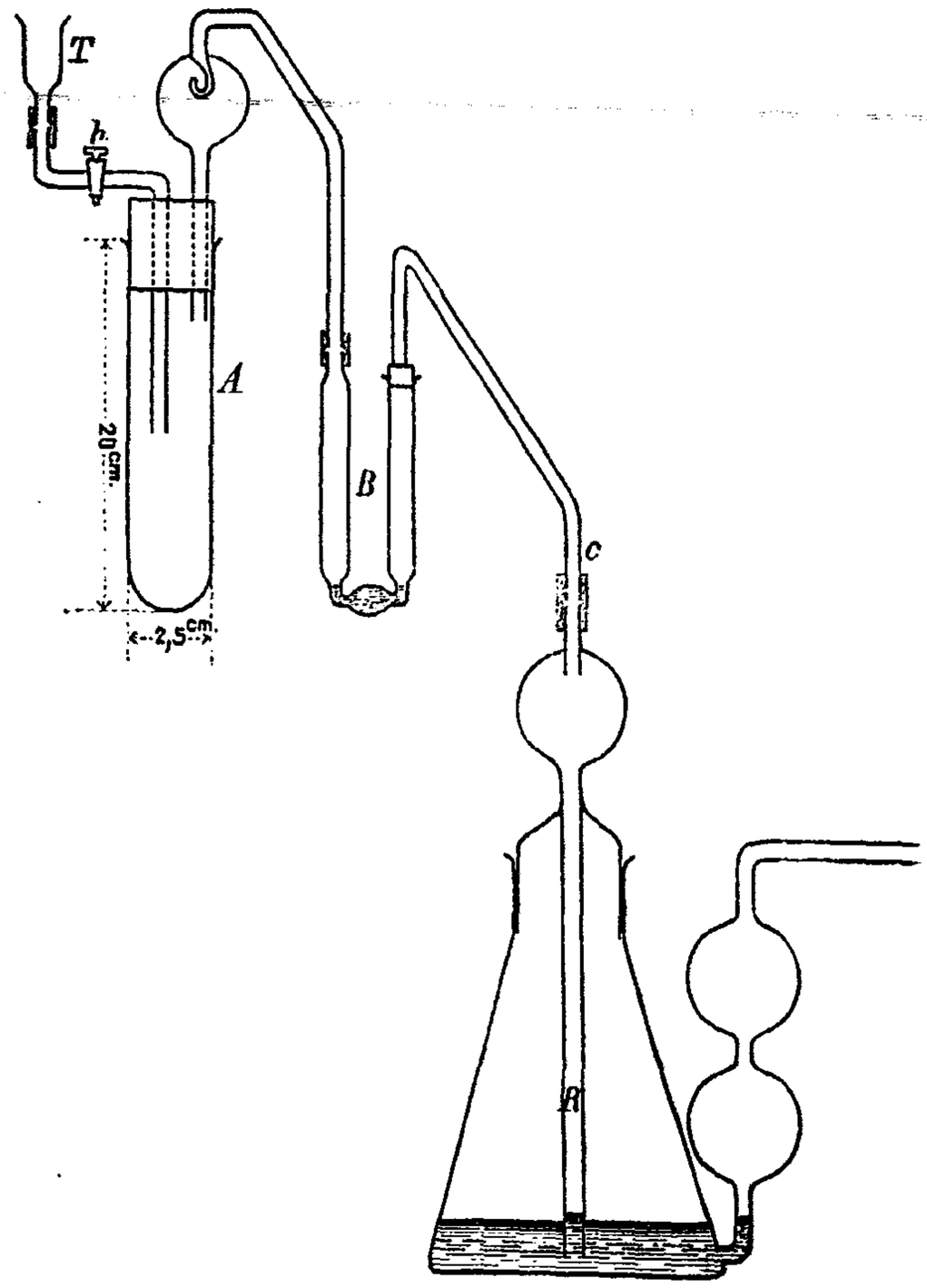
Die ersten Versuche führten wir an dem von mir früher beschriebenen Apparate[2]) aus. Der Boden des Kolbens wurde mit einer 0.5 cm dicken Schicht von fein granulirtem Zinn[3]) bedeckt, dann die Substanz, nach Harding's Angabe, in einer Staniolkapsel abgewogen und in den Kolben geworfen. Nach Verdrängung der Luft mittelst Wasserstoff wurde concentrirte Salzsäure zugelassen. Es trat jedes Mal eine mässige Wasserstoffentwicklung ein, die bald sehr träge wurde, so dass sie durch Erwärmung aufrecht erhalten werden musste. Der entweichende Schwefelwasserstoff wurde zuerst durch eine kleine Péligot-Röhre, welche etwa 2 ccm verd. Salzsäure (man könnte eben so gut reines Wasser anwenden) enthielt, geleitet, dann in ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd. Der Versuch wurde jedes Mal so lange im Gange gehalten, bis in der Röhre R, welche in die ammoniakalische Wasserstoffperoxydlösung taucht, keine Gelbfärbung mehr wahrgenommen werden konnte; dann wurde noch etwas concentrirte Salzsäure zuge-

[1]) Diese Berichte XVIII, 1865.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1937.

[3]) Von Kahlbaum in Berlin bezogen, frei von Schwefel, aber etwas arsen- und antimonhaltig.

lassen, aufgekocht und, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zu entfernen, ½ Stunde Wasserstoff hindurch geleitet. Der Inhalt der Péligot-Röhre wurde gegen Ende des Versuches zum Sieden erhitzt, so dass hier kein Schwefelwasserstoff zurückgehalten werden konnte. Auf diese Art ausgeführt, dauert der Versuch sehr lange (2—4 Stunden) und dann kommt es vor, dass etwas von der Substanz an der Gefässwandung emporkriecht und so der reducirenden Wirkung des Zinns und der Salzsäure entgeht. Giebt man dem Apparat aber folgende Form, so dauert die Zersetzung höchstens 1½ Stunden und geht immer glatt vor sich.



Man bringt auf den Boden des Zersetzungsgefässes A eine 0.5 cm dicke Schicht von Zinnpulver, hierauf die Substanz in Stanniol verpackt, dann eine etwa 6 cm hohe Schicht von reinstem wie Gewehr-

schrot granulirtem[1]) Zinn. Hierauf wird 3—5 Minuten Wasserstoff durch e bei offenem Hahn h geleitet, dann Hahn h geschlossen und der Zersetzungsapparat mit den Vorlagen in Verbindung gebracht (in der Zeichnung ist nur eine Vorlage angegeben; meistens wende ich 2 an), dann concentrirte Salzsäure durch den Trichter T zugelassen, bis die Zinnschicht höchstens bis zur Hälfte damit bedeckt wird. Man fängt sofort zu erwärmen an. In wenigen Minuten löst sich die Zinnkapsel auf und man sieht die Substanz in der Säure schwimmen. Meistens verschwindet die erstere ganz nach 10—20 Minuten; man setzt aber das Erhitzen so lange fort, bis in dem Rohr R der ersten Vorlage keine Gelbfärbung mehr sichtbar ist. Dann giesst man noch Säure hinzu, bis die Zinnschicht völlig bedeckt wird, setzt das Erhitzen ½ Stunde lang fort und leitet gleichzeitig einen Wasserstoffstrom durch, nachdem man zuvor die Flüssigkeit in der Péligot-Röhre B zum Sieden erhitzt hat. Die Behandlung des Wasserstoffperoxydes nach Beendigung des Versuches ist dieselbe wie früher angegeben[2]).

Man erhitzt 5 Minuten zum Sieden dampft im Wasserbad ein, und wenn der grösste Theil des Ammoniaks verjagt ist, säuert man mit Salzsäure an und dampft zur Trockne[3]), säuert mit Salzsäure an, nimmt mit Wasser auf, filtrirt, verdünnt auf 150—200 ccm und fällt die siedende Lösung mit einem geringen Ueberschuss von siedender Baryumchloridlösung.

Als Belege theile ich hier die Resultate mit, welche Hr. Wolkowicz nach obiger Methode mit dem alten Apparate erhielt.

In einem arsenfreien Pyrit wurde gefunden:

	Nach Lunge	Nach der »Zinnmethode« und mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd	Nach der »Zinnmethode« und Titrirung des Schwefelwasserstoffs mittelst Jod[4])
Schwefel	51.92	51.87 51.74	51.74 pCt.

[1]) Das Zinn granulirt man, indem man es bei möglichst niederer Temperatur schmilzt und durch ein Sieb (ein Eisenblech mit nur wenigen Löchern), das dicht über kaltes Wasser gehalten wird, giesst. Man erhält so massive birnförmige Körner von nahezu gleicher Grösse, etwa wie eine halbe Erbse.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1939.

[3]) Um das gebildete Ammoniumnitrit resp. -nitrat zu zersetzen und auch, falls man mit Wasserstoffperoxyd arbeitet, das mit Hülfe von H_2SiF_6 bereitet ist, dieses zu entfernen.

[4]) Bei grossen Mengen von Schwefelwasserstoff ist die Titrirung mit Vorsicht auszuführen, denn der ausgeschiedene Schwefel umhüllt eine nicht unbedeutende Menge von Jod, die beim Zurücktitriren mit Natriumthiosulfat-Lösung übergangen

In einem anderen Pyrite, welcher nach Lunge 49.95 pCt. Schwefel hatte, fand Hr. Wolkowicz nach der Zinnmethode und mit dem neuen Apparate:

	I.	II.	III.
S	50.00	49.88	49.95 pCt.

Reines Arsentrisulfid mit 39.03 pCt. Schwefel gab nach der »Zinnmethode« 39.03 pCt. Schwefel.

Ein Fahlerz von unbekanntem Schwefelgehalt gab nach der gleichen Methode:

	I.	II.
S	14.74	14.68 pCt.

Da die Resultate so günstig ausfielen, so wurde die Methode zur Bestimmung des Pyrites in einem Dachschiefer versucht.

Hr. Wolkowicz fand:

	I.	II.
S	0.268	0.277 pCt.

Dieser Dachschiefer gab an verdünnte Salzsäure eine deutlich nachweisbare Menge Schwefelsäure ab, so dass die Pyritbestimmung nach den üblichen Methoden höher ausgefallen wäre.

Diese Methode würde sich jedenfalls sehr gut eignen, um den Sulfidschwefel in Pyritabbränden zu bestimmen.

Bei Arsen und Antimon haltenden Substanzen entweicht sehr viel Arsen- und Antimonwasserstoff. Die Reaction scheint eine quantitative zu sein. Ich bin noch mit der Ausarbeitung dieser Bestimmung beschäftigt und werde später näheres berichten.

Zum Schluss möchte ich den HHrn. Brentano und Wolkowicz, welche mir bei der Ausführung dieser Arbeit mit grossem Geschick behülflich waren, meinen besten Dank sagen.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

wird, so dass man einen zu hohen Jodverbrauch resp. Schwefelwasserstoffgehalt findet. Ich verfahre daher so: Nach Entfärbung der durch Stärke gebläuten Jodlösung mittelst Natriumthiosulfatlösung, bringe ich den Schwefel, der sich während der Titration zu einem Kuchen zusammengeballt hat, mittelst eines Glasstabes in einen Cylinder mit gut schliessendem Glasstöpsel, füge etwa 2 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttle tüchtig, wobei der Schwefelkohlenstoff nach kurzer Zeit das Jod auflöst, das dann bestimmt wird durch tropfenweisen Zusatz von Natriumthiosulfatlösung (unter beständigem Schütteln bis zur Entfärbung). Es wurde häufig 0.9—1.6 ccm $\frac{1}{20}$ n Natriumthiosulfatlösung verbraucht, um das Jod zu entfärben.

340. S. Gabriel und Albert Neumann, über eine Bildungsweise der Oxazoline.

[Aus dem I. Berl. Univers.-Laborat. No. DCCCLXXXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni von S. Gabriel.)

Die einzige bis jetzt bekannte Darstellungsweise der Oxazoline besteht darin, dass man den Säurederivaten der β-halogenisirten fetten Amine die Elemente eines Moleküles Halogenwasserstoff entzieht. So bildet sich z. B. μ-Phenyloxazolin aus dem β-Bromäthylbenzamid nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ | \\ CH_2.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.O \\ | \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!\diagup\!\!\!\diagdown C.C_6H_5 + HBr,$$

wenn das genannte Amid mit wässrigem oder alkoholischem Alkali versetzt und alsdann Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet wird. [1])

Acidylderivate des Bromäthylamins, welche den Rest einer fetten, nicht einer aromatischen Säure enthalten, sind überhaupt noch nicht isolirt worden; bei den Versuchen, sie darzustellen, scheint sich der Austritt des Halogenwasserstoffs freiwillig zu vollziehen; wenigstens konnte in dem Producte der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bromäthylamin direct μ-Methyloxazolin nachgewiesen werden. [2])

Während nun die Ausbeute an solchen Oxazolinen, welche in μ-Stellung einen aromatischen Rest enthalten, meist recht befriedigend ist, erhält man auf dem zuletzt angedeuteten Wege nur sehr geringe Mengen μ-Methyloxazolin. Wir haben hauptsächlich aus diesem Grunde nach einer neuen Darstellungsweise der Oxazoline gesucht.

Unsere Versuche haben allerdings zum Ziele geführt, doch hat es sich ergeben, dass auch auf dem neuen Wege die aromatischen μ-substituirten Basen in ungleich grösserer Menge erhalten werden als die entprechenden Derivate der Fettreihe.

Die neue Reaction, welche uns zum Ziele führen sollte, findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

$$R.C\!\!\diagup\!\!\!\diagdown \begin{matrix} NH \\ O.CH_2.CH_2Cl \end{matrix} = HCl + R.C\!\!\diagup\!\!\!\diagdown \begin{matrix} N.CH_2 \\ O.CH_2 \end{matrix}$$

[1]) S. Gabriel und Ph. Heymann, diese Berichte XXIII, 2493; P. Elfeldt, ebend. 3219; vgl. ferner die demnächst erscheinende Abhandlung von Alfred Salomon. — Ueber Pentoxazoline siehe S. Gabriel und Elfeldt, diese Berichte XXIV, 3213 und P. Elfeldt, l. c.

[2]) S. Gabriel, diese Berichte XXII, 2221; S. Gabriel und Ph. Heymann, ebend. XXIII, 2502.

d. h. es sollte aus einem β-Chloräthylimidoäther durch Abspaltung eines Moleküls Salzsäure ein μ-Alkyloxazolin bereitet werden.

Die β-Chloräthylimidoäther sind noch unbekannt; wir haben einige derselben nach dem von A. Pinner und seinen Mitarbeitern in zahlreichen Fällen erprobten Verfahren zur Darstellung der Imidoäther mit Leichtigkeit bereiten können.

Im Folgenden werden die Eigenschaften und Umsetzungen der neuen Körper kurz beschrieben.

I. Benzimido-β-Chloräthyläther,

$C_6H_5 . C(NH)O . CH_2 . CH_2Cl$.

In ein gekühltes Gemisch von 5 g Benzonitril und 4 g Aethylenchlorhydrin wird unter Kühlung mit Eis trocknes Salzsäuregas etwa $^1/_2$ Stunde lang eingeleitet. Die zähflüssig gewordene Masse erstarrt über Nacht zu einem steinharten, farblosen Krystallkuchen, den man in einem Mörser schnell zerkleinert und mit trocknem Benzol verreibt und auswäscht, um die geringen Mengen des anhaftenden Benzonitrils zu entfernen. Darnach wird das Product über Schwefelsäure und schliesslich bei 60—70° getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ (10 g statt $10^3/_4$ g). Der Körper schmilzt bei 147—148° unter Zersetzung und besteht den Analysen zufolge aus

salzsaurem Benzimido-β-chloräthyläther,

$C_6H_5 . C(NH)O . CH_2 . CH_2Cl, HCl$.

Ber. für $C_9H_{11}ONCl_2$		Gefunden
C	49.09	48.84 pCt.
H	5.00	5.45 »
Cl	32.28	31.96 »

Die Zersetzungen des salzsauren Benzimidochloräthyläthers verlaufen so, wie man es nach den grundlegenden Arbeiten Pinner's über die Imidoäther voraussetzen durfte.

Wird z. B. die klare wässrige Lösung des Chlorhydrates erwärmt, so trübt sie sich unter Abscheidung eines Oeles, welches man mit Dampf abblasen oder mit Aether ausziehen kann; es siedet bei 254—255° unter 749 mm Druck und ist der Analyse zufolge

Benzoësäurechloräthylester, $C_6H_5 . CO_2 . C_2H_4Cl$.

Ber. für $C_9H_9O_2Cl$		Gefunden
Cl	19.25	19.02 pCt.

Die Zersetzung ist also wie folgt verlaufen:

$C_6H_5C(NH)OC_2H_4Cl . HCl + H_2O = NH_4Cl + C_6H_5COOC_2H_4Cl$;

derselbe chlorirte Ester ist übrigens aus Glycol, Benzoësäure und Chlorwasserstoff bereits von Simpson[1]) bereitet worden, der den Siedepunkt zu 260—270° angiebt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 113, 121.

Erhitzt man ferner den salzsauren Benzimidochloräthyläther für sich über seinen Schmelzpunkt, so zerfällt er fast glatt gemäss der Gleichung

$$C_6H_5C(NH)OC_2H_4ClHCl = C_2H_4Cl_2 + C_6H_5 . CONH_2$$

in Aethylenchlorid (Sdp. 85°) und Benzamid (Schmp. 128°), also analog dem salzsaurem Benzimidobutyläther, welcher sich nach Pinner und Klein[1]) in Butylchlorid und Benzamid spaltet.

Das Pikrat des Benzimidochloräthyläthers, $C_9H_{10}ONCl.C_6H_3N_3O_7$, fällt in schwer löslichen gelben Nadeln aus, wenn man das Chlorhydrat in einer grossen Menge (etwa 100 Th.) kalten Wassers löst und mit kalter Pikrinsäurelösung versetzt; das Salz muss über Schwefelsäure getrocknet werden, da es sich beim Erwärmen theilweise zersetzt. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_8N_4Cl$	Gefunden
Cl	8.60	8.37 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_9H_{10}ONCl)_2H_2PtCl_6$, wird ähnlich wie das Pikrat bereitet, bildet orangegelbe Schuppen und schmilzt bei 180° unter Zerfall zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

	Ber. für $C_{18}H_{22}O_2N_2PtCl_8$	Gefunden
Pt	25.00	24.52 pCt.

Der freie Benzimidochloräthyläther scheidet sich in feinen Oeltröpfchen aus, wenn man die kalte wässrige Lösung mit Alkali versetzt; er lässt sich mit Aether ausschütteln und ist, wie vorauszusehen war und aus Folgendem erhellt, leicht zersetzlich.

Verhalten des Benzimidochloräthyläthers.

Zerfall in der Kälte. Lässt man die ätherische Lösung der freien Base im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so verbleibt ein Oel, welches sich über Nacht im Exsiccator in eine öldurchtränkte Krystallmasse (A.) verwandelt; die auf Thon abgesaugten Krystalle erwiesen sich als salzsaurer Benzimidochloräthyläther vom Schmp. 147—148°, das anhaftende Oel zeigte den eigenartigen Geruch des μ-Phenyloxazolins.

Die Entstehung dieser beiden Producte findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown OC_2H_4Cl\end{matrix} = C_6H_5 . C\begin{matrix}NH\\ \diagdown OC_2H_4Cl\end{matrix} HCl + C_6H_5C\begin{matrix}N.CH_2\\ \diagdown O.CH_2\end{matrix}.$$

Den angedeuteten Zerfall scheint aber — wenigstens in der angegebenen Zeit — immer nur ein Theil der chlorirten Base zu erleiden, denn das Oel, welches man der Masse A mit Aether entzog, erwies sich stets chlorhaltig.

---

[1]) Diese Berichte X, 1892.

Zerfall in der Wärme. Verdunstet man die ätherische Lösung des Benzimidochloräthyläthers auf dem Wasserbade, so bleibt zunächst ein Oel, welches aber bei weiterem Verweilen auf dem Wasserbade von den Rändern der Schale aus krystallisirt und schliesslich fast völlig wieder schmilzt. Beim Erkalten erstarrt das Product zu einer radialfaserigen Krystallmasse; sie löst sich nicht in kaltem, wohl aber in heissem Wasser, aus dem sie, wenn die Lösung nicht lange erhitzt worden war, theilweise wieder auskrystallisirt. Aus Ligroïn schiesst sie in Krystallen vom Schmp. 102—103° an.

Das geschilderte Verhalten der Substanz führte zu der Vermuthung, dass das früher beschriebene β-Chloräthylbenzamid,[1] $Cl_2CH_4NHCOC_6H_5$, vorliege, und in der That stimmte der Chlorgehalt der Substanz

Ber. f. $C_9H_{10}NOCl$: 19.38 pCt., gef. 19.15 pCt.

auf die angenommene Formel.

Die Bildung des chlorirten Amids aus der chlorirten Base erscheint als eine einfache Umlagerung:

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}NH\\OC_2H_4Cl\end{matrix} = C_6H_5 . C\begin{matrix}NHC_2H_4Cl\\O\end{matrix}$$

Da die Ausbeute an Chloräthylbenzamid (1.4 statt 1.65) aus salzsaurem Benzimidochloräthyläther (2 g) recht befriedigend ist, da ferner aus dem chlorirten Amid durch Kochen mit Natronlauge Phenyloxazolin[2]) in guter Ausbeute gebildet wird, so ist hiermit der beabsichtigte Uebergang von dem chlorirten Benzimidoäthyläther zu dem Phenyloxazolin gefunden.

Auf bequemerem Wege aber mit viel geringerer Ausbeute lässt sich die nämliche Umwandlung bewerkstelligen und zwar nach folgendem Verfahren.

Zerfall durch Natronlauge. Man übergiesst 2.2 g salzsauren Benzimidochloräthyläther mit 21 ccm Normalnatron, fügt zur entstandenen Emulsion etwas Wasser hinzu und bläst mit Wasserdampf ab; es gehen mit dem Wasser Oeltröpfchen über, welche zu Anfang der Destillation viel Benzonitril und später Phenyloxazolin enthalten; die nämliche Base ist auch noch in den folgenden klaren Destillaten enthalten, da sie sich in Wasser nicht unerheblich löst.

Zur Trennung der Base wird das Destillat mit Salzsäure versetzt, das Benzonitril mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherschicht entfernt und nun der sauren Unterlauge nach dem Uebersättigen mit Alkali das Phenyloxazolin mit Aether entzogen.

[1]) Gabriel und Heymann, diese Berichte XXIII, 2499.
[2]) Gabriel und Heymann, diese Berichte XXIII, 2499.

Es ist unzulässig, die saure Lösung durch Kochen von Benzonitril zu befreien resp. einzudampfen, weil unter diesen Umständen das Phenyloxazolin unter Aufnahme von Wasser in Amidoäthylbenzoat resp. unter Aufnahme von Salzsäure in Chloräthylbenzamid übergehen würde.

II. Acetimido-β-chloräthyläther, $CH_3 . C(NH)O . C_2H_4Cl$.

Wird ein Gemenge von gleichen Molekülen Acetonitril und Aethylenchlorhydrin unter Kühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, so entsteht ein zähflüssiges Oel, aus welchem sich nach mehrtägigem Stehen farblose Nadeln absetzen. Da die Gewinnung des festen Reactionsproductes mit Schwierigkeiten verbunden war, so wurde der Nachweis, dass der gewünschte Acetimidochloräthyläther vorlag, durch Ueberführung in das Pikrat erbracht. Man löste zu dem Ende das Oel in kaltem Wasser und fügte eine $^1/_{10}$ normale Natriumpikratlösung hinzu, worauf sich das Pikrat des Acetimidochloräthyläthers, $CH_3 . C(NH)OC_2H_4Cl, C_6H_3N_3O_7$, in goldglänzenden, sechseckigen Blättchen vom Schmp. 106—107° abschied, deren Analyse ergab: 9.63 pCt. Cl; berechnet 10.13 pCt. für $C_{10}H_{11}N_4O_8Cl$.

Wenn man die klare, wässrige Lösung des Oeles auf dem Wasserbade erwärmt, so trübt sie sich unter Abscheidung einer Oelschicht; letztere lässt sich mit Aether ausschütteln, siedet bei 141—143° unter 754 mm Druck und besteht, wie zu erwarten war, aus Essigsäurechloräthylester, $CH_3 . CO . OCH_2CH_2Cl$.

Ber. für $C_4H_7ClO_2$: 28.98, gefunden 29.26 pCt. Cl.

Diesen Ester hat zuerst Simpson[1]) aus Glycol, Essigsäure und Chlorwasserstoff dargestellt; er giebt den Siedepunkt zu 145° an.

Dieselbe Verbindung entsteht in geringer Menge, wenn die wässrige Lösung des rohen, salzsauren Acetimidochloräthyläthers mit Soda versetzt und dann mit Wasserdampf destillirt wird. In dem Destillat ist aber ausser dem chlorirten Ester noch eine zweite Substanz enthalten; wenn man nämlich erstere durch Ausschütteln mit Aether entfernt und die wässrige Schicht nunmehr mit Pikrinsäurelösung versetzt, so scheiden sich besonders beim Reiben mit einem Glasstabe gelbe Krystallnadeln ab. Dieselben schmelzen, nachdem man sie über Schwefelsäure getrocknet hat, bei 157—158° und bestehen aus dem bereits früher[2]) beschriebenen

Pikrat des μ-Methyloxazolins, $CH_3 . C\begin{matrix}N . CH_2\\ \cdot\\ O . CH_2\end{matrix}$, $C_6H_3N_3O_7$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 112, 147.

[2]) Gabriel und Heymann, diese Berichte XXII, 2221; XXIII, 2502.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O_8$		Gefunden
C	38.22	38.02 pCt.
H	3.19	3.58 »

Beim Uebergiessen des Pikrates macht sich der eigenthümliche süssliche Geruch des Methyloxazolins bemerkbar. Die Ausbeute ist nur gering.

341. A. Ladenburg: Ueber das Hyoscin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Es sind mehr als 12 Jahre her, dass ich im Verfolg meiner Studien über das Atropin, auch andere damit verwandte Alkaloïde untersuchte und bei dieser Gelegenheit in den Rückständen der Hyoscyamindarstellung das Hyoscin entdeckte.

Ich habe damals gezeigt, dass diese Base durch eine Reihe gut krystallisirter Salze charakterisirt ist, von denen hier namentlich das bei 198° schmelzende Goldsalz und die in ungewöhnlich grossen gemessenen Krystallen anschiessenden Brom- und Jodhydrate Erwähnung finden sollen. Durch Analyse aller dieser Verbindungen wurde die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ für das Hyoscin festgestellt und dasselbe als mit Atropin und Hyoscyamin isomer erkannt. Später habe ich dasselbe Alkaloïd auch aus der Duboisia isolirt und durch das charakteristische Goldsalz nachgewiesen. Ferner habe ich gefunden, dass das Hyoscin sich durch Baryt in ganz ähnlicher Weise spalten lässt, wie seine Isomeren und dass dabei einerseits wie dort Tropasäure entsteht, daneben aber eine dem Tropin isomere Base, die ich Pseudotropin nannte, und deren Zusammensetzung namentlich durch Analyse des schön krystallisirenden Platinsalzes und des Goldsalzes festgestellt wurde.

Ferner wurde auf meine Veranlassung die physiologische Wirkung des Hyoscins einer genauen Prüfung unterzogen, aus der sich eine nicht unwichtige therapeutische Verwendung des Alkaloïds ergeben hat, so dass seit jener Zeit das Hyoscin kiloweise in den berühmten Werken der Firma E. Merck dargestellt wird.

Nicht ohne eine gewisse Ueberraschung habe ich daher neuerdings zwei Aufsätze gelesen, welche den Nachweis erbringen wollen, dass das Hyoscin und das Pseudotropin aus der Reihe der existirenden Körper zu streichen seien. Die eine dieser Mittheilungen, von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 299; diese Berichte XIV, 1870 und XVII, 251.

Hesse herrührend [1]) ist so kurz gehalten, dass ich mich hier begnügen kann, die dort aufgestellten Behauptungen, so weit sie meine Arbeiten betreffen, als unrichtig zu kennzeichnen. Ein näheres Eingehen verlangt dagegen die zweite ausführliche Abhandlung von Schmidt.

Die Art, wie dieser den Nachweis zu erbringen versucht, dass die Ergebnisse meiner Untersuchung einer Correctur bedürftig sind, ist originell, wenn auch nicht nachahmenswerth. Er hat aus anderem Material ein in den Eigenschaften dem Hyoscin sehr nahestehendes, aber anders zusammengesetztes Alkaloïd gefunden, er zeigt, dass einige meiner Analysen auch mit der Formel seines Alkaloïds annähernd übereinstimmen, giebt ferner an, dass eine Handelsprobe von Hyoscin im Wesentlichen aus seinem Alkaloïd, dem Scopolamin, besteht und dass dieses sich auch im Hyoscyamus und in der Duboisia findet, worin ich Hyoscin nachgewiesen hatte, und daraus schliesst er, dass die von mir gefundenene Base nicht die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ besitze, sondern mit dem Scopolamin identisch und ihre Zusammensetzung durch $C_{17}H_{21}NO_4$ auszudrücken sei.

Wenn nun auch diese Schlussfolgerung nicht bindend genannt werden kann, so muss ich sie doch einer ernsten Erwiederung würdigen. Dabei bemerke ich zunächst, dass Schmidt die Analysen, welche gegen seine Ansicht sprechen, obgleich er sie genau kannte, da sie sich z. Th. neben den anderen von ihm angeführten und alle in den von ihm erwähnten Abhandlungen finden, bei der Besprechung übergangen hat.

Von diesen Analysen führe ich zuerst solche des Hyoscingolds an [2]):

	Gefunden		Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4HClAuCl_3$
C	32.26	32.10	32.48	31.76 pCt.
H	—	3.81	3.82	3.42 »
Au	—	31.14	31.23	30.57 »

Unzweifelhaft stimmen diese Analysen weit besser zu der von mir aufgestellten Formel des Hyoscins als zu der des Scopolamins. Erwägt man weiter, dass das Hyoscingoldsalz, wie ich stets, so auch für das obige Salz angegeben habe, bei 198° schmilzt, während Scopolamingold bei 211—212° schmilzt, so versteht man nicht, weshalb die beiden Körper, die also in den Eigenschaften und auch in der Zusammensetzung verschieden sind, identisch sein sollen. Man versteht dies umso weniger als auch Schmidt ein Goldsalz, wenn auch nur in geringer Menge erhalten hat vom Schmelzpunkt 198° und der Zusammensetzung des Hyoscingolds:

---

[1]) Pharmaz. Zeitung No. 29, vom 9. April 1892.

[2]) Diese Berichte XX, 1661.

	Gefunden (Schmidt)		Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$
C	32.13	32.42	32.48 pCt.
H	3.53	3.52	3.82 »
Au	30.94	31.27	31.24 »

Viel beweisender aber sind die Analysen des basischen Zersetzungsproducts des Hyoscins, des Pseudotropins, und es ist unbegreiflich, dass Schmidt die für die Zusammensetzung beweisenden Analysen des Platinsalzes unterdrückt und nur eine Analyse eines Goldsalzes, die von weit geringerer Bedeutung ist, angiebt. Ich lasse daher die Analysen des Hyoscinplatins folgen[1]):

	Gefunden		Ber. für $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$	Ber. für $(C_8H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$
C	27.43	27.37	27.78	26.71 pCt.
H	4.45	4.96	4.63	3.89 »

Ferner gebe ich hier noch eine Analyse des Platindoppelsalzes eines Chlormethylats des Pseudotropins an:[2])

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{15}NOCH_3Cl)_2PtCl_4$	Ber. für $(C_8H_{13}NO_2CH_3Cl)_2PtCl_4$
C	29.86	30.05	28.90 pCt.
H	4.66	5.00	4.28 »
Pt	26.66	27.07	26.03 »

Statt diese Analysen mitzutheilen, führt Schmidt Analysen des Platinsalzes einer anderen Base an, die ich als von dem Pseudotropin bestimmt verschieden und als Oxytropin bezeichnete.

Was nun Schmidt'e Befund des Vorkommens von Scopolamin in Hyoscyamus und in Duboisia betrifft, so beweist dies nur, dass diese Pflanzen nicht nur 2 Alkaloïde, Hyoscyamin und Hyoscin, sondern auch noch eine dritte Base enthalten können. Und wenn schliesslich Schmidt in käuflichem Hyoscin Scopolamin nachwies, so ist vielleicht auf seine Autorität hin gesündigt worden, da er doch angegeben hatte, dass in der Scopoliawurzel Hyoscin enthalten sei, wahrscheinlich ist es aber auch darauf zurückzuführen, dass im Hyoscyamus bald Hyoscin bald Scopalamin vorkommt, jedenfalls folgt daraus nicht, dass Hyoscin und Scapolamin identisch sind.

Wenn somit alle die Gründe, welche Schmidt gegen die Richtigkeit meiner Untersuchung vorgebracht hat, als haltlos erwiesen sind,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 302 und 304.

[2]) Ladenburg und Roth, diese Berichte XVII, 151. Die dort ebenfalls angeführte Jodbestimmung des Jodmethylats kann ich leider nicht verwerthen, da sie durch Druckfehler entstellt ist, die ich nicht zu verbessern vermag, da mir Roth's Notizen nicht mehr zugänglich sind.

so hätte ich mich dabei begnügen können, wenn ich nicht gern die Gelegenheit ergriffen hätte, den früher mitgetheilten Thatsachen einige neue hinzuzufügen.

Glücklicherweise hatte ich mir nun von meiner früheren Arbeit einige Präparate aufbewahrt, die ich jetzt einer erneuten Untersuchung unterzog. Zunächst hatte ich einige Gramm des in sehr schönen, breiten glänzenden Blättern krystallisirenden Goldsalzes aufbewahrt, dessen Schmelzpunkt und Goldgehalt von neuem geprüft wurden. Der Schmelzpunkt lag entsprechend dem früheren Befund bei 198—199°, die Goldbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$
Au	31.05	31.23 pCt.

Ferner habe ich, da ich noch ein hübsches Präparat von Pseudotropinplatin besass, dieses umkrystallisirt und von neuem der Analyse unterworfen. Dabei zeigte es sich zunächst krystallwasserfrei, während das entsprechende Scopolinsalz 1 Molekül Wasser enthält. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt meines Salzes lag bei 205—206°, während der des Scopolinsalzes bei 228—230° liegt. Die Analyse meines Salzes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$	Berechnet für $(C_8H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$
C	27.65	27.70	26.78 pCt.
H	4.68	4.63	3.89 »
Pt	28.10	28.14	27.02 »

Hier lasse ich dann noch die krystallographischen Bestimmungen des Platinsalzes folgen, welche Hr. Dr. Milch im Institut des Hrn. Prof. Hintze auszuführen die Güte hatte. Die Differenzen mit den früheren Messungen des Prof. v. Lasaulx erklären sich durch die Kleinheit und ungenügende Ausbildung der früheren Krystalle.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss $a : b : c = 0.70586 : 1 : 1.39935$.

Entwickelte Formen $c(001)oP$, $m(110)\infty P$, $o(111)P$, $v(225)^2/_5 P$. Ausserdem ist ganz schmal und unbestimmbar ein Prisma (hko) vorhanden.

Winkeltabelle.

	Beobachtet	Berechnet
$c : m = (001) : (110)$	89°51′	90°
$m : o = (110) : (111)$	22°24′*	—
$m : o = (\bar{1}10) : (111)$	18° (appr.)	18°2′
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	64°26′	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	82°12′	81°54′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	70°32′	70°26′
$m : v = (110) : (225)$	44°30½′	44°8½′

Die kleinen Krystalle sind dickprismatisch, bisweilen tafelförmig nach einer Fläche des Prisma (110) ausgebildet; die Flächen sind häufig gerundet und daher schlecht messbar. Die Pyramide (225) konnte nur an einem Krystall gemessen werden, an dem nur die Zone m : c messbar war. Die Krystalle sind den von Lasaulx gemessenen ähnlich. Der einzige von ihm direct gemessene Winkel konnte jedoch an diesen Krystallen nicht wieder gefunden werden. Zur optischen Untersuchung genügten die mir vorliegenden Krystalle nicht. Ebenso wenig war ein Vergleich dieser Krystalle mit den von Müller gemessenen Krystallen (diese Berichte XXIV, 2342) wegen der Unvollkommenheit dieser letzteren durchzuführen.

Ich füge hinzu, dass Hr. Dr. Milch so gütig war, auch das Platinsalz des Scopolins zu messen und dass dieses sich als durchaus verschieden von dem des Pseudotropins erwiesen hat.

Durch die vorhergehenden Untersuchungen glaube ich den bestimmten Nachweis erbracht zu haben, dass Scopolamin und Hyoscin, nach Zusammensetzung und Eigenschaften, als verschieden anzusehen sind. Dasselbe gilt von Scopolin und Pseudotropin.

Was aber die Identität meines Pseudotropins mit dem von Liebermann in der Cocawurzel aufgefundenen ψ-Tropin betrifft, so halte ich diese trotz der grossen Aehnlichkeit beider Basen noch nicht für entschieden. Es haben sich eben doch auch Unterschiede zwischen denselben ergeben, die ohne weiteres als Beobachtungsfehler aufzufassen, vielleicht nicht gerechtfertigt ist. Jedenfalls erklärt eine Verschiedenheit dieser Pseudotropine am einfachsten die Verschiedenheit zwischen Hyoscin und Tropyl-ψ-Tropeïn. Deshalb braucht aber noch nicht, wie ich Hrn. Hesse gegenüber bemerke, das Pseudotropin eine andere Zusammensetzung zu besitzen.

Ich werde diese Frage übrigens demnächst zur Entscheidung bringen, sobald eine grössere Menge von Pseudotropin zur Verfügung steht.

Im Anschluss an diese Versuche erschien es mir doch von Wichtigkeit, Schmidt's Angabe, dass die im Handel vorkommenden Hyoscinpräparate im Wesentlichen nur aus den Salzen des Scopolamins bestehen, näher zu prüfen.

Ich hatte vor einiger Zeit eine Sendung von Hyoscin-hydrojod von Merck erhalten, von der noch etwa 10 g vorhanden waren. Einen Theil dieses sehr gut krystallisirten Salzes verwandelte ich in Chlorhydrat und dann in Goldsalz, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Ich erhielt es so in glänzenden gelben Blättchen, die grosse Aehnlichkeit mit Hyoscingold besassen. Die nähere Untersuchung dieses Salzes schien diese Ansicht auch zu bestätigen. Der Schmelzpunkt lag bei 198°, die Goldbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$
An	31.17	31.23 pCt.

Es wurde abermals umkrystallisirt, der Schmelzpunkt lag wieder bei 198° und die vollständige Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$
C	32.38	32.48 pCt.
H	3.89	3.82 »
Au	31.16	31.23 »

Obgleich es danach schien, als ob ganz reines Hyoscingold vorlag, wurde doch der Rest des Doppelsalzes durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das daraus erhaltene Chlorhydrat durch Baryt bei 60° gespalten und die Spaltungsproducte wie früher [1]) isolirt. So wurde einerseits Tropasäure erhalten, andererseits eine Base, die in Platindoppelsalz übergeführt wurde. Dabei ergab sich, dass dieses nicht einheitlich war. Die zuerst auskrystallisirenden Antheile enthielten etwa 2.2 pCt. Krystallwasser, während die späteren Krystallisationen nur noch 1 pCt. Wasser abgaben. Auch die Platinbestimmungen und die Elementaranalyse zeigten, dass hier Gemenge von Pseudotropin- und Scopolinplatin vorlagen:

	Gefunden			Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$	$(C_8H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$
C	—	27.23	—	27.79	26.68 pCt.
H	—	4.41	—	4.63	3.9 »
Pt	27.17	—	27.46	28.10	27.03 »

Daraus geht, wie ich meine, hervor, dass das Hyoscin des Handels bisweilen Scopolamin enthält [2]). Dies wird bei der grossen Aehnlichkeit beider Alkaloïde, die sich, wie es scheint, vielfach zusammen vorfinden, nicht Wunder nehmen. Auch wird die Technik auf eine Trennung verzichten können, da auch die therapeutischen Wirkungen beider Körper nach Kobert fast identisch sind.

Schliesslich möge es gestattet sein, noch eine allgemeinere Bemerkung anzuknüpfen.

Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$, und Scopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4$, ebenso wie Pseudotropin, $C_8H_{15}NO$, und Scopolin, $C_8H_{13}NO_2$, sind Verbindungen, welche bei verschiedener Zusammensetzung eine ausserordentliche Aehnlichkeit der Eigenschaften darbieten.

Derartiges hat man übrigens auch schon bei anderen Körpern beobachtet. Ich erinnere z. B. an Kobalt und Nickel, an verschiedene Platinmetalle, an Niob- und Tantalpentachlorid, an Benzol und Thiophen und ihre Abkömmlinge, wie auch an Pyridin- und Thiazolverbindungen.

---

[1]) Vergl. Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 206, 274.

[2]) Es wäre übrigens nicht unmöglich, dass bei der Spaltung das Pseudotropin sich zu Scopolin oxydirte, welche Hypothese ich zu prüfen im Begriff bin.

Es erscheint zweckmässig für solche Körper, die in einem gewissen Gegensatz zu den isomeren Verbindungen stehen, eine allgemeine Bezeichnung einzuführen, und ich schlage vor, sie isidiom zu nennen (von *ἴσος* und *ἰδίωμα*).

Bei dieser Untersuchung wurde ich durch meinen Assistenten cand. Matzdorff aufs beste unterstützt, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

---

342. G. Prausnitz: Ueber einige Derivate des α-Methyl-β'-äthylpyridylalkins, $C_9H_{13}NO$.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In den Berichten dieser Gesellschaft [1]) wurde über die Eigenschaften eines Methyl-äthylpyridylalkins Mittheilung gemacht, welches bei dem Erhitzen von Aldehydcollidin und Formaldehyd bei Zusatz von ganz verdünnter Natronlauge in zugeschmolzenen Röhren auf 160—170° sich bildete.

Es seien an dieser Stelle mehrere Derivate dieses Körpers beschrieben.

Aethylvinylpyridin, $C_5H_3.(CHCH_2)(C_2H_5)$.

Das Alkin wurde mit 3—4 Theilen concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem zugeschmolzenem Rohre 4—5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, der Röhreninhalt mit Aetznatron übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging ein Oel über, das schwerer als Wasser war; dieses wurde mit wenig Aether ausgeschüttelt und der Auszug über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet.

Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Oel wurde alsdann unter vermindertem Luftdruck destillirt; es siedete zwischen 98—102° unter 21 mm Druck. Derselbe Körper wurde erhalten, wenn das Alkin über festem Aetzkali destillirt wurde; nach dem Trocknen des Destillates über Kaliumcarbonat siedete es bei 19 mm Druck bei 102°.

Das Oel selbst ist fast farblos und von einem unangenehmen Geruch; es ist in Wasser nicht leicht löslich, dagegen sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2725.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{11}N$, wie aus der Analyse hervorgeht:

	Gefunden	Berechnet
C	80.81	81.1 pCt.
H	8.36	8.37 »
N	10.7	10.52 »

Von Salzen wurden dargestellt: Das Goldsalz, dasselbe schied sich ölig aus; das Platinsalz, dasselbe war in gut ausgebildeten Krystallen nicht zu erhalten; die Analysen dieser Salze gaben nur ungenaue Resultate.

Das Quecksilbersalz: dasselbe fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung des Aethylvinylpyridins mit Quecksilberchlorid sofort in schönen nadelförmigen Krystallen aus, es wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich.

Die Zusammensetzung ergiebt die Formel $(C_9H_{11}NHCl)_2 5HgCl_2$, wie die folgende Analyse zeigt.

	Gefunden	Berechnet
C	12.8	12.78 pCt.
H	1.6	1.42 »
Hg	59.0	59.20 »

α-Methyl-*β*'-Aethylpiperidylalkin, $C_5H_8NH(CH_2.CH_2OH.C_2H_5)$.

Zur Reduction des Alkins wurden zu 40 g metallischem Natrium eine Lösung von 10 g Alkin in absolutem Alkohol und nach und nach etwa 300 g Alkohol zugefügt. Nach dem Erkalten des Reactionsproductes wurde dasselbe mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, das ausgefällte Chlornatrium abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung wurde alsdann bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Chloroform in einem Scheidetrichter versetzt und concentrirte Natronlauge zugefügt, worauf längere Zeit ausgeschüttelt wurde. Die Lösung in Chloroform wurde über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und nach Verdunsten des Lösungsmittels unter vermindertem Drucke destillirt.

Die eine Fraction, welche bei 105—110° unter 18 mm Druck destillirte, ergab Zahlen, welche auf eine Formel $C_{17}H_{35}N_3$ passten, nämlich

	Gefunden	Berechnet
C	72.45	72.59 pCt.
H	12.75	12.49 »
N	14.9	14.49 »

bei der Unwahrscheinlichkeit der Formel ist anzunehmen, dass dieser Körper ein Gemenge verschiedener Substanzen sei; wenn die Ausbeute eine grössere gewesen wäre, wären weitere Untersuchungen vorgenommen worden.

Eine zweite Fraction sott bei 170—180°.

Die Analyse dieser führte zur Formel $C_9H_{19}NO$, welche das Methyläthylpiperidylalkin besitzt.

	Gefunden	Berechnet
C	68.59	68.78 pCt.
H	11.89	12.10 »
N	9.5	8.91 »

Es ist eine schwer bewegliche, dicke, fast farblose Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt; sie ist in Chloroform leicht, in Alkohol und Aether weniger leicht löslich. Von Salzen habe ich nur das Platinsalz erhalten und dieses nur nach langem Stehen in einer zur Analyse durchaus nicht ausreichenden Menge. Die Ausbeute an Base war auch nur gering.

Die Base ist ein secundäres Amin, welches beim Behandeln mit Natriumnitrit nach gelindem Erwärmen ein öliges Nitrosamin liefert.

Man kann dieses Piperidylalkin nur dann erhalten, wenn man die angegebene Methode einhält; wendet man nach stattgefundener Reduction ein anderes sonst übliches Verfahren an, so gelingt es nie, dasselbe zu isoliren, vielmehr erhält man einen anderen Körper, nämlich das

Diäthylpiperidin, $(C_2H_5)_2C_5H_8NH$.

Dieser Körper wurde in folgender Weise gewonnen: Nach stattgefundener Reduction, es ist gleichgültig, ob sie nach der Methode von Ladenburg oder nach den von Bamberger angegebenen Modificationen stattgefunden, lässt man das Reactionsproduct erkalten und zersetzt das gebildete Natriumäthylat mit viel Wasser, destillirt alsdann den Alkohol ab und in diesem Destillat hat man bereits einen Körper, den man durch den Geruch als einen fremdartigen wahrnimmt und der später unter A beschrieben werden wird. Der Rückstand wird mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug nach Verdunsten des Lösungsmittels mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat wurde durch Salzsäure sauer gemacht und bis zur Syrupconsistenz eingedampft; wenn der Syrup im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure einige Zeit steht, so erstarrt er zu einer krystallinischen Masse, das so gebildete salzsaure Salz zieht an der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an und zerfliesst. Zersetzt man das salzsaure Salz mit festem Aetzkali, trocknet das abgeschiedene Oel über Kaliumcarbonat und unterwirft

man es im luftverdünnten Raum der Destillation, so geht bei 100 bis 105° bei 22 mm Druck eine Flüssigkeit über; bei gewöhnlichem Luftdruck siedet dieselbe bei 190°.

Die Analysen des Diäthylpiperidins gaben die Formel $C_9H_{19}N$

	Gefunden	Berechnet
C	76.46	76.59 pCt.
H	13.12	13.4 »
N	10.15	9.9 »

Das alkoholische Destillat A wurde auch durch Salzsäure sauer gemacht, stark eingedampft und krystallisirte ebenfalls im Exsiccator über Schwefelsäure. Aus dem salzsauren Salze wurde die freie Base durch Aetzkali abgeschieden. Der Siedepunkt, sowie die bei der Analyse erhaltenen Zahlen erwiesen diesen Körper als identisch mit dem obigen; der letztere ist jedoch, um ihn ganz rein zu erhalten, mehrere Male zu destilliren.

Das Diäthylpiperidin stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche einen unangenehmen widerlichen Geruch besitzt. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 0° 0.8722.

Die Base ist in Chloroform und in Aether sehr leicht löslich; in ihrer wässrigen Lösung reagirt sie gegen Lakmus-Papier energisch blau. Sie ist ein secundäres Amin, welches ein öliges Nitrosamin beim Behandeln mit Natriumnitrit liefert.

Alle Versuche, Salze zu erhalten, waren erfolglos; die Salze schieden sich meist ölig aus. Die Ausbeute an dieser Base ist reichlich; man erhält etwa 36—37 pCt. des angewandten Alkins.

Wie bereits erwähnt, konnte bei dieser Darstellungsweise die Bildung eines reducirten sauerstoffhaltigen Körpers nicht nachgewiesen werden; das hier nothwendige oftmalige Kochen mit Aetznatron scheint die Zersetzung des letzteren und die Entstehung von Diäthylpiperidin zu bewirken. Ein solcher Körper ist bereits von Ladenburg[1]) dargestellt worden, nämlich das α-γ-Diäthylpiperidin, und zwar wurde es erhalten bei der Reduction von α-γ-Diäthylpyridin mit Natrium und absolutem Alkohol.

Zahlreiche Oxydationsversuche, welche mit dem Alkin vorgenommen wurden, haben zu positiven Resultaten nicht geführt. Bei der Einwirkung von Kaliumpermangânat und bei der Behandlung des Alkins mit Ferricyankalium sind wohl Producte erhalten worden; die Ausbeute daran war aber stets so minimal, dass die Natur derselben nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 247, 97.

343. Fr. Schuster: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf $\alpha\alpha'$-Lutidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Gelegentlich einer Untersuchung von Lutidin, das von Erkner bei Berlin bezogen war, fand ich darin in grösserer Menge eine Base, die mit dem von Ladenburg und Roth entdeckten und näher charakterisirten $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin identisch war. Die Reindarstellung des Körpers geschah unter den von Ladenburg angegebenen Bedingungen mit Hilfe des Quecksilbersalzes, der Nachweis für die Stellung der Methylgruppen durch Oxydation zu Dipicolinsäure mittelst Kaliumpermanganat.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Ladenburg unternahm ich es, die Einwirkung von Benzaldehyd auf dieses $\alpha\alpha'$-Lutidin zu studiren.

Bisher wurden nur Pyridinbasen mit einer Benzylidengruppe durch Condensation von Homologen des Pyridins mit Benzaldehyd dargestellt, wobei immer nur die in α-Stellung befindliche Alkylgruppe in Reaction getreten war. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf $\alpha\alpha'$-Lutidin ist es mir nun gelungen, 2 Basen neben einander zu erhalten und zu isoliren, indem einerseits nur eine Methylgruppe, andererseits beide unter Austritt von Wasser sich mit Benzaldehyd vereinigten nach folgendem Vorgang:

I. $C_5H_3NCH_3CH_3 + OHC.C_6H_5 = C_5H_3NCH_3.CH:CH.C_6H_5 + H_2O.$

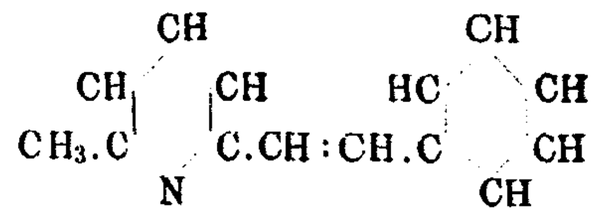
II. $C_5H_3N\begin{matrix}CH_3 + OHC.C_6H_5\\ CH_3 + OHC.C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5CH:CH\\ C_6H_5CH:CH\end{matrix}NH_3C_5 + 2H_2O.$

Als beste Darstellungsmethode dieser beiden Basen kann ich einen Zusatz von Chlorzink, eine Temperatur von 225° C und eine Einwirkungsdauer von 6 Stunden empfehlen. Die Operation wurde im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. Auf diese Weise erzielte ich eine sehr gute Ausbeute, in der allerdings das Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin vorherrschte. Der Röhreninhalt stellte eine fast farblose Krystallmasse vor neben einer geringen Menge eines braunen Harzes. Obenauf schwimmt das abgespaltene Wasser. Diese Krystalle bekommt man durch Abgiessen auf Thon schon so rein, dass man durch öfteres Umkrystallisiren eine einwandfreie Substanz erhält und man der Arbeit des Abdestillirens von Benzaldehyd und Lutidin überhoben ist. Dieselbe ist ein Gemenge von Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin und Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin. Ersteres lässt sich mit gespannten Wasserdämpfen übertreiben, eine Operation, die schon an der Grenze der Möglichkeit liegt. Ich zog es vor, die beiden Körper durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff zu trennen. Benzyliden-

$\alpha\alpha'$-Lutidin bildet mit demselben ein leicht lösliches salzsaures Salz, während das Chlorhydrat der Dibenzylidenbase in Wasser sehr schwer löslich ist und sich durch eine intensiv gelbe Farbe auszeichnet. Mit Kalilauge lassen sich nun beide Salze zerlegen, letzteres am besten in der Wärme, wobei man sich jedoch vor einem zu grossen Ueberschuss zu hüten hat, da die Basen in Alkali etwas löslich sind.

Ein aldolartiges Zwischenproduct konnte ich nie wahrnehmen, auch nicht beim Erhitzen der Componenten ohne Zusatz von Chlorzink. Eine grössere Ausbeute an Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin zu erhalten durch Anwendung von Aldehyd mit der nur für eine Methylgruppe berechneten Menge war mir nicht möglich. Ueberhaupt dürfte die Bildung dieser Benzylidenbase nur als eine intermediäre zu betrachten sein und habe ich diese Ansicht bestätigt gefunden durch einen kleinen Versuch, den ich machte, indem ich das Condensationsproduct nochmals mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 220° C. 4 Stunden lang erhitzte. In der That war nun der grösste Theil in die Dibenzylidenbase übergeführt.

Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.



Die Base besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In ausgeprägten Krystallen erhält man sie durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit schöne perlmutterglänzende Blättchen ab, die bei 123° zu einer klaren schwach gelben Flüssigkeit schmelzen. Die Lösungen der Base zeigen eine geringe, wohl von einem Kohlenwasserstoff herrührende Fluorescenz, die jedoch bei den Salzlösungen, speciell den Doppelsalzen, nicht mehr zu bemerken war. Mit Wasserdämpfen ist sie äusserst schwer überzutreiben, in Wasser selbst ist sie, auch in kochendem, unlöslich. Gegen Lackmus verhält sie sich indifferent.

Einige Analysen bestätigen die Reinheit und die empirische Formel $C_{14}H_{13}N$.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	86.23	86.22	86.15 pCt.
H	6.84	6.79	6.66 »
N	—	7.61	7.18 »

Das Chlorhydrat der Base erhält man durch Lösen derselben in verdünnter Salzsäure und starkes Einengen. Nach längerem Stehen scheiden sich sehr feine Nadeln von schwach gelber Farbe ab, die bei einer Temperatur von 50° verwittern. Durch Umkrystallisiren derselben unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure erzielte ich prächtige hellgelbe Krystalle mit auffallendem Lichtbrechungsvermögen. Eine Krystallwasserbestimmung ergab ein Molekül Krystallwasser. Im wasserfreien Zustand ist das Salz farblos, wasserhaltig schwach gelb. Im letzteren Falle schmilzt es weit unter 100°; im ersteren bräunt es sich bei ungefähr 200° und schmilzt dann bei 221° unter Zersetzung.

Eine Analyse, mit dem wasserhaltigen, lufttrockenen Salz ausgeführt, stimmte auf die Formel:

$C_{14}H_{13}NHCl, H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	67.14	67.33 pCt.
H	6.25	6.41 »

Die Analyse des wasserfreien Chlorhydrats ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	72.50	72.23	72.57 pCt.
H	6.30	6.30	6.04 »

Das Chromat bildet äusserst zarte, gelblich rothe, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht lösliche Nadeln, die sich beim Erhitzen bräunen und zusammensintern, ohne bei 280° geschmolzen zu sein.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{14}H_{13}N.HCl.HgCl_2$, wird erhalten aus den Lösungen der beiden Componenten bei Gegenwart von freier Salzsäure. Umkrystallisirt bildet es spinngewebeartig verbundene Nädelchen, die bei 185° schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und kochendem Wasser, zumal bei Gegenwart von Salzsäure.

Die Analysen ergaben die Reinheit des Salzes:

	Gefunden	Berechnet
C	33.15	33.43 pCt.
H	3.11	2.79 »
Hg	40.03	39.84 »

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$, bildet lange, röthlich gelbe Nadeln, die auch in kochendem Wasser und bei Anwesenheit von viel Salzsäure kaum löslich sind. Sie lassen sich, wenn auch schwer, aus conc. Chlorwasserstoffsäure umkrystallisiren. Das Salz war bei 270° noch nicht geschmolzen, hatte sich jedoch geschwärzt. Zwei Platinbestimmungen lieferten statt 24.32 pCt. 24.22 und 24.15 pCt. Pt.

Das Golddoppelsalz, $C_{14}H_{13}N.HCl.AuCl_3$, krystallisirt in ziegelrothen Nadeln, die bei 211° schmelzen. In Alkohol ist es schwer, in kochendem Wasser kaum löslich. Gefunden wurden 36.36 pCt. Au statt 36.51 pCt.

Das Pikrat bildet goldglänzende Krystallflittern, die in kaltem Wasser unlöslich, sich aus viel kochendem umkrystallisiren lassen. Auch in heissem Alkohol ist es löslich. Beim Erhitzen sintert es unter Schwärzung zusammen und ist bei 217—219° unter Zersetzung geschmolzen.

Eine Stickstoffbestimmung stimmte mit der Formel $C_{14}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ überein.

Ferner muss ich noch eines Doppelsalzes erwähnen, das die Base mit Ferrocyankalium gibt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich und stellt schlecht ausgebildete Krystalle vor. Ebenso liefert die Base mit Brom- und Jodwasserstoff Salze in Form feiner, schwer löslicher Nädelchen.

Einwirkung von Brom auf Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

Als ungesättigte Verbindung musste die Base Brom addiren, indem durch Aufnahme von Halogen die doppelte Bindung in die einfache übergeführt wird. Zu diesem Zwecke wurden 2 g der Base in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der molecularen Menge Brom, ebenfalls in Kohlendisulfid gelöst, nach und nach versetzt. Hierbei trat nach dem geringsten Zusatz von Brom momentan die Bildung eines weissen käsigen Sediments auf, so dass nach weiterem Zusatz von Brom die ganze Flüssigkeit in eine feste gallertige Masse verwandelt schien. Jedoch dauerte die Erscheinung nur einige Augenblicke, indem sich der scheinbar amorphe Niederschlag in Form kleiner Kryställchen abschied. Ich verjagte nun den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom auf dem Wasserbade und krystallisirte das gebromte Product aus heissem Alkohol um. Trotzdem es in demselben nicht besonders leicht löslich ist, scheidet es sich wieder ziemlich schwer aus, so dass ich bis zur beginnenden Trübung Wasser zusetzte, worauf das Bromid in Nadeln auskrystallisirte.

Eine Temperaturerhöhung beim Zusammenbringen der Componenten konnte ich nicht beobachten. Ueber die Bildung des Dibromids möchte ich noch bemerken, dass sie in quantitativer Weise vor sich geht. Der Schmelzpunkt der reinen gesättigten Verbindung lag bei 156° unter Zersetzung, nachdem sie schon vorher zusammengesintert war.

Die Analysen bestätigten die Formel des Dibromids

$$C_6H_5.CHBr.BrCH.CH_3NH_3C_5.$$

	Berechnet	Gefunden I.	II.
C	47.33	47.11	47.00 pCt.
H	3.66	4.00	3.80 »
Br	45.07	44.98	— »

Die Brombestimmung wurde nach Carius durch 2stündiges Erhitzen der Substanz auf 260° im zugeschmolzenen Rohr bei Gegenwart von Silbernitrat ausgeführt.

Reduction von Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

Dieselbe wurde nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und absolutem Alkohol bei Siedehitze schnell ausgeführt. Ammoniakabspaltung konnte durch Lackmuspapier nachgewiesen werden. Das Reactionsproduct stellte eine auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Oelschicht vor. Nach Abdestilliren des durch Zersetzung des Natriumäthylats entstandenen Alkohols wurde die Base mit Aether aufgenommen und über Kali getrocknet. Nach Entfernung des Aethers wurde das verharzte Product in Chloroform gelöst und längere Zeit über Paraffin stehen gelassen. Es schieden sich allmählich feste Partikelchen ab, die von dem harzigen Bestandtheil auf einem Thonteller abgepresst wurden. Dieselben wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und bildeten säge- oder schilfförmige Blättchen. Die farblose Base schmilzt bei 80—81°, ist in heissem Wasser unlöslich, lässt sich jedoch mit Wasserdämpfen übertreiben. Leicht löslich ist sie in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, reagirt mit Wasser befeuchtet stark alkalisch und besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch.

Dem Körper kommt folgende Formel zu:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.C_5H_9N.CH_3$$

Die Analysen ergaben:

	Gefunden I.	II.	Berechnet
C	82.55	82.61	82.75 pCt.
H	10.55	10.62	10.34 »
N	7.1	—	6.89 »

Das Chlorhydrat bildet farnkrautartig verästelte farblose Krystalle. Zu beachten ist dabei eine bestimmte Concentration der Lösung, andernfalls bilden sich schlecht ausgebildete Conglomerate. Der Schmelzpunkt liegt bei 141°. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{14}H_{21}N.HCl$.

	Gefunden	Berechnet
C	70.00	70.10 pCt.
H	9.39	9.18 »

Das Platinsalz bildet mikrokrystallinische Nadeln, die unter Zersetzung bei 197° schmelzen, nachdem sie sich vorher gebräunt. Ein Chromat erhielt ich nur in öliger Form.

Das Golddoppelsalz bildet sehr lange schöne gelbe Nadeln, die an der Oberfläche der Flüssigkeit anschiessen mit der Spitze nach dem Boden des Gefässes gerichtet. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 166°.

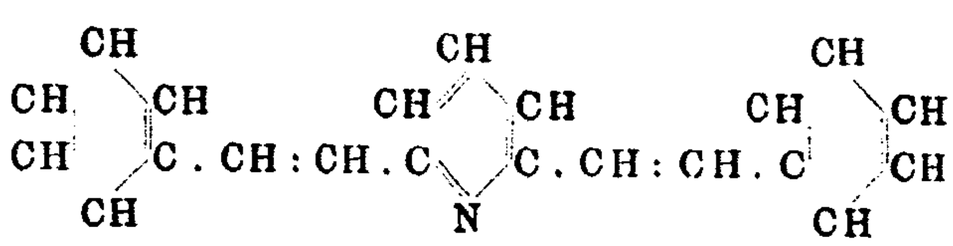
Die Analyse ergab auf die Formel $C_{14}H_{21}N.HCl.AuCl_3$ stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	30.83	30.95 pCt.
H	4.30	4.05 »

Das Quecksilberdoppelsalz erhielt ich in Form ausserordentlich zarter Nädelchen, die aus Alkohol umkrystallisirt, kleine Blättchen mit starkem Glanz vorstellen und den Schmelzpunkt 138° zeigten. Angezeigt ist beim Umkrystallisiren die Anwesenheit von Salzsäure. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{14}H_{21}N.HCl.HgCl_2$. Gefunden wurden 39.29 pCt. statt 39.17 pCt. Hg.

Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

Diese Base kann, wie schon erwähnt, mit Hülfe des Chlorhydrats getrennt und nach dem Zerlegen desselben mit Alkali durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden. Sie bildet sehr schöne, lange und glänzende Nadeln, die bei 167.5° glatt schmelzen, ohne Geruch und ohne Einwirkung auf Lackmus sind. Sie sind in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol löslich, leichter in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Der Base kommt folgende Formel zu:



	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	88.73	88.80	89.04 pCt.
H	6.23	6.25	6.00 »
N	5.31	—	4.95 »

Mit Chlorwasserstoff bildet die Base ein intensiv gelb gefärbtes Salz, das jedoch beim Trocknen farblos wird unter Dissociation der Säure. In kochendem Wasser geht es für einen Moment in Lösung, fällt aber sogleich wieder in Nadeln aus.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet gelbe Nädelchen, Schmelzpunkt 193°, ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich, leicht da-

gegen zumal in der Wärme in Alkohol. Beim Erhitzen fliesst es bei 140° zu einer zähen Masse zusammen. Das Resultat der Analyse entsprach der Formel: $C_{21}H_{17}N.HCl.HgCl_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	42.52	42.67 pCt.
H	3.21	3.04 »

Die Base bildet ferner ein Gold- und Platinsalz in kleinen Nadeln, die bei 270° noch nicht geschmolzen waren. Ersteres ist in Alkohol löslich. Eine Goldbestimmung lieferte statt 31.51 pCt. Gold 31.6 pCt. Eine Analyse des Platinsalzes stimmte auf die Formel: $(C_{21}H_{17}N.HCl)_2PtCl$.

	Gefunden	Berechnet
C	51.83	51.66 pCt.
H	4.00	3.79 »

Das Pikrat krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die sich bei 150—160° bräunen und zusammensintern und bei 220° schmelzen.

Einwirkung von Brom auf Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin, $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_5H_3N.CHBr.CHBr.C_6H_5$.

Ebenso wie Benzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin musste die Base Brom addiren. Die Operation wurde in ähnlicher Weise wie bei jenem bewerkstelligt. Beim Zusammenbringen der Componenten trat eine an der Handfläche wahrnehmbare Erwärmung ein und schieden sich erst allmählich feine Kryställchen ab, während der grösste Theil des gebromten Products in Schwefelkohlenstoff gelöst blieb. Nach Entfernung des letzteren und des überschüssigen Broms krystallisirt man am besten aus absolutem Alkohol um. Man erhält so äusserst zarte, filzartig mit einander verbundene Nädelchen von seltener Schönheit und Reinheit, deren Schmelzpunkt bei 183° liegt. Die Ausbeute ist eine quantitative.

Eine Analyse stimmte auf die Formel: $C_{21}H_{17}NBr_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	41.60	41.79 pCt.
H	3.01	2.81 »

Tetrahydro-Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin.

3 g Dibenzyliden-$\alpha\alpha'$-Lutidin wurden mit 30 g concentrirter rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang einer Temperatur von 160° ausgesetzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer geringen Menge einer ziemlich dunklen Flüssigkeit und einem festen Körper, einem Conglomerat von metallisch glänzenden Blättchen. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu bemerken. Nach Zerlegung des Körpers mit schwefliger Säure und

Zusatz von Alkali nahm ich die Base mit Aether auf und liess im Vacuum stehen. Nach einiger Zeit schieden sich warzenförmige Gebilde ab, die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln bildeten. Der Schmelzpunkt lag bei 153°. In Wasser ist die Base unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform. Eine blaue Fluorescenz der Lösung liess auf geringe Verunreinigung schliessen, doch lieferte die Analyse gute, auf die Formel $C_{21}H_{21}N$ stimmende Resultate.

	Gefunden		Berechnet
C	87.76	87.55	87.80 pCt.
H	7.34	7.50	7.31 »

Das Chlorhydrat bildet feine, kaum gelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt ist ungenau.

Das Platinsalz bildet gelbe Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind und bei 79—80° schmelzen. Eine mit dem lufttrockenen Salz ausgeführte Analyse stimmte auf ein 1 Molekül Wasser enthaltendes Salz: $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4, H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	50.14	50.32 pCt.
H	4.80	4.59 »

Das Pikrat bildet Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 149°.

Das Goldsalz erhielt ich nur in öliger Form.

344. F. Heiber: Ueber den Hydrofurfuryllutidindicarbonsäureester und einige seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

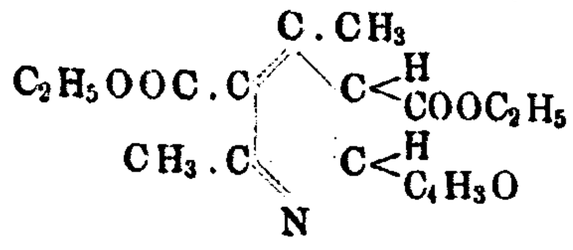
(Eingegangen am 13. Juli.)

Anschliessend an die Arbeiten von Hantzsch »Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak«[1]) wurden die folgenden Untersuchungen unternommen. — Bereits liegt eine Andeutung von Schiff und Puliti über den Gegenstand vom Jahre 1883 vor; da aber weitere Veröffentlichungen der genannten Forscher seitdem unterblieben sind, so habe ich die Versuche darüber auf Anregung von Hrn. Prof. Ladenburg wieder aufgenommen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 215, 8.

[2]) Diese Berichte XVI, 1607.

Hydrofurfuryllutidindicarbonsäurediäthylester, $C_{17}H_{21}NO_5$.



Die Verbindung ist bereits von Schiff und Puliti erhalten und analysirt worden. — Zur Darstellung wurden gemäss der Gleichung:

$$2(C_6H_{10}O_3) + C_4H_3O.CHO + NH_3 = 3H_2O + C_{17}H_{21}NO_5$$

2 Mol. Acetessigester, 1 Mol. Furfurol mit alkoholischem Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt, und zwar wurde dazu eine bei 0° gesättigte Lösung Ammoniak in absolutem Alkohol verwendet. Die Mischung wurde darauf wenige Minuten auf 40° unter öfterem vorsichtigen Umrühren erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des entstandenen Aethers aus.

Ausbeute. Aus 100 g Acetessigester und 68 g Furfurol wurden 190 g des Körpers erhalten, der nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 163.5—164.5° schmilzt.

Nitrat des Furfuryllutidindicarbonsäureäthers,

$C_{17}H_{19}NO_5 . NO_3H$.

Suspendirt man den Dihydroäther in ungefähr der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, so geht die Substanz unter schwacher Wärmeentwicklung nach und nach in Lösung. Die Behandlung wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe sich klar in Salzsäure löst. Man lässt darauf den Alkohol theilweise bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, saugt die sich ausscheidenden Krystalle von der Mutterlauge stark ab und krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol mehrfach um. — Die Analyse liess den Körper als das salpetersaure Salz des Furfuryllutidindicarbonsäureäthers erkennen:

I. 0.171 g Substanz lieferten 0.3324 Kohlensäure und 0.0882 Wasser.
II. 0.173 g Substanz lieferten 0.3374 Kohlensäure und 0.0854 Wasser.
III. 0.1399 g Substanz lieferten 9.5 ccm Stickstoff bei 24° und 753 Barom.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C_{17}	204	= 53.68	53.00	53.19	—	pCt.
H_{20}	20	= 5.26	5.73	5.49	—	»
N_2	28	= 7.37	—	—	7.58	»
O_5	128	= 33.70	—	—	—	»
	380	=100.01				

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 118.5—119°.

Je nach der Länge der Behandlung mit salpetriger Säure enthalten die Mutterlaugen neben einer geringen Menge des salpetersauren

Salzes noch eine grössere oder kleinere Menge der freien Base als Oel. Man kann daraus durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Salpetersäure, so lange noch eine Trübung entsteht, ein weniger reines Product ausscheiden.

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und wird auch von Aether ziemlich leicht aufgenommen.

Furfuryllutidindicarbonsäurediäthylester, $C_{17}H_{19}NO_5$.

Denselben gewinnt man aus dem salpetersauren Salz durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Man kann hierzu ein weniger reines Product benutzen. — Zur Analyse wurde ein Theil der freien Base in ätherischer Lösung nochmals mit kohlensaurem Natron behandelt und nach dem Verdunsten des Aethers ein unter der Luftpumpe fest werdendes Oel erhalten.

Die Substanz färbt sich am Licht gelb. Sie schmilzt bei 40—41°, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus letzterem jedoch ist dieselbe nicht zur Krystallisation zu bringen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.1842 g Substanz ergaben 0.4332 g Kohlensäure und 0.107 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{17}	204 = 64.35	64.14 pCt.
H_{19}	19 = 6.00	6.45 »
N_1	14 = 4.41	— »
O_5	80 = 25.23	— »
	317 = 99.99	

Das Platindoppelsalz der salzsauren Base, $PtCl_4(C_{17}H_{19}NO_5 . HCl)_2$, wird sehr leicht als krystallinischer Niederschlag aus einer nicht zu verdünnten Lösung der salzsauren Base durch Versetzen mit wässrigem Platinchlorid erhalten. Nachdem dasselbe einmal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet wurde, ergab es für Platin folgenden Werth:

Ber. für $C_{34}H_{40}N_2O_{10}Cl_6Pt$		Gefunden
Pt	18.64	18.62 pCt.

Veränderung in meiner Lebensstellung nöthigte mich, die Arbeit hier abzubrechen. Sie wird in dem hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

345. Hans Alexander: Einwirkung von Formaldehyd auf Orthodimethyltoluidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Juli.)

In der Hoffnung, dass sich Formaldehyd mit Orthodimethyltoluidin bei Gegenwart von Wasser in derselben Weise wie mit den homologen Pyridinen, also ohne Austritt von Wasser, condensiren würde, wurde die Base mit Formaldehyd und Wasser im Einschlussrohre erhitzt. Selbst bei langandauerndem Erhitzen auf hohe Temperaturen fand keine Einwirkung statt. Erst bei Anwesenheit von Chlorzink wurde unter Wasseraustritt eine Condensation erzielt.

Erhitzte man 9 g Base mit 2 g festem Formaldehyd und 6 g ½procentiger wässriger Chlorzinklösung 18 Stunden lang auf 170 bis 180°, so konnte aus dem Reactionsproduct nach dem Abblasen des unveränderten Dimethyltoluidins mittelst Wasserdampfes eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base isolirt werden. Dieselbe lieferte mit Platinchlorid ein ziemlich schwer lösliches Platindoppelsalz, das oberhalb 200° unter Zersetzung schmolz. Die Analysen des Salzes ergaben für die Formel $C_{19}H_{26}N_2 2HCl PtCl_4$ stimmende Zahlen:

	Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2 2HCl PtCl_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	33.02	33.0	—	—	pCt.
H	4.06	4.21	—	—	»
N	4.06	4.06	—	—	»
Pt	28.14	28.12	28.09	28.12	»

Durch Zersetzen des Platinsalzes liess sich eine Base gewinnen, welche bei 40 mm Druck bei 227—229° als farbloses Oel überging. Die Analyse ergab der Formel $C_{19}H_{26}N_2$ entsprechende Werthe:

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$	Gefunden	
C	80.85	80.68	pCt.
H	9.22	9.45	»
N	9.93	10.10	»

Das Oel besitzt einen theerartigen Geruch. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und den üblichen Lösungsmitteln. Es ist eine sehr schwache Base. Mit concentrirter Salzsäure liefert sie ein in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, das sich jedoch sehr leicht unter Salzsäureabgabe zersetzt.

Die Constitutionsformel der Substanz ist leicht aufzustellen, wenn man annimmt, dass 2 Moleküle Orthodimethyltoluidin auf 1 Molekül Formaldehyd unter Wasseraustritt einwirken, im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_4{<}^{N(CH_3)_2}_{CH_3} + HCHO = H_2O + C_6H_4{<}^{N(CH_3)_2\ (CH_3)_2N}_{CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2}{>}C_6H_4.$$

346. Hans Alexander: Reduction des Cumarons.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die Reduction des Cumarons, welche von Fittig und Ebert [1]) vergeblich angestrebt worden war, gelang unter Anwendung von Natrium und absolutem Alkohol. Bei der Reaction werden in der Hauptsache 2 Wasserstoffatome addirt, während nur zum kleinsten Theil unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen eine Sprengung des fünfgliedrigen Ringes unter Phenolbildung bewirkt wird.

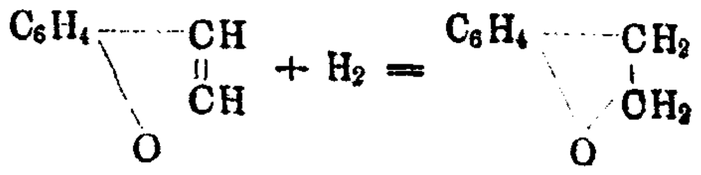
1. Das Hydrocumaron C_8H_8O.

Man lässt eine siedende Lösung von Cumaron in der fünffachen Menge absoluten Alkohols möglichst rasch zu Natrium, welches in einem am Rückflusskühler befindlichen langhalsigen Kolben enthalten ist, fliessen und beschleunigt die Reaction durch Nachgiessen von siedendem Alkohol, bis alles Natrium zu Aethylat gelöst ist. Wird hiernach die Flüssigkeit A zur Zerstörung des Natriumäthylates mit Wasser zersetzt, so tritt infolge von Oelausscheidung Trübung ein. Beim Abdestilliren des Alkohols geht mit ihm ein Oel über, welches aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz abgeschieden werden kann. Bei längerem Verweilen im Scheidetrichter sinkt das Oel, welches nur wenig schwerer als Wasser ist, allmählich zu Boden. Die Flüssigkeit A, aus der der Alkohol möglichst vollständig abdestillirt wurde, enthält noch geringe Mengen desselben Oeles, welches durch Wasserdampf abgeblasen und mit der ersten Portion vereinigt werden kann. Das Oel wird nun in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung erst wiederholt mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und der Aether schliesslich verdunstet. Um das Oel von Cumaron zu befreien, wird es in wenig Wasser suspendirt, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf abgeblasen. Diese Behandlung wird so lange wiederholt, bis eine Probe des mit Wasserdampf übergehenden Oels mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr verharzt. Cumaron verharzt mit concentrirter Schwefelsäure. Das nicht verharzte Oel wird dann in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet, von Aether befreit und das Oel fractionirt. Es siedet bei 188—189°. Die bei der Elementaranalyse ermittelten Zahlen passten für einen Körper C_8H_8O.

	Ber. für C_8H_8O	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	80.0	79.9	80.0	80.1	—	pCt.
H	6.7	6.9	7.2	7.0	6.85	»

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 168; 226, 354.

Das Cumaron hat also bei der Reduction zwei Wasserstoffatome aufgenommen und ist unter Lösung der doppelten Bindung entsprechend der Gleichung:



in Hydrocumaron übergeführt worden. Das Hydrocumaron ist ein farbloses Oel von angenehmem, sich vom Cumaron unterscheidendem Geruch. Sein specifisches Gewicht ist bei 23° gegen Wasser derselben Temperatur 1.06488. Es ist löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser. Mit Alkoholdämpfen verflüchtigt es sich, noch leichter mit Wasserdämpfen. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt es nicht. In Alkalien ist es vollkommen unlöslich; mit concentrirter Schwefelsäure verharzt es nicht. Mit etwas Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure versetzt giebt es eine violette Färbung, welche das Cumaron nicht zeigt.

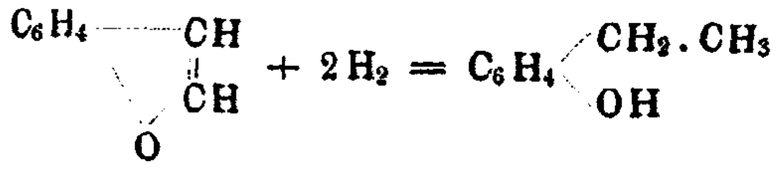
2. Aethylphenol.

Wird die Flüssigkeit A nach dem Abdestilliren des Alkohols und dem Abblasen des Hydrocumarons mit Schwefelsäure angesäuert, so trübt sie sich und es tritt starker Kreosotgeruch auf. Das auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Oel wird am besten mit Wasserdampf abgeblasen, wiederholt mit Natronlauge gewaschen, mit Aether ausgezogen, wieder angesäuert und von neuem mit Wasserdampf überdestillirt. Schliesslich wird es in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung sorgfältigst getrocknet und dann fractionirt. Bei 202—203° (uncorrig.) geht eine farblose Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung durch die Analyse sehr annähernd als $C_8H_{10}O$ ermittelt wurde.

	Ber. für $C_8H_{10}O$	Gefunden
C	78.7	78.3 pCt.
H	8.2	8.9 »

Das Oel riecht stark kreosotartig. An der Luft färbt es sich gelblich. Es ist in Alkohol, Aether und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, von Wasser wird es in nicht unbeträchtlicher Menge aufgenommen. Es ist ausserordentlich hygroskopisch und hält hartnäckig Wasser zurück, wodurch sein Siedepunkt erniedrigt wird. Dies ist wohl auch der Grund für die mangelhaften Analysenresultate. In Alkalien ist es leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt es eine grüngraue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaction erkannt wurde. Der Siedepunkt des Körpers liegt sehr nahe einem bereits

bekannten *o*-Aethylphenol, welches bei 206—207° (uncorrig.) sieden soll[1]). Nach seinem ganzen Verhalten ist dieses Oel demnach als ein *o*-Aethylphenol aufzufassen, welches bei der Reduction des Cumarons im Sinne folgender Gleichung sich bildet:



347. Martin Freund und Walter Josephy: Ueber die Alkaloïde, welche in der Wurzel von Corydalis cava (Schwgg.) enthalten sind.

[Vorläufige Mittheilung aus der chem. Abthlg. des pharmakol. Inst. zu Berlin.]

(Vorgetragen von Herrn Freund.)

Die knolligen Rhizome der Corydalis cava, welche früher in der Thierheilkunde Verwendung fanden, sind zum ersten Male von Wackenroder[2]) im Jahre 1826 untersucht worden. Derselbe constatirte in der Droge das Vorhandensein eines Alkaloïdes, welchem er den Namen »Corydalin« ertheilte. Später haben sich Peschier Winkler, Döbereiner, Ruickholdt, Müller, Leube[3]) und Wicke[4]) mit dem Studium jener Droge befasst.

Die Angaben, welche von diesen Forschern über das darin enthaltene Alkaloïd gemacht werden, weichen ausserordentlich von einander ab. Nach Wicke's Untersuchung ist es eine gut krystallisirende, tertiäre Base, welche bei 130° schmilzt und die Formel $C_{18}H_{19}NO_4$ besitzt.

In letzter Zeit ist die Droge von Adermann[5]) untersucht worden. Derselbe giebt an, dass vier Alkaloïde in derselben enthalten seien, von denen er zwei näher untersucht hat. Die eine Base soll mit dem Hydroberberin entweder identisch oder nahe verwandt sein; sie besitzt die Formel $C_{20}H_{23}NO_4$ und den Schmelzpunkt 138°. Das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 102, 166. Diese Berichte XVII, 670.

[2]) Handbuch der organ. Chemie von Gmelin-Kraut, Bd. IV, 2, pag. 1993.

[3]) Ebendaselbst.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 137, 274.

[5]) Beiträge zur Kenntniss der in der Corydalis cava enthaltenen Alkaloïde. Inaug.-Diss., Dorpat, 1890.

andre Alkaloïd, welches Adermann als Corydalin anspricht, schmilzt bei 160° und besitzt nach seinen Angaben die Zusammensetzung $C_{22}H_{23}NO_4$.

Wir haben nicht die Droge direct verarbeitet, sondern vorläufig ein Präparat benützt, welches in der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt hergestellt worden war. Für die Mittheilung über das Verfahren, mit Hülfe dessen die Verarbeitung der Droge erfolgte, sind wir Herrn Dr. Ehrenberg in Erfurt zu besonderem Danke verpflichtet.

Die zerkleinerten Wurzelknollen wurden mit Spiritus erschöpft, der Alkohol abdestillirt und die zurückbleibende wässrige Lösung, welche schwach sauer reagirte, vom Harz abfiltrirt. Das Filtrat wurde alsdann mit Ammoniak versetzt und die abgeschiedenen Basen mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der grösste Theil des Aethers abdestillirt war, krystallisirte bei einigem Stehen eine Fraction vom ungefähren Schmelzpunkt 160°, welche beseitigt wurde. Die concentrirten, ätherischen Mutterlaugen ergaben nach Zusatz von Alkohol eine ziemlich bedeutende Menge von Krystallen, welche durch Lösen in Spiritus gereinigt wurden.

Das so gewonnene Präparat, welches bei 126—130° schmolz, wurde uns von der Fabrik als Corydalin geliefert.

Wir haben bei der Untersuchung gefunden, dass jenes Product keine einheitliche Verbindung ist, sondern aus einem Gemisch von wenigstens drei Basen besteht.

Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$.

Zunächst haben wir aus dem Trommsdorff'schen Präparat eine bei 133—134° schmelzende Base isolirt, deren Analyse Zahlen ergab, welche mit keiner der bisher für das Corydalin aufgestellten Formeln in Einklang zu bringen waren.

Wir waren schon einige Zeit mit dem Studium dieses Alkaloïds beschäftigt, als eine Abhandlung von Dobbie und Lauder[1]) erschien, in welcher dieselbe Verbindung beschrieben wurde. Die beiden Forscher haben ein aus der Schuchardt'schen Fabrik bezogenes Corydalin untersucht. Dasselbe schmolz nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 134.5°, besitzt nach ihren Analysen die Zusammensetzung $C_{22}H_{28}NO_4$ und ist identisch mit dem hydraberberinartigen (?). Körper (Schmp. 138°), welchen Adermann isolirt hat.

Das Alkaloïd ist von der Substanz, welche Wicke in Händen hatte, nicht nur in der Zusammensetzung, sondern deutlich auch dadurch unterschieden, dass es in überschüssigem, freiem Alkali unlöslich ist, während Wicke's Corydalin sich darin auflösen soll. Da aber Dobbie und Lauder der Base vom Schmelzpunkt 134.5° den

[1]) Journ. Chem. Soc. 1892, 244; Chem. Ztg., XVI, 869.

Namen Corydalin belassen haben, so möchten wir denselben nicht umändern.

Die Angaben der beiden Chemiker über die Eigenschaften der Base und ihrer Salze können wir bestätigen. Was die Zusammensetzung des Alkaloïdes betrifft, so möchten wir die von jenen aufgestellte Formel

$$C_{22}\,H_{28}\,NO_4,$$

welche sich mit dem Gesetz der paaren Atomzahlen nicht in Uebereinstimmung befindet [1]), umändern in

$$C_{22}\,H_{27}\,NO_4.$$

Von den zahlreichen Analysen, welche wir von der freien Base, dem prachtvoll krystallisirenden Chlorhydrat und Jodhydrat ausgeführt haben, sei vorläufig nur die folgende mitgetheilt:

0.2339 g dieser Substanz gaben 0.6157 g Kohlensäure und 0.1576 g Wasser.

Ber. f. $C_{22}\,H_{27}\,NO_4$		Gefunden
C	71.54	71.79 pCt.
H	7.32	7.49 »

Bulbocapnin, $C_{34}\,H_{36}\,N_2O_7$.

Ausser der bei 134° schmelzenden Verbindung enthält das Trommsdorff'sche Präparat eine durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Base, welche bei 198/199° glatt schmilzt. Dieselbe ist zum Unterschied von der vorigen in überschüssigem Alkali löslich, wodurch sich die Trennung beider leicht bewerkstelligen lässt.

Reichwald [2]), welcher vor einigen Jahren im Dragendorf'schen Laboratorium die Wurzel von Corydalis cava verarbeitet hat, um das darin enthaltene Alkaloïd mit dem Fumarin (aus Fumaria officinalis) zu vergleichen, giebt an, dass das von ihm gewonnene Corydalin, für welches er die Formel

$$C_{20}\,H_{19}\,NO_2$$

aufstellte, gegen 190° zusammensintere und bei 197° schmelze.

Wir sind überzeugt, dass Reichwald das zweite von uns isolirte Alkaloïd, aber in noch nicht reinem Zustande, in Händen hatte. Da der Name Corydalin für die bei 134° schmelzende Verbindung beansprucht worden ist, möchten wir für die bei 198/199° schmelzende Base die Bezeichnung »Bulbocapnin« vorschlagen, welche von Bulbocapnus cavus (Bernh.), einem Synonym für Corydalis cava, hergeleitet ist.

[1]) Neuerdings gebrauchen D. und L. die Formel $C_{22}\,H_{29}\,NO_4$, siehe Chem.-Ztg. XVI, 869.

[2]) Pharm. Ztg. 406, 1889.

Die zahlreichen Analysen, von denen wir vorläufig nur die folgenden beiden publiciren möchten, führten uns zur Aufstellung der Formel

$$C_{34}H_{36}N_2O_7.$$

0.2096 g Substanz gaben 0.5362 g Kohlenstoff 0.1166 g Wasserstoff.
0.2017 g Substanz gaben 8.6 ccm Stickstoff bei 14° und 758.5 mm Druck.

	Ber. für $C_{34}H_{36}N_2O_7$	Gefunden I	Gefunden II
C	69.86	69.75	—
H	6.16	6.15	—
N	4.78	—	5.0

Obgleich das aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Bulbocapnin bei 120° kein Wasser abgiebt, so leiten sich doch das Jodmethylat (Schmp. 250°) und die zahlreichen, gut krystallisirenden Salze von einer um zwei Moleküle Wasser ärmeren Base her. Analysirt wurden bisher das Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Brom- und Jodhydrat, das Sulfat und Nitrat. Das Bulbocapnin vereinigt sich mit 2 Aequivalenten der Säuren und ist bitertiär.

Corycavin, $C_{23}H_{23}NO_5$.

Neben Corydalin und Bulbocapnin, welche die Hauptbestandtheile des Trommsdorff'schen Präparates vom Schmp. 126/130° [1]) bilden, findet sich in diesem in sehr kleiner Menge eine dritte Base. Etwas mehr ist in der bei 156—160° schmelzenden Fraction vorhanden, welche bei Verarbeitung der Droge aus der ätherischen Lösung sich zuerst absondert. Dieselbe besteht zum gröfsten Teil aus Bulbocapnin, während sich Corydalin und das dritte Alkaloïd in untergeordneter Menge darin vorfinden.

Wir möchten für dasselbe den Namen »Corycavin« vorschlagen, welcher aus Corydalis cava durch Zusammenziehung gebildet worden ist.

Das Corycavin ist wie das Corydalin in Alkali unlöslich; da es von absolutem Alkohol schwerer wie das letztere aufgenommen wird, so wurden beide bisher durch Krystallisation aus diesem Lösungsmittel getrennt. Das Corycavin krystallisirt in prachtvollen rhombischen Tafeln vom Schmp. 214/215°. Die Analysen der freien Base führten zur Formel $C_{23}H_{23}NO_5$.

0.1766 g Subst. gaben 0.4558 g CO_2 0.0955 g H_2O.
0.2300 g Subst. gaben 7.7 Cc N bei 21° und 760 mm B.

---

[1]) Wir schätzen die Menge des ersten auf 60—70, die des letzten auf 20—30 Procent.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}NO_5$	Gefunden I.	II.	
C	70.23	70.38	—	pCt.
H	5.85	6.0	—	»
N	3.56	—	3.75	»

Von den Salzen wurde bisher das Chlorhydrat, $C_{23}H_{23}NO_5 . HCl + H_2O$, Jodhydrat, $C_{23}H_{23}NO_5 . HJ + H_2O$, und Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{23}NO_5 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, analysirt.

In allen diesen Salzen ist das Wasser so fest gebunden, dass es beim Trocknen bei 120—130° nicht entweicht.

Das Jodmethylat schmilzt bei 218°.

Wir haben ferner zwei Präparate untersucht, welche als »Corydalin« aus den Fabriken von E. Merck, Darmstadt resp. Th. Schuchardt, Görlitz bezogen waren. Das erste bestand aus Corydalin (134°) und Bulbocapnin (199°), während Corycavin bei der kleinen, in Arbeit genommenen Menge nicht nachgewiesen werden konnte. Das Schuchardt'sche Präparat enthält hauptsächlich Corydalin (134°); ausser diesem isolirten wie eine kleine Menge einer in Alkali löslichen Base, die bei 205—207° schmolz und weder mit Bulbocapnin noch mit Corycavin identisch ist.

Endlich scheint in den Mutterlaugen, aus denen das Corydalin krystallisirt ist, noch eine niedriger schmelzende Base vorhanden zu sein, deren Isolirung wir bisher nicht vorgenommen haben.

Die Substanz, welche Wicke in Händen hatte, war jedenfalls keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von zwei oder mehreren dieser Basen.

Dasselbe dürfte von der bei 160° schmelzenden Verbindung gelten, welche Adermann[1]) als Corydalin bezeichnet.

Die gewonnenen Verbindungen sollen mit Ausnahme des Corydalins (134°), dessen nähere Untersuchung Dobbie und Lauder in Angriff genommen haben, weiter studirt werden.

[1]) vergl. auch: Birsmann, Studien über die Alkaloïde der Corydalis nobilis (Pers.). Inaug.-Diss., Dorpat, 1892.

348. O. Hinsberg: Ueber Methylhydrooxytoluchinoxalin und die Constitution der aus α-Oxysäuren und Orthodiaminen entstehenden Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor einiger Zeit theilten Autenrieth und Hinsberg[1]) der Gesellschaft in einer kleinen Abhandlung ihre Beobachtungen über die Einwirkung von Mandelsäure auf Orthotoluylendiamin mit. Die Verfasser kamen zu dem Schlusse, dass durch Vereinigung der beiden Substanzen unter Wasseraustritt kein Chinoxalinderivat entsteht. Bald darauf (diese Berichte XXV, 952) ist Herr Georgescu zu einer ganz anderen Anschauung gelangt; er nimmt an, dass die bei der Condensation von aromatischen Orthodiaminen mit Mandelsäure und anderen α-Oxysäuren entstehenden Substanzen Derivate des Tetrahydroketochinoxalins sind. Einen Beweis für die Constitution derselben als Chinoxalinderivate bringt Herr Georgescu jedoch nicht, ebensowenig wie Autenrieth und Hinsberg in der oben citirten Abhandlung einen Beweis für ihre gegentheilige Behauptung geführt haben.

Ich habe mich bemüht, diesen noch ausstehenden Beweis, wie folgt, zu erbringen.

Bei der Einwirkung von Milchsäure auf *o*-Toluylendiamin bei 130° entsteht eine Substanz $C_{10}H_{12}N_2O$, welcher Herr Georgescu die Formel $C_7H_6\begin{cases}NH.CH.CH_3\\ \vdots\\ NH.CO\end{cases}$ giebt. Eine Verbindung von dieser Constitution wird nun auch erhalten, wenn man die Nitroverbindung $C_7H_6\begin{cases}NO_2\\ NH.CH(CH_3)COOH\end{cases}$ mit Zinn und Salzsäure reducirt.

$$C_7H_6\begin{cases}NH.CH(CH_3)COOH\\ NO_2\end{cases} + H_6 = C_7H_6\begin{cases}NH.CH.CH_3\\ \vdots\\ NH.CO\end{cases} + 3H_2O$$

oder wenn man α-Brompropionsäureester auf *o*-Toluylendiamin einwirken lässt.

$$3C_7H_6(NH_2)_2 + 2CH_3.CHBr.COOC_2H_5 = 2C_7H_6\begin{cases}NH.CH.CH_3\\ \vdots\\ NH.CO\end{cases} + C_7H_6(NH_3Br)_2 + 2C_2H_6O$$

Ich habe die beiden zuletzt angeführten Reactionen genauer studirt und nachgewiesen, dass das Reactionsproduct sicher ein ächtes Chin-

---

[1]) Diese Berichte XXV, 604. Auf dem Correcturbogen unserer Abhandlung hatten wir unsere ursprüngliche Bemerkung, dass die aus Mandelsäure und Toluylendiamin darstellbare Verbindung nicht krystallisirt, durch die Angabe, jene Verbindung sei krystallisirt erhalten worden, ersetzt. Die Aenderung ist aus Versehen nicht zum Abdruck gelangt. Hinsberg.

oxalinderivat von der angegebenen Constitution ist, denn es geht schon durch schwache Oxydationsmittel unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das Methyloxytoluchinoxalin mit tertiärem Ring über:

$$C_7H_6\begin{cases}NH\,.\,CH\,.\,CH_3\\NH\,.\,CO\end{cases} = C_7H_6\begin{cases}N=C\,.\,CH_3\\N=COH\end{cases} + H_2.$$

Da nun die von Hrn. Georgescu aus Milchsäure und Toluylendiamin erhaltene Substanz völlig andere Eigenschaften besitzt, hat sie sicher *nicht* die von ihrem Darsteller angegebene Constitution. Sie ist, da ihre Bildungsweise eine andere Formulirung des Sechsringes unmöglich macht, überhaupt nicht als Chinoxalinderivat zu betrachten, sondern gehört sehr wahrscheinlich zu der Klasse der Hübner'schen Anhydrobasen. Dasselbe gilt für die übrigen aus α-Oxysäuren und *ar.*-Orthodiaminen darstellbaren Verbindungen; auch sie sind als Derivate der Anhydrobase $C_6H_4<\overset{N}{NH}>CH$ zu betrachten.

m-Methyl-α-Oxy-β-methylhydrochinoxalin aus *o*-Nitrotolualanin.

Zur Herstellung des Ausgangsmaterials, des Nitrotolualanins bringt man 2 Mol. Nitrotoluidin (Schmp. 114°) mit einem Mol. Brompropionsäure in einem trocknen Kölbchen zusammen und erhitzt im Oelbade einige Stunden lang vorsichtig auf 115—120°. Das Reactionsproduct, welches nach Verlauf dieser Zeit theilweise krystallinisch erstarrt ist, wird mit verdünnter Natronlauge erwärmt; die erhaltene gelbrothe Lösung wird zunächst durch Filtration, dann durch Ausschütteln mit Aether von unverändertem Nitrotoluidin getrennt.

Versetzt man die alkalische Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure, so fällt das nitrirte Tolualanin als gelbrothes bald erstarrendes Oel aus. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen; sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und ertheilt den Lösungen eine intensiv rothgelbe Farbe. Schmp. 148°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$
N	12.4	12.5 pCt.

Die Reduction des Nitrokörpers vollzieht sich sehr glatt, wenn man Zinn und mässig concentrirte Salzsäure auf ihn einwirken lässt.

Nach dem Einengen der nahezu farblosen Reductionsflüssigkeit krystallisirt ein grosser Theil des Reductionsproductes in Form des Zinndoppelsalzes in farblosen oder schwach gelblichen Nädelchen aus. Dieselben werden abfiltrirt, in wenig heissem Wasser unter Zusatz von Weinsäure gelöst und dann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Das ausfallende Hydrooxymethyltoluchinoxalin ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein.

Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in schneeweissen Blättchen vom Schmp. 157°; sie ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim längeren Liegen an der Luft verändert sie sich leicht etwas, der Schmp. wird dann um einige Grade heruntergedrückt. Bei der Verbrennung mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat wurden für die Formel $C_{10}H_{12}N_2O$ stimmende Zahlen erhalten, dagegen fiel der Kohlenstoffgehalt bei der Verbrennung mit reinem Bleichromat stets 0.6—0.7 pCt. zu hoch aus.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C	68.18	68.8	68.8	68.22 pCt.
H	6.81	7.17	7.4	7.02 »

Das hydrirte Oxymethyltoluchinoxalin löst sich in verdünnten Mineralsäuren farblos auf; von Kali- oder Natronlauge wird es zwar in der Wärme auch reichlich gelöst, beim Abkühlen der Lösung krystallisirt aber ein Theil der Verbindung unverändert aus und kann durch Aether aufgenommen werden. Die sauren Eigenschaften des Körpers sind demnach schwächer wie diejenigen des homologen Hydrooxytoluchinoxalins, $C_7H_6\begin{cases}NH.CO\\ \cdot\\ NH.CH_2\end{cases}$, welches ein gut charakterisirtes Natronsalz giebt; es ist dies dem Eintritt der positiven Methylgruppe in das Molecül der Verbindung zuzuschreiben.

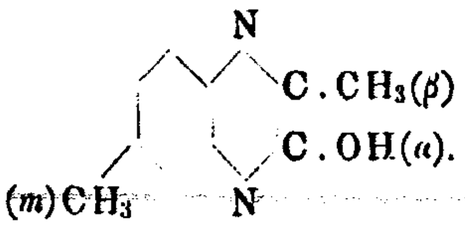
In Bezug auf ihre Oxydationsfähigkeit steht die Substanz in der Mitte zwischen den Verbindungen

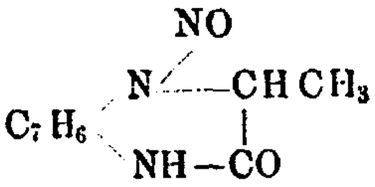
$$C_7H_6\begin{cases}NH.CH_2\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases} \quad \text{und} \quad C_7H_6\begin{cases}NH.C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases}.$$

Erstere wird schon durch den Sauerstoff der Luft verändert und in das tertiäre Chinoxalinderivat übergeführt; letztere ist nur noch gegen stärkere Oxydationsmittel z. B. Silbernitrat empfindlich und geht mit diesen nicht mehr in ein gut charakterisirtes um 2 Wasser-

[1]) Die Analysen I und II wurde mit Bleichromat; III mit dem Gemisch von Bleichromat und Kupferoxyd ausgeführt. Dasselbe gilt für die weiter unten angeführten Analysen des Methylhydrooxytoluchinoxalins.

stoffatome ärmeres Oxydationsproduct über[1]). Der in Rede stehende Körper ist nun gegen den Sauerstoff der Luft z. B. beim Durchleiten von Luft durch eine alkalische oder saure Lösung nahezu beständig[2]); durch Jod und Sodalösung oder durch Silbernitrat und Ammoniak wird er aber glatt in das um 2 Wasserstoffatome ärmere Methyloxytoluchinoxalin vom Schmelzpunkt 237° übergeführt, welches schon früher als secundäres Product der Einwirkung von Brompropionsäureester auf *o*-Toluylendiamin dargestellt wurde. Der Körper hat gemäss seiner Entstehung aus dem Nitrotolualanin die Constitution:



Charakteristisch für die hydrirte Verbindung ist ihr Verhalten gegen Natriumnitrit in verdünnter saurer Lösung[3]), es entsteht ein voluminöser Niederschlag feiner weisser Nädelchen, welche aus dem Nitrosamin der Hydroverbindung:  bestehen.

Dasselbe löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird es zersetzt, ebenso beim raschen Erhitzen auf ungefähr 220°. Mit Phenol und Schwefelsäure tritt die Liebermann'sche Reaction ein. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_2$
N	20.0	20.4 pCt.

Hydromethyloxytoluchinoxalin aus Toluylendiamin und α-Brompropionsäureäther.

Die Reaction ist schon bei einer früheren Gelegenheit studirt worden[4]), ohne dass es jedoch gelang, das erste Product derselben

[1]) Ann. Chem. Pharm. 248, 71.

[2]) Bei Gegenwart anderer leicht oxydirbarer Stoffe z. B. Toluylendiamin wird die Substanz allerdings auch durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. (Ann. Chem. Pharm. 248, 78).

[3]) Auch Hydrooxytoluchinoxalin giebt mit Salzsäure und Natriumnitrit ein charakteristisches Nitrosamin. Die frühere Angabe (Ann. Chem. Pharm, 248, 75), dass salpetrige Säure lediglich oxydirend wirkt ist dahin zu berichtigen.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 248, 71.

in reinem Zustande darzustellen. Dies wird nun wenigstens annähernd erreicht, wenn man mit ganz reinen Materialien arbeitet, d. h. wenn man 3 Mol.-Gew. völlig reines Toluylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Brompropionsäureäthyläther eine halbe Stunde lang im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade erwärmt. Man löst die entstandene Schmelze in Wasser und schüttelt mit Aether aus, welcher den grösseren Theil des hydrirten Oxytoluchinoxalins, sowie etwas Harz aufnimmt. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird mit Wasser ausgekocht; schliesslich werden die aus der wässrigen Lösung ausfallenden Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I	II	III	
C	68.18	68.7	68.9	68.2	pCt.
H	6.81	7.15	7.3	6.9	»
N	15.91	15.4	15.7	—	»

Ihre Eigenschaften sind im Allgemeinen diejenigen des eben beschriebenen *m*-Methyl-*α*-oxykörpers, nur ist die Löslichkeit in Wasser und Alkohol etwas grösser wie bei jener Verbindung und ferner liegt der Schmelzpunkt etwas niedriger; er wurde statt bei 157° bei 148 bis 151° gefunden. Bei der Oxydation entsteht, wie ich früher gezeigt habe, das um 2 Wasserstoffatome ärmere tertiäre Chinoxalinderivat[1]), dessen Schmelzpunkt nach öfterem Umkrystallisiren bei 238° liegt; dies ist, wie wir eben gesehen haben, der Schmelzpunkt des *m*-Methyl-*α*-oxy-*β*-methylchinoxalins.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass bei der Einwirkung von Brompropionsäureester auf Toluylendiamin wesentlich *m*-Methyl-*α*-oxy-*β*-methylhydrochinoxalin entsteht[2]), vermischt mit einer Substanz, welche die Eigenschaften etwas modificirt. Dass diese Substanz das *p*-Methyl-*α*-oxy-*β*-methylhydrochinoxalin ist, scheint wahrscheinlich, denn beide Isomere können bei der Einwirkung des Säureesters auf Orthodiamin gleichzeitig entstehen; ich habe dieses zweite Isomere jedoch bis jetzt nicht in reinem Zustande fasssen können.

Zum Schlusse gebe ich eine Zusammenstellung der Eigenschaften des hydrirten Oxychinoxalins und des Georgescu'schen Körpers, aus welcher die völlige Verschiedenheit beider Verbindungen evident hervorgeht:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 248, 78.

[2]) Auch bei der Einwirkung von Chloressigester auf Toluylendiamin entsteht wesentlich die *m*-Methyl-*α*-oxyverbindung.

	m-Methyl-α-oxy-β-methylhydrochinoxalin	Anhydrobase aus Mandelsäure und Toluylendiamin
Löslich in Aether	leicht	schwer
$HCl + NaNO_2$	Nitrosamin	kein Nitrosamin
$AgNO_3$	Oxydation	unverändert
Schmelzpunkt	157°	176 — 77°

Freiburg i/Br. Universitätslaboratorium von Prof. Baumann.

349. L. Rügheimer: Ueber die Producte der Condensation zwischen Aldehyden und Benzoylpiperidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

In einer vor etwa Jahresfrist erschienenen vorläufigen Notiz[1]) theilte ich mit, dass es mir gelungen sei, Benzoylpiperidin mit Aldehyden unter Wasserabspaltung zu condensiren, und beschrieb einen Körper, den ich aus Benzoylpiperidin und Benzaldehyd darstellen konnte. Es erschien mir wünschenswerth, zunächst die Constitution dieses leicht zugänglichen Körpers aufzuklären, um die Resultate für eine rationelle Gestaltung der Methode verwerthen zu können, ehe ich dazu überging, die Reaction auf ihre Ausdehnbarkeit weiter zu prüfen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche, über welche im Nachstehenden berichtet werden soll, haben zu gänzlich unerwarteten, interessanten Resultaten geführt. Ehe ich mich denselben jedoch zuwende, sei einiges Nähere über die Darstellung jenes Körpers gegeben.

6 Theile Benzaldehyd werden mit 5 Theilen Benzoylpiperidin in geschlossenen Röhren erhitzt. Bereits über 200° wirken die Körper auf einander ein, jedoch thut man gut, die Temperatur höher zu wählen. Nach 6stündigem Erhitzen auf 240—250° ist der Röhreninhalt, in ein dickes, fluorescirendes Oel verwandelt, in welchem sich Wassertropfen befinden. Die Röhren öffnen sich ohne oder doch mit sehr geringem Druck. Der Inhalt wird in Aether aufgenommen und die Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Diese entzieht derselben Benzoësäure, die sich bei der Reaction in Folge der Abspaltung der

[1]) Diese Berichte XXIV, 2186.

Benzoylgruppe aus demjenigen Theil des Benzoylpiperidins gebildet hat, welcher an dem Processe theilnimmt. Ich werde auf diesen Punkt unten zurückkommen.

Die von Benzoësäure befreite ätherische Lösung wird jetzt mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 g und 3 Vol. Wasser) durchgeschüttelt. Die entstandene Base geht in die wässrige Schicht in Form des salzsauren Salzes, das als schweres Oel zu Boden sinkt. Trennt man von der grünfluorescirenden ätherischen Lösung und lässt stehen, so erstarrt das salzsaure Salz nach und nach zu grossen Krystallblättern. Die Krystalle werden auf Thontellern bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und zur vollständigen Reinigung mehrmals aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Für die Zwecke der Weiterverarbeitung des Körpers kann man sich indessen meist diese lästige Operation — das salzsaure Salz schmilzt unter dem kochenden Benzol und geht nur äusserst schwer in Lösung — sparen; es genügt, das Salz mit einer nicht zu kleinen Menge Benzol auszukochen und wieder krystallisiren zu lassen. Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich aus 40 g Benzoylpiperidin ca. 45 g in solcher Weise gereinigtes salzsaures Salz.

Wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes und der freien Base in Wasser gelingt eine vollständige Zerlegung des Salzes durch wässrige Natronlauge nur schwierig. Man löst zu dem Behufe am besten das Salz in Chloroform, in dem es spielend leicht löslich ist, und schüttelt mit Natronlauge durch. Die Chloroformlösung hinterlässt die Base nach dem Verdunsten in krystallisirtem Zustand.

Dibenzylpyridin, $C_5 H_3 N (CH_2 C_6 H_5)_2$.

Die Base wird durch Krystallisation aus Alkohol, event. unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Sie krystallisirt daraus in grossen, dünnen Tafeln und Säulen; aus verdünnterem Alkohol fällt sie in dünnen Blättchen. Sie ist in Alkohol leicht löslich, ebenso in Aether und in Chloroform, und schmilzt bei 89°.

Es wurde früher[1]) angenommen, dass sie die Formel $C_{19} H_{19} N$ besitzt, und die Vermuthung ausgesprochen, dass sie als Dibenzenylpiperidin, $C_6 H_5 CH : C_5 H_6 N H : CH C_6 H_5$, anzusprechen sei. Die weitere Untersuchung des Körpers hat jedoch zu dem unerwarteten Resultat geführt, dass ihr die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_{19} H_{17} N$ zukommt und dass sie als Dibenzylpyridin, $C_6 H_5 CH_2 . C_5 H_3 N . CH_2 C_6 H_5$, aufzufassen ist.

Körper von der Formel $C_{19} H_{19} N$ und $C_{19} H_{17} N$ unterscheiden sich in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig von einander; die Formel $C_{19} H_{19} N$ erfordert 87.36 pCt. Kohlenstoff, 7.28 pCt.

[1]) Diese Berichte XXIV, 2186.

Wasserstoff, 5.36 pCt. Stickstoff, die Formel $C_{19}H_{17}N$ 88.03 pCt. Kohlenstoff, 6.56 pCt. Wasserstoff und 5.41 pCt. Stickstoff, und bei den Salzen tritt der Unterschied noch mehr zurück. Die erste Analyse der Base (s. unten Analyse IV) hatte einen zwischen beiden Werthen liegenden Kohlenstoffgehalt und einen Wasserstoffgehalt ergeben, der für die wasserstoffreichere Formel sprach, und da zudem das Entstehen eines Körpers dieser Zusammensetzung erwartet werden musste, so wurde die Formel $C_{19}H_{19}N$ für richtig gehalten, trotz der auffallenden Thatsache, dass bei allen Analysen der Salze, sowohl den in der erwähnten vorläufigen Notiz veröffentlichten, als auch den noch nachträglich ausgeführten, der Kohlenstoffgehalt im Hinblick auf diese Formel verhältnissmässig hoch, der Wasserstoffgehalt verhältnissmässig niedrig gefunden wurde.

Das Studium des Verhaltens der Base musste mich jedoch überzeugen, dass ich ein Dibenzylpyridin in Händen hatte, und veranlasste mich, die frühere Analyse der Base durch neue zu controlliren. Denn wenn auch Körper von der Formel $C_{19}H_{19}N$ und $C_{19}H_{17}N$ in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig differiren, so ist die Differenz doch immerhin grofs genug, um in der Analyse sehr sorgfältig gereinigten und getrockneten Materials Anhaltspunkte für die Entscheidung zu gewinnen. Diese neuen Analysen sprechen nun zweifellos für die Formel $C_{19}H_{17}N$.

	Gefunden				Ber. f. $C_{19}H_{17}N$	Ber. f. $C_{19}H_{19}N$
	I	II	III	IV[1])		
C	88.23	88.32	88.14	87.68	88.03	87.36 pCt.
H	6.80	6.94	6.90	7.32	6.56	7.28 »
N	—	—	—	5.30	5,41	5.36 »

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzolylpiperidin findet demnach im Sinne der Gleichung statt:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2\,C_6H_5COH} + \underset{\text{Benzoylpiperidin}}{C_5H_{10}NCOC_6H_5} = \underset{\text{Dibenzylpyridin}}{C_{19}H_{17}N} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + 2H + H_2O.$$

Ueber den Verbleib der beiden Wasserstoffatome kann ich zur Zeit noch keine Auskunft geben.

Bevor ich den Verlauf der Reaction richtig erkannt hatte, behandelte ich das erste Product der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoylpiperidin mit alkoholischem Kali, um die Benzoylgruppe abzuspalten. Diese Operation erwies sich als unnöthig, denn wenn bei jener Einwirkung Dibenzylpyridin entsteht, musste die Benzoylgruppe desjenigen Antheils Benzoylpiperidin, der an dem Processe theilnimmt, während desselben bereits abgespalten werden. Das ist in der That der Fall.

[1]) Bereits in diesen Berichten XXIV, 2186 veröffentlicht.

Da das Aldehydmolekül für den Aufbau der Base nur Benzenylgruppen, $C_6H_5CH=$, und nicht Benzylgruppen, $C_6H_5CH_2-$, liefern kann, so muss bei dem Processe der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoylpiperidin ausser dem bereits erwähnten Austritt von zwei Wasserstoffatomen auch noch eine Verschiebung zweier Wasserstoffatome stattfinden.

Dass die Base in der That als Dibenzylpyridin zu betrachten ist, geht aus ihrem Verhalten unzweideutig hervor. Der Stickstoff ist tertiär gebunden, denn es gelang weder durch Einwirkung von Benzoylchlorid die Benzoylgruppe, noch durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° die Acetylgruppe einzuführen. Sie besitzt nicht die Benzenylgruppe, wie aus dem Mangel der Additionsfähigkeit für Halogenwasserstoff und der grossen Beständigkeit hervorgeht. Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° auf dieselbe ein, ja selbst beim Erhitzen damit auf 175—180° wird die Base fast vollständig in unverändertem Zustande zurückerhalten. Ebensowenig wirkt verdünnte Salzsäure bei 210°, concentrirte Natronlauge (1 : 4) bei 125°.

Das Dibenzylpyridin ist eine schwache Base; die Salze werden bereits durch Wasser zersetzt.

Das salzsaure Salz ist bereits früher a. a. O. beschrieben. Wie dort erwähnt ist, krystallisirt es aus Benzol in grossen Tafeln und Säulen, die bei längerem Liegen an der Luft zu einem glanzlosen Pulver zerfallen. Das Salz schmilzt unter kochendem Benzol. Als bei einem Versuch jedoch, das Salz aus Benzol umzukrystallisiren, längere Zeit mit wenig des Lösungsmittels erhitzt worden war, erstarrte dasselbe während des Kochens plötzlich zu farblosen, glänzenden Blättchen, die nach dem Abfiltriren ihren Glanz behielten. Da das Salz in trockenem Zustande erst bei 164.5—166° schmilzt, so ist die Erscheinung des Schmelzens unter kochendem Benzol vielleicht durch Spuren vorhandenen Wassers bedingt, die in jenem Falle während des längeren Kochens entwichen sind.

Das salzsaure Salz hat so charakteristische Eigenschaften, dass es für die Identificirung der Base ganz besonders geeignet ist. Versetzt man eine alkoholische Lösung derselben mit Salzsäure und lässt eindampfen, so hinterbleibt das Salz meist in Form breiter Nadeln, die sich federfahnenartig aneinandersetzen. Dazu kann es in kleinen Mengen bequem aus Benzol umkrystallisirt und an seinem Schmelzpunkt erkannt werden.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N.HCl$	Ber. für $C_{19}H_{19}N.HCl$
C	77.17	77.18	76.67 pCt.
H	6.29	6.09	6.73 »
N	5.15	4.74	4.71 »

Das Bromhydrat wurde gelegentlich der oben erwähnten Versuche über die Einwirkung bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf die Base erhalten. Nach dem Erhitzen der letzteren mit der Säure in geschlossenen Röhren im Wasserbade findet man das Salz als schweres Oel vor, das nach dem Eintragen des Röhreninhalts in Wasser zu blättrigen Krystallen erstarrt. Das Bromhydrat krystallisirt aus Benzol in dünnen Täfelchen, die beim Liegen an der Luft nach und nach ihren Glanz verlieren und zerfallen. Es ist ebenso wie das Chlorhydrat in Chloroform leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 148.5° (uncorr.).

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N.HBr$
BrH	23.81	23.82 pCt.

Das Nitrat ist bereits früher beschrieben. Es sollen daher hier nur die analytischen Daten mit den für die Formeln $C_{19}H_{17}N.HNO_3$ und $C_{19}H_{19}N.HNO_3$ berechneten Procentzahlen zusammengestellt werden.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{17}N.HNO_3$	Berechnet für $C_{19}H_{19}N.HNO_3$
	I.	II.		
C	70.83	70.62	70.81	70.37 pCt.
H	6.05	5.45	5.59	6.17 »

Die analytischen Daten für die Salze sprechen ohne Zweifel ebenso wie diejenigen für die freie Base für die Richtigkeit der Formel $C_{19}H_{17}N$. Dass aber in der That ein Dibenzylpyridin vorliegt, folgt nicht nur aus dem oben erörterten Verhalten des Körpers gegen eine Reihe von Agentien, sondern vor Allem auch aus demjenigen gegen Oxydationsmittel, worauf ich weiter unten zu sprechen kommen werde.

Dibenzylpyridin-Methyljodid.

Durch dreistündiges Erhitzen von Dibenzylpyridin mit Jodmethyl im Ueberschuss im Wasserbade entstand ein Oel, das auch nach mehrwöchigem Stehen nicht erstarren wollte. Nimmt man dasselbe jedoch in Chloroform auf und lässt eindunsten, so hinterbleibt ein aus blättrigen oder tafelförmigen Krystallen bestehender Kuchen. In diesem Körper scheint eine lose Verbindung des Jodmethylats mit Chloroform vorzuliegen. Im Exsiccator über Schwefelsäure sind die Krystalle haltbar. An der Luft verwandeln sie sich bald in ein Oel, ebenso in Berührung mit Wasser.

Dibenzylpyridin-Aethyljodid, $C_{19}H_{17}N.C_2H_5J$.

Erhitzt man Dibenzylpyridin mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr im Wasserbade, so erhält man ein auf dem unveränderten Aethyljodid schwimmendes Oel, das nach und nach krystallinisch erstarrt. Der Körper wird aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 137°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{23}NJ$
J	30.25	30,52 pCt.

Der Körper ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus solchem in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln. In Wasser ist er schwer löslich. Er schmilzt unter kochendem Wasser und scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in Form eines nach und nach zu Nädelchen erstarrenden Oels ab. In Benzol ist er selbst in der Hitze sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Chloroform. Die Chloroformlösung hinterlässt ihn beim Verdunsten in Form dreiseitiger Täfelchen.

Dibenzoylpyridin, $C_6H_5CO \cdot C_5H_3N \cdot COC_6H_5$.

Unterwirft man das Dibenzylpyridin der Oxydation, so bilden, wie beim Diphenylmethan, $C_6H_5CH_2C_6H_5$,[1]) und bei den Dibenzylbenzolen, $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2C_6H_5$,[2]) die Methanreste die ersten Angriffspunkte des Oxydationsmittels; aus Dibenzylpyridin entsteht Dibenzoylpyridin:

$$C_6H_5CH_2 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2C_6H_5 + 4\,O = C_6H_5CO \cdot C_5H_3N \cdot COC_6H_5 + 2\,H_2O$$

Dibenzylpyridin. Dibenzoylpyridin.

Gegen übermangansaures Kalium ist das Dibenzylpyridin sehr beständig; es wird selbst beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung auf dem Wasserbade nur langsam angegriffen. Leichter wird es von Chromsäure in saurer Lösung oxydirt.

Zur Oxydation des Dibenzylpyridins zu Dibenzoylpyridin verwendet man am besten auf 1 Th. Base 4.5 Th. Kaliumbichromat und 7 Th. roher Schwefelsäure, die man mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt. Nach 6—8stündigem Kochen am Rückflusskühler findet man das Dibenzoylpyridin als meist durch Chromverbindungen stark verunreinigte, braungrün gefärbte Masse in der Flüssigkeit.

Zur Reinigung von den Chromverbindungen wird dieselbe mit heissem Eisessig behandelt. Man filtrirt von dem in Eisessig Unlöslichen ab, verdünnt das Filtrat stark mit Wasser und versetzt mit Natronhydrat im Ueberschuss. Sobald die hierdurch bewirkten Ausscheidungen fest geworden sind, filtrirt man dieselben ab, lässt sie bei gew. Temperatur trocknen und zieht sie mit kochendem Aether aus. Das nach dem Abtreiben des Aethers bleibende Dibenzoylpyridin reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Dasselbe hält zuweilen Spuren von Chrom hartnäckig fest, so dass es auch durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol nicht gelingt, eine grünliche Färbung zu entfernen. In reinem Zustande ist es farblos.

---

[1]) Zincke, Ann. Chem. Pharm. 159, 377.
[2]) Zincke, diese Berichte 9, 31.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{13}NO_2$
C	78.83	79.44 pCt.
H	5.04	4.54 »
N	4.98	4.88 »

Das Dibenzoylpyridin schmilzt bei 123°. Es ist in Alkohol, namentlich in der Hitze leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Auch in heissem Wasser ist es etwas löslich. Beim Erkalten scheidet es sich daraus als Oel ab, welches mit der Zeit zu kleinen Nädelchen erstarrt.

Das Dibenzoylpyridin besitzt schwach basische Eigenschaften. In concentrirter Salzsäure löst es sich ziemlich leicht, ebenso in heisser, verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure. Diese salzsaure Lösung bleibt auch nach dem Erkalten lange Zeit klar, lässt aber bei längerem Stehen einen Theil des Dibenzoylpyridins in Form ziemlich grosser, aus Täfelchen bestehender Krystallaggregate wieder fallen.

Ein Platindoppelsalz lässt sich leicht gewinnen durch Versetzen der heissen salzsauren Lösung mit einer heissen salzsauren Platinchloridlösung. Dasselbe scheidet sich, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist, in ziemlich langen und derben Nadeln von hellröthlichgelber Farbe ab. Es wurde durch Abwaschen mit verdünnter Salzsäure vom überschüssigen Platinchlorid befreit.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{19}H_{13}NO_2 . HCl)_2 PtCl_4$
Pt	19.60	19.77 pCt.

Das Salz lässt sich, wie es scheint, nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Carbonsäuren aus Dibenzylpyridin.

Für die Frage nach der Constitution des vorliegenden Dibenzylpyridins war es wichtig, das Molekül desselben womöglich bis zur Bildung einer Pyridindicarbonsäure zu zertrümmern. Ich habe zu dem Behufe 8 g Dibenzylpyridin mit 75 g Chromsäureanhydrid in Gegenwart von 260 g mit 2 Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure oxydirt und konnte von Oxydationsproducten nachweisen: Dibenzoylpyridin, Benzoësäure, eine Benzoylpyridincarbonsäure, $C_6H_5COC_5H_3NCOOH$, und eine Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$. Die beiden letztgenannten Säuren bilden sich leider nur in sehr kleiner Menge, so dass ich sie nicht habe vollständig rein darstellen können. Aber trotzdem glaube ich nicht zu irren, wenn ich schon jetzt aus dem Verhalten der Dicarbonsäure Schlüsse auf deren Constitution ziehe. Die Säure zeigte nicht die für α-Pyridincarbonsäuren charakteristische Re-

action mit Eisenvitriollösung [1]). Beim Erhitzen im Capillarrohr war sie bei 290° noch nicht geschmolzen. Da nun von den Pyridindicarbonsäuren die ββ'-Säure, die Dinicotinsäure die einzige ist, welche einen so hoch liegenden Schmelzpunkt besitzt — die nächst dieser am höchsten schmelzende Cinchomeronsäure schmilzt bei 258 — 259° [2]), resp. 266—268° [3]), während die übrigen Pyridindicarbonsäuren einen noch weit niedriger liegenden Schmelzpunkt zeigen — so wird man nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass die fragliche Säure Dinicotinsäure ist. Denn es ist nicht wohl möglich, dass durch eine — wie die Analyse zeigt — nicht gerade sehr bedeutende Verunreinigung der Schmelzpunkt einer der anderen Pyridindicarbonsäuren in dem Maasse erhöht werden würde. Bei der Entstehung des Dibenzylpyridins findet der Eingriff des Aldehydmoleküls daher auffallender Weise nicht bei den α-, sondern den β-Kohlenstoffatomen des Piperidins statt.

Der Versuch der Oxydation des Dibenzylpyridins zu Carbonsäuren soll jedenfalls noch einmal in grösserem Maassstabe ausgeführt werden, um die Säuren in reinem Zustand zu gewinnen. Ich sehe daher hier davon ab, näheres über die Isolirung der Oxydationsproducte und die Eigenschaften der Benzoylpyridincarbonsäure zu geben.

Tribenzylpyridin, $C_5H_2N(C_7H_7)_3$.

Als bei einem Versuch der Darstellung des Dibenzylpyridins Benzaldehyd in etwas grösserer Menge in Anwendung gebracht worden war, blieb beim Aufnehmen der Reactionsproducte in Aether ein Körper ungelöst, welcher nach der Reinigung durch Krystallisation aus Amylalkohol bei der Analyse für die Formel $C_{26}H_{23}N$ stimmende Zahlen ergab.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{26}N$
C	89.49	89.40 pCt.
H	7.12	6.59 »

Man wird nicht fehlgehen, wenn man ihn als Tribenzylpyridin, $C_5H_2N(CH_2C_6H_5)_3$, auffasst, welches sich nach einem der Entstehung des Dibenzylpyridins analogen Process aus Benzoylpiperidin und Benzaldehyd bilden kann:

$$\underset{\text{Benzoylpiperidin}}{C_5H_{10}NCOC_6H_5} + 3\,\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5COH} = \underset{\text{Tribenzylpyridin}}{C_5H_2N(C_7H_7)_3} + 2H_2O + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH}.$$

[1]) Skraup, Wiener Monatsh. 7, 210.
[2]) Skraup, Wiener Monatsh. 1, 186.
[3]) v. Gerichten, diese Berichte XIII, 1636.

Ohne Zweifel wird man den Körper in grösserer Menge gewinnen können, wenn man die nöthige Menge Benzaldehyd anwendet.

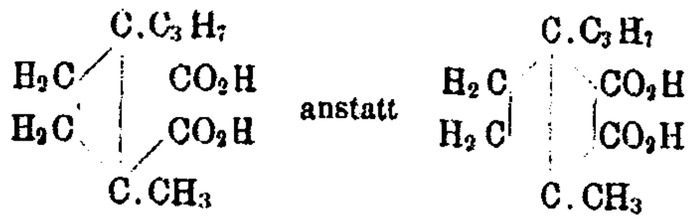
Das Tribenzylpyridin schmilzt bei 278—280°. Es ist in Amylalkohol selbst in der Hitze schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen und Täfelchen. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

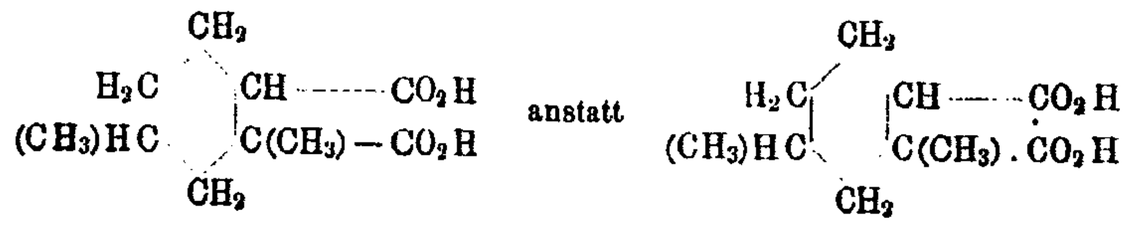
Kiel, im Juli 1892.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 12, S. 2089, Z. 13 v. u. soll es heissen:



Jahrg. XXV, No. 12, S. 2092, Z. 1 v. o. soll es heissen:



Jahrg. XXV, No. 12, S. 2117, Z. 10 v. u. lies: »129° 19'« statt 128° 19'.

» » » » » 2118, Z. 5 v. o. lies: »0.4344 g« statt 0.3344 g.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Juli 1892, Abends 7 ½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 25. Juli 1892.

Vorsitzender: Hr. A. Pinner.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende zeigt der Gesellschaft das Ableben ihres Mitgliedes, Dr. S. Levy in Genf, an. Hr. C. Graebe macht der Gesellschaft über den Dahingeschiedenen die folgenden Mittheilungen:

»Derselbe, am 12. April 1857 zu Arnswalde geboren, war seit 1886 an der Genfer Universität Privatdocent und erster Assistent am chemischen Laboratorium. Er hat beide Stellungen mit grossem Eifer und Erfolg ausgefüllt, bis er vorigen Herbst schwer in Berlin erkrankte, was ihn verhinderte, nach Genf zurückzukehren; und am 11. Juli ist er einem schmerzhaften Leiden in Berlin erlegen. Seit 1880 hat er in den Berichten sowie in Liebig's Annalen eine Reihe tüchtiger Arbeiten, welche die organische Chemie betreffen, veröffentlicht. Im Jahre 1887 erschien seine Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, welche allgemeine Anerkennung fand und von der schon 1890 eine zweite Auflage nöthig war.«

Die Anwesenden erheben sich von ihren Plätzen, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Sodann begrüsst der Vorsitzende das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Ernest Benz aus Manchester.

Ferner theilt er mit, dass die folgende Preisaufgabe mit dem Ersuchen um Veröffentlichung in den Berichten dem Bureau zugegangen sei:

Preisaufgabe.

I. Preis Mark 1000. **II. Preis Mark 500.**

Die in den Werken der Nieder-Ober Kieselguhrgruben in Nieder-Ohe bei Herrmannsburg vorkommende Infusorienerde ist auf ihre Bestandtheile quantitativ zu untersuchen. Die aus dem Rohstoff direct oder in Verbindung mit anderen chemischen Körpern zu gewinnenden Substanzen sind zu bestimmen und darzustellen. Ferner und hauptsächlich ist eine neue Verwendung des Materials oder der daraus hergestellten Körper in der Grossindustrie so auszuarbeiten, dass dieselbe praktisch verwerthbar ist.

Die Arbeiten sind verschlossen und versiegelt, mit einem Motto versehen, bis zum 1. Juli 1893 an Hrn. Dr. B. Alexander Katz in Görlitz einzusenden. Ebendort ist Materialbezug und alles Nähere zu erfahren. Die Begutachtung findet statt durch

Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Kraut, Hannover.
» Professor Dr. Liebermann, Berlin.
» Dr. B. Alexander Katz, Görlitz.
» H. Propfe, Hamburg.

Der Schriftführer verliest die folgende Beileidsadresse der American Chemical Society in New York:

»Whereras, The American Chemical Society on the 6th of May 1892 received the melancholy news of the death of its Honorary Member Dr. August Wilhelm von Hofmann, Professor of Chemistry in the University of Berlin and President of the German Chemical Society, therefore resolved,

That we deeply deplore the loss of our honored member, one of the most distinguished men of science, whose services to chemistry as investigator of most difficult problems, as a lucid expounder of the truth, and as a leader in scientific thought, will ever be recalled with gratitude,

That in America especially he will long be remembered as an earnest and devoted teacher and one who endeared himself to pupils of every nationality,

That to the German Chemical Society in particular we offer our sincere condolence at the loss it has sustained in the removal of its founder who by his earnest leadership and wise counsels contributed so largely towards its present great and well deserved prosperity.

G. C. Caldwell, President. — Durand Woodmann, Recording Secretary.«

Der Schriftführer bringt ferner den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Juli 1892 zur Kenntniss der Mitglieder.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Baumann, S.,
Wittmack, F.,
Kaufmann, A.,
Jaeck, Dr. O.,
Büttner, B.,
Caroselli, Dr. A.,
Liebermann, Dr. W. von,
} Univers.-Laborat. Freiburg;

Langen, Dr. H., Director der Niederländischen Albuminfabrik Leyden, Holland.
Moyat, E., Offenbach a. M.;
Böckel, Fr., Director der chem. Fabrik, vorm. Hofmann & Schötensack, Ludwigshafen a. Rh.;
Lagai, Dr. G., Rheinschanzinsel bei Philippsburg (Baden);
Wolff, W., Bener, Dr. P., } Univers.-Laborat. Bern.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schatzmann, Dr. Paul, Plattenhof, Zürich-Fluntern (durch Fr. Feist und R. Scholl);
Funk, Robert, Grossbeerenstrasse 43, Berlin SW. (durch S. Gabriel und A. Neumann);
Roberts, Prof. Charlotte J., Wellesley College, Wellesley, Mass., U. S. A. (durch H. P. Talbot und L. M. Norton);
Wischin, Dr. Karl, Hessstr. 15, München (durch C. Friedheim und G. Krüss);
Reuter, Baptist, Sprengfelder, Julius, Hippmeier, Wilhelm, Erbstein, Karl, Harrs, Louis, Schmidt, Julius, } Universitäts-Laboratorium Jena (durch L. Knorr u. P. Duden);
Thomas, Ernst, Trachmann, Otto, Foersterling, H. A., Kronthal, W., Koch, Franz, Döring, K., } Chemisches Institut Kiel (durch Th. Curtius und L. Rügheimer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 51 (Schwefel bis Selen). Breslau 1892.
692. Dammer, O. Handbuch der anorganischen Chemie. I. Band. Stuttgart 1892.
186. Australasian association for the advancement of science. Report of the 3d meeting, held at Christchurch, New Zealand 1891. Edited by Sir James Hector. Sydney.

Der Vorsitzende: A. Pinner.

Der Schriftführer: I. V. W. Will.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 20. Juli 1892.

Anwesend die Herren: H. Landolt, S. Gabriel, J. F. Holtz. H. Jahn, E. Jacobsen, A. Kossel, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will.

1. Der Vorstand beschliesst, die Gedenkfeier für A. W. von Hofmann am Sonnabend, den 12. November 1892, stattfinden zu lassen, und stellt das später zu veröffentlichende Programm für die Feier fest.

2. Der Vorstand beschliesst, die Herren E. Fischer, C. A. Martius und F. Tiemann aufzufordern, die Bearbeitung der Lebensbeschreibung A. W. von Hofmann's gemeinschaftlich zu übernehmen.

3. Der Vorstand beschliesst, der nächsten ordentlichen General-Versammlung die Wahl Sr. Excellenz des Hrn. Geheimraths Prof. Dr. H. von Helmholtz zum Ehrenmitgliede der Gesellschaft vorzuschlagen. Das Bureau wird beauftragt, diesen Vorschlag in der durch die Satzungen der Gesellschaft vorgeschriebenen Weise rechtzeitig zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder zu bringen.

4. Der Vorstand fordert den Vorsitzenden auf, am 23. Juli 1892 Namens der Gesellschaft ein Glückwunsch-Telegramm an das Ehrenmitglied der Gesellschaft, Hrn. Geh. Hofrath, Prof. Dr. R. Fresenius, zu senden, welcher an diesem Tage sein 50jähriges Doctor-Jubiläum feiert.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Landolt.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

350. Aug. Kekulé: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

Gelegentlich einiger Versuche mit Formaldehyd habe ich es für zweckmässig gehalten, diesen Körper in seinen verschiedenen Modificationen durch eigene Anschauung kennen zu lernen. Ich behalte mir vor, über die gemachten Erfahrungen demnächst zu berichten und will jetzt nur mittheilen, dass es gelungen ist, den Monoformaldehyd, der bisher nur in gasförmigem Zustand bekannt war, in flüssiger Form darzustellen.

Wenn man den gasförmigen Formaldehyd, so wie er durch Erhitzen seiner festen polymeren Modification entsteht, aus möglichst trockenem Material darstellt und das Gas durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether stark abkühlt, so verdichtet sich der Monoformaldehyd als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit. Der Siedepunkt derselben liegt bei -21^0, so zwar, dass das Thermometer in der Flüssigkeit -20.5^0 zeigt, während das im Dampf befindliche auf -21.5^0 steht.

Der flüssige Monoformaldehyd dehnt sich bei Temperaturerhöhung sehr stark aus, wie dies bei den meisten verflüssigten Gasen beobachtet worden ist. Er hat bei -80^0 das spec. Gew. 0.9172, bei -20^0 das spec. Gew. 0.8153. Nach der freilich veralteten Kopp'schen Regel zur Berechnung der Atomvolume berechnet sich das specif. Gew. zu 0.8772. Danach ergiebt sich der mittlere Ausdehnungscoëfficient bei Temperaturen zwischen -80^0 und -20^0 zu 0.0020833 . ., eine Zahl, die mit dem Ausdehnungscoëfficienten des flüssigen Schwefligsäureanhydrids und des flüssigen Ammoniaks nahezu übereinstimmt. Die mitgetheilten Zahlen machen selbstverständlich keinen Anspruch auf volle Sicherheit und bedürfen noch genauerer Feststellung.

Der flüssige Monoformaldehyd erleidet sehr leicht Polymerisation. Er verhält sich dabei ganz ähnlich, wie die flüssige Cyansäure. Bei starker Kälte ist er relativ lange haltbar. In einem Kältegemisch von -20^0 verwandelt er sich rasch aber ruhig in eine feste, weisse Substanz. Wird er in verschlossener Röhre durch gewöhnliche Temperatur rascher erwärmt, so tritt starke Erhitzung ein, es macht sich ein knatterndes Geräusch bemerbar, und die gebildete feste Modification wird unter explosionsartigem Aufspritzen emporgeschleudert.

Das gebildete Product zeigt auch im Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit dem Cyamelid.

Es ist dies die einzige Bildungsweise der in Wasser unlöslichen Modification des Polyformaldehyds in völlig trockenem Zustande, die bis jetzt beobachtet werden konnte.

351. A. W. v. Hofmann und F. Mahla: Ueber Diäthyldithiophosphinsäure, deren Salze und Derivate.

(Aus dem I. Berliner Univers.-Laboratorium No. DCCCLXXXX, vorgetragen von Hrn. Mahla.)

In der im Jahre 1871 veröffentlichten Arbeit »Ueber die dem Aethylamin und Diäthylamin entsprechenden Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs« [1]) war die kurze Anmerkung eingeflochten, dass sich Mono- und Diäthylphosphin mit Schwefel sowohl als mit Schwefelkohlenstoff zwar vereinige, dass aber diese Verbindungen nicht, wie die entsprechenden Derivate des Triäthylphosphins krystallinische Substanzen, sondern Flüssigkeiten seien.

Es schien von Werth das Verhalten der Phosphine zu Schwefel und Schwefelkohlenstoff näher zu studiren, und wir freuen uns mittheilen zu können, dass es uns nach vielen vergeblichen Versuchen endlich gelang, wohl definirte Schwefelverbindungen des Mono- sowie des Diäthylphosphins darzustellen.

Die meisten dieser Körper sind prächtige, mehrere davon diamantglänzende, krystallisirende Substanzen.

Während aber das bis jetzt besterkannte geschwefelte Phosphin, das Triäthylphosphinsulfid, ein neutrales Verhalten zeigt, sind die Schwefelverbindungen des primären sowohl als des secundären Aethylphosphins gut charakterisirte Säuren.

Obschon sich die von uns bisher angestellten Versuche auch auf die Schwefelverbindungen des Monoäthylphosphins erstrecken, müssen wir uns doch vor der Hand auf die Beschreibung der mit dem Diäthylphosphin erzielten Resultate beschränken. Ebenso muss die Beschreibung derjenigen Verbindungen einstweilen unterbleiben, welche durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf beide Phosphine erhalten wurden. Sie sollen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Für alle unsere Versuche wurden die Phosphine nach der ursprünglich gegebenen Vorschrift [2]) durch Digestion eines Gemenges

[1]) A. W. v. Hofmann, diese Berichte IV, 433.

[2]) A. W. v. Hofmann, diese Berichte IV, 430.

von Zinkoxyd, Jodphosphonium und Jodäthyl dargestellt. Da ganz beträchtliche Quantitäten von Aethylphosphinen hergestellt werden mussten, so hatten wir Gelegenheit uns zu überzeugen, dass die schon früher angegebene Digestionstemperatur von 150° die geeignetste ist, ein gutes Resultat zu erzielen.

Wenn die Einschlussröhren während 6 Stunden genau auf dieser Temperatur gehalten wurden, so zeigte sich der Röhreninhalt stets vollkommen weiss-krystallinisch.

Bei der Herstellung des primären Aethylphosphins wurde die Bemerkung gemacht, dass sich dasselbe zwar durch Wasser abscheidet, aber erst dann vollkommen überdestillirt, wenn die Salzlösung zum Kochen erhitzt wird.

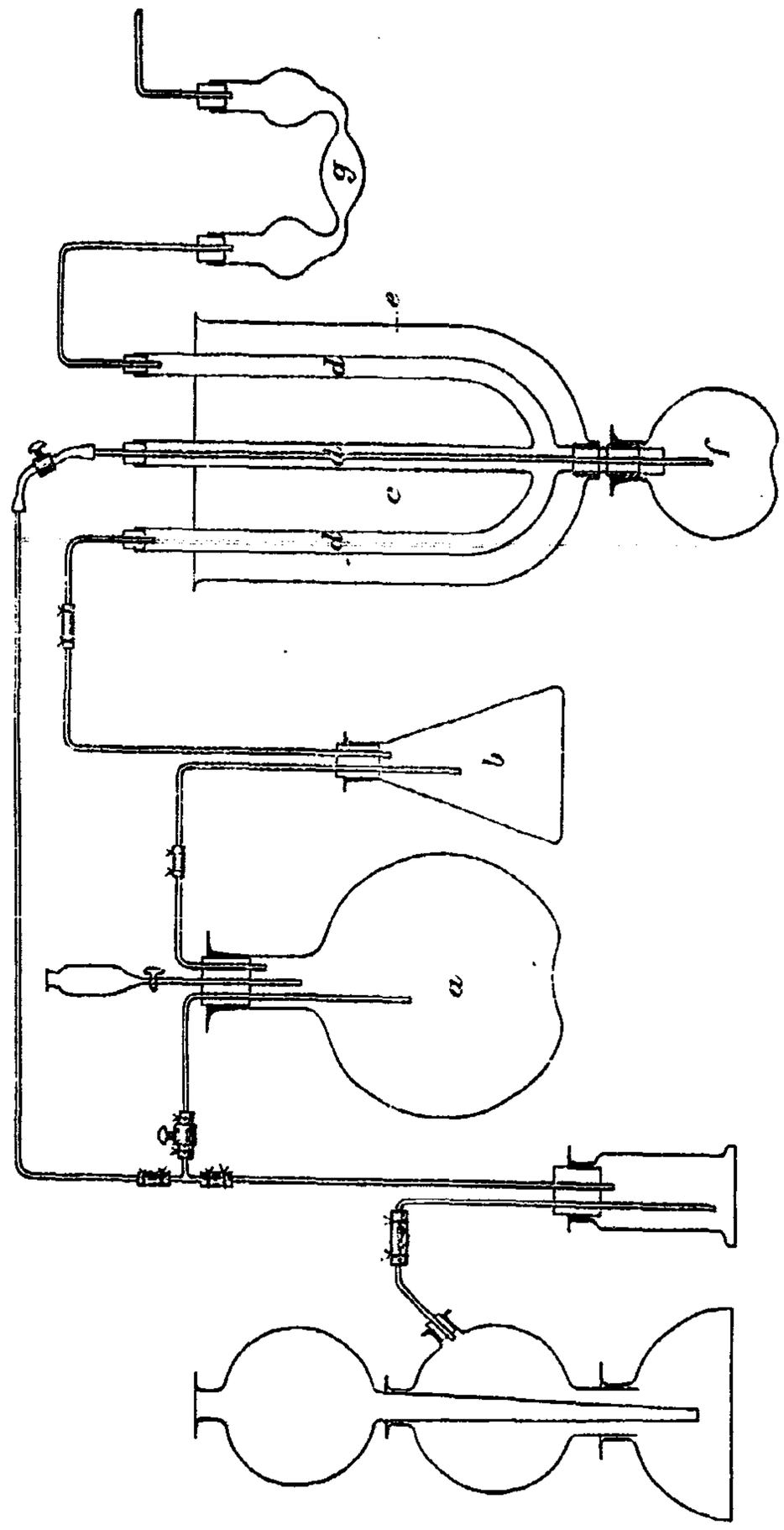
Lässt man die Flüssigkeit, von welcher das Monoäthylphosphin abdestillirt ist, erkalten, so zeigen sich lange weisse Krystallnadeln, welche sehr hygroskopisch und leicht löslich sowohl in Wasser als in Alkohol sind. Aus einer concentrirten alkoholischen Lösung scheiden sie sich in langen Prismen ab, welche den Schmelzpunkt 121° besitzen. Eine vorläufige Untersuchung zeigte, dass sie 64.25 pCt. Jod und 10.18 pCt. Zink enthalten. Diese Zahlen weisen auf ein Jodzink-Jodphosphonium hin; da aber die Substanz fortwährend etwas Phosphin verliert, was durch den Geruch wahrgenommen werden kann, so soll durch eine spätere Untersuchung die Constitution dieses Körpers richtiggestellt werden.

Die von uns benutzte Vorrichtung zur Destillation der Phosphine ist in beigefügter Zeichnung skizzirt:

(Zeichnung siehe Seite 2438.)

Sie besteht aus einem Zersetzungskolben *a* mit dreifach durchbohrtem Kork, in welchen ein Tropftrichter und zwei Glasröhren eingepasst sind. Zwischen dem Condensationsapparat *c* und dem Zersetzungskolben ist ein Gefäss *b* eingeschaltet, welches nach Bedarf abgekühlt werden kann, um mitüberdestillirendes Wasser zurückzuhalten. Als Condensationsvorrichtung wurde ein dreischenkliches Glasrohr *d* gewählt, an dessen tiefstem Punkte ein vierter Röhrenschenkel angeschmolzen ist. Dieser letztere ist so lang, dass er vermittelst eines gut schliessenden Korkes in dem Tubulus einer umgestürzten Glasglocke *e* befestigt werden kann und mit dem daraus hervorstehenden Theil noch in ein Glasgefäss hineinreicht, das als Recipient *f* dient.

Die ganze Vorrichtung ist mit Wasserstoff gefüllt, welcher durch Schwefelsäure gewaschen wird. Eine Röhrenleitung verbindet den Wasserstoffapparat mit dem Zersetzungskolben, eine zweite mit dem Recipienten vermittelst eines dünnen Glasrohres, welches durch den mittleren Schenkel des Condensationsapparates und durch den ange-



schmolzenen Röhrenstutzen bis in den Recipienten hinabreicht. Beide Wasserstoffzuleitungen sind durch Klemmschrauben regulirbar.

Trotz der vortrefflichsten Abkühlung durch Eis- und Salzmischung lässt es sich nicht verhüten, dass noch kleine Mengen von Monäthylphosphin durch den Wasserstoffstrom weitergeführt werden. Sie wer-

den am zweckmässigsten in Kugelröhren *g* durch Jodwasserstoffsäure von 1.96 spec. Gewicht absorbirt.

Das Diäthylphosphin, welches zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen diente, enthielt stets grössere oder geringere Antheile von Triäthylphosphin, und da sich bekanntlich das letztere begierig mit Schwefel vereinigt, so wurden auch stets verschiedene Mengen von Triäthylphosphinsulfid vorgefunden.

Diäthylphosphin und Schwefel wirken schon in der Kälte mit solcher Heftigkeit auf einander, dass Entzündung erfolgt. Um vollkommen sicher zu gehen, empfiehlt es sich, den Schwefel in einem Kölbchen mit Aether zu übergiessen und vermittelst eines Tropftrichters, welcher mit gut schliessendem Kork in den Hals des Kölbchens eingepasst ist, das Phosphin tropfenweise unter fortwährendem gelinden Schütteln hinzufliessen zu lassen. Es ist natürlich geboten, die obere Oeffnung des Tropftrichters mit einem Wasserstoff-Apparat in Verbindung zu bringen, weil sich das Phosphin in Berührung mit Luft entzünden könnte.

Es wurden auf diese Weise 31 g (1 Mol.) Diäthylphosphin mit 22 g (2 Atome) Schwefel gemischt. Der letztere war mit ungefähr 30 ccm Aether übergossen. Aber auch hier trat heftige Erwärmung ein, so dass mittelst Eiswasser abgekühlt werden musste. Der Schwefel löste sich fast vollständig mit grosser Leichtigkeit auf. Nach vollendeter Einwirkung war der Phosphingeruch verschwunden. Die von der unbedeutenden Menge noch ungelösten Schwefels abfiltrirte Lösung setzte nach geringer freiwilliger Verdunstung und mehrstündigem Stehen harte Krystalle ab, welche weder von kaltem noch kochendem Wasser aufgenommen wurden. Die Beschreibung und Zusammensetzung dieses Körpers muss jedoch noch einstweilen unterbleiben und soll erst später erfolgen, damit sein Zusammenhang mit der Stammsubstanz besser klargelegt werden kann. Die öligschmierige, immer noch geringe Quantitäten von Aether enthaltende Mutterlauge, aus welcher sich diese Krystalle abgeschieden hatten, lässt sich mit Alkohol in jedem Verhältniss mischen und zeigt alsdann stark saure Reaction.

Die ganze Masse der vorhandenen Mutterlauge wurde nun mit wässrigem Ammoniak in geringem Ueberschuss behandelt und die Mischung zum Sieden erhitzt. Während die grössere Menge des Oels dadurch in Lösung ging, blieb ein Körper zurück, welcher nach einiger Zeit erstarrte. Er bestand hauptsächlich aus derselben Materie, welche sich aus der ursprünglichen ätherischen Lösung freiwillig abgesetzt hatte. Derselbe wurde von der noch kochendheissen Flüssigkeit durch Filtration getrennt. Aus letzterer schieden sich beim Erkalten feine weisse Nadeln ab, welche sehr schwer in kaltem, reichlich dagegen in siedendem Wasser, noch besser in Alkohol und am

vollkommensten in Schwefelkohlenstoff löslich waren. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigten sie den Schmelzpunkt 95°. Diese Substanz war sublimirbar bei einer zwischen 120 und 145° liegenden Temperatur und verdichtete sich leicht wieder zu langen Nadeln. Sie schmolz mit Leichtigkeit unter kochendem Wasser und verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen, einen Geruch dabei verbreitend, der an Schwefel und Phosphor zugleich erinnerte. Eine Lösung in verdünntem Alkohol brachte weder mit Silbernitrat noch mit Bleinitrat Niederschläge hervor. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich jedoch augenblicklich Schwefelsilber und Schwefelblei ab. Das ganze Verhalten dieser Substanz zeigte ihre Identität mit dem schon früher[1]) beschriebenen Triäthylphosphinsulfid, die auch durch eine Schwefel-Bestimmung bestätigt wurde. Dieselbe ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_3PS$	Gefunden
S 21.33	21.75 pCt.

Diäthyldithiophosphinsaures Ammonium.

Die von dem Triäthylphosphinsulfid getrennte Lösung wurde durch Verdampfen eingeengt und erstarrte nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher über Schwefelsäure unter der Luftpumpe zur Trockne gebracht wurde. Um die erhaltene Salzmasse von noch anhängendem Triäthylphosphinsulfid zu befreien, wurde sie mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt.

Der auf diese Weise gewonnene Körper wird von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen Er schmilzt bei 193°, zersetzt sich aber bei einer nur wenig höher gelegenen Temperatur unter Abspaltung von Schwefelammonium. Wenn man ihn rasch zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, so sublimirt er grösstentheils unzersetzt. Seine wässrige Lösung giebt mit Silber-, Blei- und Kupfersalzen amorphe Niederschläge. Seine alkoholische Lösung verhält sich jedoch wesentlich davon verschieden. In einer solchen entsteht auf Zusatz von Bleinitrat keine Fällung; erst beim gelinden Verdunsten der Mischung bilden sich spiessförmige Krystalle. — In Alkohol gelöstes Kupferacetat giebt mit einer alkoholischen Lösung dieses Körpers ein gelbliches Präcipitat, das sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von feinen Nadeln erweist. Goldchlorid bringt einen orangegelben Niederschlag hervor, der sich jedoch sehr bald braun färbt, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Schwefelgold. Silbersalpeter giebt einen schneeweissen Niederschlag, der aus prachtvollen Nadeln besteht. Calcium- und Baryumsalze verursachen keine Fällung. Natronlauge, der wässrigen Lösung hinzugefügt, entbindet Ammoniak.

Aus dem Verhalten dieser Materie geht unschwer hervor, dass das Ammoniumsalz einer geschwefelten Phosphinsäure vorliegt.

[1]) Cahours und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 23.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

	Ber. für $(C_2H_5)_2PS.SNH_4$	Gefunden
C	28.07	28.08
H	8.18	8.34
N	8.18	7.84
P	18.15	—
S	37.42	37.42
	100.00	

Wenn man eine wässrige Lösung dieses Ammoniumsalzes mit Brom versetzt, so scheidet sich die freie Säure sofort in Oeltropfen ab. Beim Erwärmen gehen dieselben in Lösung, während ein Theil des in der Verbindung enthaltenen Schwefels sich absetzt. Filtrirt man nun und kocht bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Silberoxyd, trennt das gebildete Bromsilber und engt alsdann stark ein, so scheidet sich etwas schwefelsaures Silber aus. Wenn die nun wieder filtrirte Lösung nach weiterem Verdampfen mit absolutem Alkohol nebst einigen Tropfen Ammoniak versetzt wird (das letztere, um geringe Spuren von Silbersulfat in Lösung zu halten) so krystallisirt alsbald das Silbersalz der Diäthylphosphinsäure in feinen verfilzten Nadeln aus. Es geht hieraus hervor, dass die Thiosäure durch die Behandlung mit Brom in die correspondirende Diäthylphosphinsäure übergeführt wurde. — Um aus dem Ammoniumsalz die freie

Diäthyldithiophosphinsäure

zu erhalten, fügt man Chlorwasserstoffsäure zu der wässrigen Lösung. Alsbald scheidet sich die Säure als Oel ab, das durch Aether aufgenommen und von der anhängenden Flüssigkeit getrennt werden kann. Nach dem Verdunsten des Aethers durch sorgfältiges Erwärmen auf dem Wasserbad kann die noch restirende Feuchtigkeit vollständig dadurch entfernt werden, dass man die zurückbleibende Säure während 12 Stunden im Wasserstoffstrom über dem Wasserbad auf 100° erhitzt.

Die Analyse dieses Körpers ergab die folgenden Zahlen:

	Ber. für $(C_2H_5)_2PS.SH$	Gefunden
C	31.17	31.80
H	7.14	7.32
S	41.56	41.08
P	20.13	—
	100.00	

Die Zusammensetzung und das Verhalten dieser Materie zu anderen Substanzen charakterisiren sie als eine einbasische Thiosäure.

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte V, 111.

Sie ist ein vollkommenes Analogon der schon früher beschriebenen[1]) Diäthylphosphinsäure, und beide Verbindungen lassen sich auf die Unterphosphorige Säure beziehen:

Unterphosphorige Säure = $H_2PO.OH$
Diäthylphosphinsäure = $(C_2H_5)_2PO.OH$
Diäthyldithiophosphinsäure = $(C_2H_5)_2PS.SH$.

Die Diäthyldithiophosphinsäure ist in allen Verhältnissen mit Aether mischbar und auch in Alkohol leicht löslich. Sie ist schwerer als Wasser und unlöslich in demselben. Sie ist eine starke Säure, welche mit Leichtigkeit die Kohlensäure des kohlensauren Natriums austreibt. Ihre alkoholische Lösung besitzt eine stark saure Reaction. Sie ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, lässt sich jedoch im Wasserstoffstrom destilliren, aber nur unter theilweiser Zersetzung. Namentlich gegen das Ende der Operation beginnt eine Substanz überzugehen, welche im Retortenhals erstarrt.

Ausser dem schon beschriebenen Ammoniumsalz wurde ein Silbersalz und ein Benzoyläther dargestellt. — Das

Diäthyldithiophosphinsaure Silber

wird am schönsten erhalten, wenn eine ziemlich verdünnte und gelinde erwärmte alkoholische Lösung des Ammoniumsalzes vermittelst einer verdünnten alkoholischen Lösung von Silbernitrat gefällt wird. Das Silbersalz der Diäthyldithiophosphinsäure scheidet sich alsbald in der Form von schönen weissen Nadeln aus. Dieselben sind fast unlöslich in kaltem Alkohol und können deshalb damit ausgewaschen werden. Das Salz lässt sich bei 100° trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden.

Zur Bestimmung des Silbers wurde das Salz mit Brom und Wasser während 1½ Stunden im Rohr bei 150° digerirt; zur Feststellung des Schwefelgehaltes wurde das Salz mit conc. Salpetersäure während 3 Stunden im Rohr auf 220° erhitzt.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

Ber. für $(C_2H_5)_2PS.SAg$		Gefunden
Ag	41.34	41.45 pCt.
S	24.52	24.57 »

Der Benzoyläther der Diäthyldithiophosphinsäure kann leicht aus dem Natriumsalz der Säure nach der Baumann-Schotten'schen Methode erhalten werden. Derselbe ist unlöslich in Wasser, wird aber von allen übrigen Lösungsmitteln aufgenommen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und zuletzt aus verdünntem Alkohol zeigte sich der Schmelzpunkt constant 54°. Die Analyse dieser Verbindung ergab die folgenden Resultate.

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte V, 110.

Ber. für $(C_2H_5)_2PS.SCOC_6H_5$		Gefunden
C	51.16	50.73
H	5.81	6.08
S	24.81	24.97
P	12.02	—
O	6.20	—
	100.00	

Die Substanz, welche sich in harten Krystallen aus der ätherischen Lösung von Diäthylphosphin und Schwefel nach geringem Verdunsten des Aethers abscheidet und von welcher schon im Obigen die Rede war, wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff gereinigt. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt sie in der Form von weissen, harten, diamantglänzenden sechsseitigen Säulen mit abgestumpften Enden und Rhomboëderflächen, manchmal zeigten sich auch spitze Rhomboëder mit abgestumpften Seitenkanten.

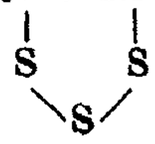
Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist 105°. Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

Ber. für $C_8H_{20}S_5P_2$		Gefunden
C	28.41	28.82
H	5.91	6.12
S	47.34	47.58
P	18.34	—

Der Schwefelgehalt wurde bestimmt durch Behandlung mit Brom und Wasser im Rohr während 1½ Stunden bei 150°.

Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser; sie löst sich aber mit grosser Leichtigkeit, besonders bei gelindem Erwärmen in frisch bereitetem Schwefelammonium. Dabei entbindet sich eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoffgas. Die entstandene Lösung ist tiefdunkel orangegelb. Zum Kochen erhitzt zersetzt sie sich unter copiöser Ausscheidung von Schwefel und wird nun wasserhell. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen ein völlig weisses Salz, welches den Schmelzpunkt 193° besitzt, sehr löslich in Wasser ist, aber auch leicht von Alkohol aufgenommen wird. Mit Natronlauge entwickelt dasselbe Ammoniak und seine alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Silbernitrat augenblicklich weisse Nadeln, welche in Weingeist unlöslich sind. Eine Stickstoffbestimmung ergab 8.14 pCt. Kurzum, das erhaltene Salz zeigt alle Eigenschaften des schon beschriebenen Diäthyldithiophosphinsauren Ammoniums. — Die vorher in Wasser unlöslichen rhomboëdrischen Krystalle waren also durch Behandlung mit Schwefel-

ammonium in das Ammoniumsalz verwandelt. Hierdurch ist die neue Substanz als ein Sulfid charakterisirt. Die Möglichkeit, den ganzen, in ihr enthaltenen Schwefel durch Brom in Schwefelsäure überzuführen, beweist, dass die Schwefelatome theils unter sich selbst, theils mit dem Phosphor verkettet sind. Wir glauben deshalb für diese Substanz die Bezeichnung Diäthyldithiophosphinsulfid vorschlagen zu dürfen, dem wir die Formel $(C_2H_5)_2P.S\ S.P(C_2H_5)_2$ geben.



Beim Abschlusse dieser Arbeit fühlt sich der Unterzeichnete gedrungen, den beiden Assistenten unseres unvergesslichen Prof. v. Hofmann, — den Herren Dr. E. Rosenthal und Dr. P. Reinglass seinen herzlichsten Dank zu sagen für die ihm stets bereitwillig und mit grösster Liebenswürdigkeit gewährte Hülfeleistung sowie auch für die mannichfachen Beweise des von ihnen gezeigten Interesses an dem Fortgang der Untersuchung.

Berlin den 22. Juli 1892. F. M.

---

352. O. Wallach: Erklärung.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In dem letzten Heft dieser Berichte S. 2087 findet sich eine gegen mich gerichtete Abhandlung von J. W. Brühl, über deren Ton zu urtheilen nicht mir zukommt. Was den Inhalt betrifft, so dürfte jeder, welcher die Theile der Literatur, um die es sich handelt, wirklich kennt, es erklärlich finden, dass ich, so viel Veranlassung zu einer solchen auch vorläge, auf eine nochmalige Richtigstellung der Auslassungen Brühl's verzichte.

---

353. C. Haeussermann und C. Beck: Ueber die Einwirkung von Chlor auf *o*-Nitrotoluol bei Gegenwart von Schwefel.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wie Béhal und Auger[1]) gezeigt haben, geht die Chlorirung der Essigsäure bei Gegenwart von Schwefel resp. Chlorschwefel mit überraschender Leichtigkeit vor sich.

Um zu untersuchen, in welcher Richtung sich die chlorübertragende Wirkung dieser Körper bei fett-aromatischen Verbindungen geltend macht, unterwarfen wir das *o*-Nitrotoluol, dessen Verhalten zu Chlor bei Ausschluss dritter Körper schon von Wachendorff[2]) studirt worden ist, der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Schwefel.

Wir verfuhren dabei in der Art, dass wir in mit der Hälfte seines Gewichts an Schwefel versetztes, reines *o*-Nitrotoluol bei einer Temperatur von 120—130° einen Strom von sorgfältig getrocknetem Chlorgas einleiteten. Hiebei entwich ein Gemenge von Chlorwasserstoff mit nicht in Reaction getretenem Chlor und Chlorschwefel, welch letzterer neben mitgerissenem Nitrotoluol durch ein Kühlrohr zurückgehalten wurde. Sobald in dem austretenden Gasgemenge keine nennenswerthen Quantitäten von Salzsäure mehr nachgewiesen werden konnten, — was bei Anwendung von 100 g Nitrotoluol nach ca. 10 Stunden der Fall war — wurde die Operation unterbrochen und das Reactionsproduct behufs Zerstörung des darin enthaltenen Chlorschwefels mit Wasser behandelt. Durch Einleiten von Wasserdampf wurden dann aus der von ausgeschiedenem Schwefel stark getrübten Flüssigkeit die flüchtigen Producte übergetrieben und die ölführenden Destillate in zwei getrennten Partien aufgefangen. Nach der Abscheidung des Wassers von den öligen Producten ergab sich, dass der zuerst übergegangene Theil im Wesentlichen aus unverändertem Nitrokohlenwasserstoff bestand; der schwerer flüchtige Theil schied nach mehrtägigem Stehen bei niedriger Temperatur gut ausgebildete rhombische Krystalle (ca. 15 pCt. vom Gewicht des angewandten Nitrotoluols) ab, welche sich nach dem Abpressen des anhängenden Oels und Umkrystallisiren aus Alkohol als reines, bei 47° schmelzendes *o*-Nitrobenzylchlorid erwiesen.

Behufs weiterer Charakterisirung wurde dieses Chlorid durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat in den bei 74° schmelzenden *o*-Nitrobenzylalkohol und letzterer durch Behandeln mit

---

[1]) Bull. Soc. Chim. de Paris, 594, s. auch Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden f. organ.-chem. Lab. S. 44.

[2]) Diese Berichte VIII, 1101, s. auch Greiff, diese Berichte XIII, 288.

wenig Chromsäuregemisch in den Aldehyd, mit einem Ueberschuss dagegen in die bei 147° schmelzende *o*-Nitrobenzoësäure übergeführt.

Andere mit Wasserdampf flüchtige Producte entstehen unter den angegebenen Bedingungen nicht; dagegen scheidet sich auch bei Anwendung starker Kälte nicht die gesammte Menge des gebildeten *o*-Nitrobenzylchlorids aus dem Destillat aus.

Behufs Ermittlung des Gehalts des *o*-Nitrotoluols an gelöstem Chlorid bedienten wir uns nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zur Trennung der beiden Körper der von Gabriel[1]) entdeckten schwer löslichen Phtalimidverbindung des *o*-Nitrobenzylchlorids, welche beim längeren Kochen einer alkoholischen Lösung des Chlorids mit Phtalimidkalium entsteht. Da *o*-Nitrotoluol unter denselben Verhältnissen nicht verändert wird, liess sich auf diesem Wege feststellen, dass ca. 30 pCt. des in Arbeit genommenen Nitrokohlenwasserstoffs in das entsprechende Chlorid übergeführt worden waren. Für die Einleitung der Reaction genügen schon geringe Mengen von Schwefel; doch liess sich weder durch Anwendung von mehr Schwefel noch durch sonstige Abänderungen der Versuchsbedingungen eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute erzielen. Schwefelmono- und dichlorid wirken für sich nur im geschlossenen Rohr chlorirend; bei Temperaturen über 140° entsteht neben *o*-Nitrobenzylchlorid eine schwefelhaltende, leicht krystallisirende Substanz, deren Studium jedoch ausserhalb des Rahmens unserer Arbeit liegt.

Stuttgart, im Juli 1892.

Chem. technolog. Lab. d. techn. Hochschule.

354. M. Conrad: Ueber die sogenannte Isarabinsäure.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die vor einiger Zeit von M. Ballo veröffentlichte Abhandlung[2]) über die Reduction der Weinsäure enthält eine höchst auffallende und unwahrscheinliche Ansicht über das durch Einwirkung von Eisenvitriol auf Weinsäure entstehende Product — die sogenannte Isarabinsäure, so dass ich es der Mühe werth hielt, diese Arbeit zu wiederholen. Die hierbei erzielten Resultate führten mich zu derselben Anschauung, die inzwischen auch von Hrn. Scheibler[3]) geäussert wurde, dass

[1]) Diese Berichte XX, 2227.
[2]) Diese Berichte XXII, 750.
[3]) Diese Berichte XXV, 1964.

nämlich das Eisenvitriol bei dieser Reaction nicht als reducirendes, sondern als wasserentziehendes Agens in Betracht kommt. Ich mache diese Mittheilung nur deshalb, weil sie noch eine Ergänzung des von Scheibler beigebrachten Beweismaterials enthält.

100 g Weinsäure und 100 g Eisenvitriol wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 15 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich etwa 20 g eines sehr feinen weissgrauen Niederschlages abschieden.

Die klare Lösung wurde stark eingeengt und der Rückstand, welcher noch grosse Mengen unveränderten Ausgangsmaterials enthält, mit Alkohol extrahirt. Den erhaltenen Auszug neutralisirte ich mit Baryumcarbonat und dampfte die von den unlöslichen Baryumsalzen abfiltrirte Lösung zur Trockne ein. Ich erhielt hierbei etwa 13 g eines in weissen glänzenden Blättchen krystallisirenden Baryumsalzes. Dasselbe ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die wässrige Lösung dieses Baryumsalzes führte ich mittelst Kaliumcarbonat in das leicht lösliche Kaliumsalz über. Die concentrirte wässrige Lösung desselben, mit einem Ueberschuss von Essigsäure und Weingeist versetzt, gab einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser als Weinstein erwies und jedenfalls durch theilweise Zersetzung des vorher einheitlichen Baryumsalzes entstanden ist.

Ber. für $KHC_4H_4O_6$		Gefunden
K	20.74	20.51 pCt.

Das alkoholische Filtrat von dem sauren Kaliumtartrat enthält ein in Wasser und Weingeist leicht lösliches Salz, das als das saure Kaliumsalz der sogenannten Isarabinsäure aufzufassen ist.

0.5177 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2147 g Kaliumsulfat = 18.58 pCt. Kalium.

Die Isarabinsäure ist aber eine höchst unbeständige, leicht in Weinsäure zerfallende Substanz. Wird das Kaliumsalz derselben mit Bleiessig gefällt, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat von Schwefelblei eingeengt, so erhält man eine krystallinische Säure, die alle Eigenschaften der Weinsäure zeigt. Ihre wässrige Lösung giebt mit Kaliumacetat einen Niederschlag von Weinstein.

0.6266 g Kaliumsalz getrocknet bei 110° gaben 0.2826 g Kaliumsulfat = 20.22 pCt. Kalium.

Erhitzt man die wässrige Lösung des isarabinsauren Kaliums nur einige Minuten mit Kalilauge und säuert dann mit Essigsäure an, so fällt ebenfalls Weinstein aus.

Der auf verschiedene Weise erfolgte Uebergang der Isarabinsäure in Weinsäure widerlegt die von Ballo behauptete Entstehung derselben durch Reduction der Weinsäure und damit auch die daran geknüpften pflanzenphysiologischen Hypothesen.

355. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Aethylester der inactiven Aepfelsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 19. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einiger Zeit habe ich die Darstellung der inactiven Aepfelsäure aus Oxalessigester beschrieben [1]). Es ist dabei nachzutragen, dass bei derselben Reaction auch der Aethylester der Aepfelsäure erhalten werden kann:

$$COOC_2H_5 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + H_2 = COOC_2H_3 . CHOH . CH_2 . COOC_2H_5.$$

Der Oxalessigester wird genau, wie angegeben, reducirt. Man führe die Reduction möglichst rasch und in stets sauer gehaltener Lösung unter guter Kühlung durch. Zu empfehlen ist es, das Natriumamalgam in Portionen von etwa 20 g zuzugeben. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird mit Natronlauge nahezu, aber nicht vollständig, neutralisirt und sofort zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Die trocken filtrirte Aetherlösung wird durch Destillation von der Hauptmenge Aether befreit und hinterlässt schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure den Aepfelsäureester als farbloses Oel, das durch Destillation im Vacuum gereinigt wird. Im günstigen Falle entspricht die Menge etwa der Hälfte des angewendeten Oxalessigesters. Die wässrige Lösung ergiebt ausserdem noch beträchliche Mengen Aepfelsäure.

Der Ester siedet unter einem Druck von 27 mm bei 150—152°. Er ist vollkommen frei von Oxalessigester, denn er giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Ein Tropfen auf Lakmuspapier und mit Wasser angefeuchtet, färbt dieses rasch roth. Das specifische Gewicht bei 21° auf Wasser von 4° bezogen, wurde zu 1.124 gefunden.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3416.

	Gefunden		Ber. auf $C_8H_{14}O_5$.
C	50.4	50.3	50.5 pCt.
H	7.5	7.5	7.4 »

Der reine Ester destillirt unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei 255°. Analyse II ist mit einem auf diese Weise behandelten Präparate ausgeführt.

Diese Beobachtung zeigt, dass der Ester ein sehr beständiger Körper ist und weit weniger leicht Wasser abspaltet als die freie Säure. Nun geben Anschütz und Bennert[1]) an, dass der Linksäpfelsäuredimethylester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in Fumarsäuremethylester und Wasser zerfällt. Würde sich der Aethylester in gleicher Weise spalten, dann wäre dies ein höchst merkwürdiger Unterschied zwischen den Estern der aktiven und der inactiven Aepfelsäure. Nach allem, was wir über die optisch isomeren Substanzen wissen, ist aber eine solche Verschiedenheit sehr unwahrscheinlich und es wäre daher von Interesse, Genaueres über das Verhalten des Linksäpfelsäureäthylesters[2]) zu erfahren.

Verseift man den in diesen Zeilen beschriebenen Ester in der Weise, wie ich es bei der β-Methyläpfelsäure[3]) angegeben habe so erhält man das Natriumsalz der inaktiven Aepfelsäure als weisses Krystallpulver.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_4O_5Na_2$
Na	25.6	25.8 pCt.

Das Salz zerfliesst an feuchter Luft und ist aus wässriger Lösung kaum anders als syrupartig zu erhalten. Zur Reindarstellung ähnlicher Natriumsalze ist daher die angeführte Art des Verseifens sehr zu empfehlen, zumal da man aus denselben die Säuren quantitativ und in sehr reinem Zustande gewinnen kann, wenn man verfährt, wie folgt. Das Natriumsalz wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit etwas Alkohol angerieben und mit siedendem Aether wiederholt ausgezogen. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Aepfelsäure sofort in reinen weissen Krystallen.

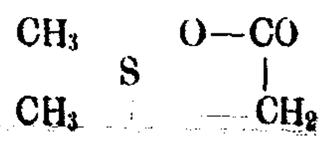
[1]) Ann. Chem. Pharm. 254, 164.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1952.
[3]) Diese Berichte XXV, 1484.

356. Alfred Delisle: Ueber Thetincarbonsäuren.

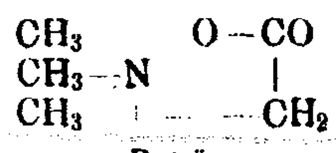
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor nahezu 15 Jahren haben Crum Brown und Letts[1]) eine Reihe homologer schwefelhaltiger Verbindungen beschrieben, die ihrer Constitution nach dem Betaïn sehr nahe stehen und daher den Namen »Thetine«, an Thio und Betaïn erinnernd, erhalten haben:



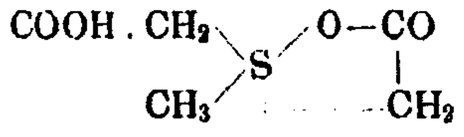
wasserfreies Dimethylthetin

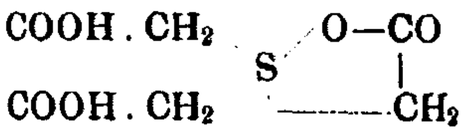


Betaïn

Die Thetine sind Körper von schwach basischen Eigenschaften, deren bromwasserstoffsaure Salze durch Zusammenbringen von Methylsulfid, Aethylsulfid u. s. w. mit Bromessigsäure erhalten werden.

Von dem Dimethylthetin leiten sich nun die folgenden Carbonsäuren ab:





Diese Säuren, sowie ihre Homologen, sind, wie ich gefunden habe, ungemein leicht zugänglich. Die eben angeführten z. B. werden durch Erhitzen von thiodiessigsaurem Natrium bezw. methylthioessigsaurem Natrium mit der äquimolecularen Menge von chloressigsaurem Natrium in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Aehnlich wie chloressigsaures Natrium reagirt auch α-brompropionsaures Natrium.

Von den Thetincarbonsäuren ist bis jetzt die Dimethylthetindicarbonsäure $C_6H_8O_6S$ am eingehendsten studirt worden. Zu ihrer Darstellung ist es nicht nöthig von der reinen Thiodiessigsäure auszugehen, sondern man verfährt mit Vortheil folgendermaassen:

100 g Chloressigsäure werden in 200 ccm Wasser gelöst und nach der Neutralisation mittelst Natriumcarbonat durch die berechnete Menge frisch bereiteten Natriumsulfids (Na_2S) zersetzt. Die heiss gewordene Lösung lässt man erkalten und versetzt sie alsdann mit einer aus 50 g Chloressigsäure bereiteten concentrirten Lösung von chloressigsaurem Natrium. Dieses Gemisch, welches genau

[1]) Edinburgh soc. Trans. **28**, S. 571 und 583.

neutral reagiren soll, wird 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es vollzieht sich dabei folgende Reaction:

$$COONa . CH_2 . S . CH_2 . COONa + CH_2Cl . COONa = NaCl + COONa . CH_2 . S(CO-CH_2) . CH_2 . COONa$$

Auf Zusatz von Salzsäure und etwas Aether fällt beim Durchschütteln der Flüssigkeit die neue Säure vollständig aus. Sie wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Die Dimethylthetindicarbonsäure krystallisirt in der Regel in kleinen, derben farblosen Krystallen von sehr schönem Glanze; sie schmilzt unter Zersetzung bei 157—158°.

Ber. für $C_6H_8O_6S$		Gefunden
C	34.62	34.59 pCt.
H	3.85	4.02 »

In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in heissem; organische Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. nehmen keine Spur davon auf. Dagegen löst sie sich in concentrirter Salzsäure reichlich auf; es entsteht dabei die salzartige Verbindung $C_6H_8O_6S . HCl$, die aber nicht sehr beständig ist, sondern leicht in ihre Componenten. Chloressigsäure und Thiodiessigsäure, zerfällt. Ueberschichtet man z. B. die Dicarbonsäure mit absolutem Alkohol, so löst sich dieselbe während des Einleitens von trockenem Salzsäuregas darin auf unter Bildung der Ester der Chloressigsäure und der Thiodiessigsäure. Bei der Reduction mittelst Natriumamalgam entstehen Essigsäure und Thiodiessigsäure.

Von den Salzen der Dimethylthetindicarbonsäure seien hier nur die folgenden angeführt.

Silbersalz. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, bisweilen auch in Blättchen und ist sehr beständig.

Ber. für $C_6H_6O_6SAg_2$		Gefunden
Ag	51.18	51.21 pCt.

Das Baryumsalz krystallisirt während des Eindampfens seiner Lösung auf dem Wasserbade in centrisch gruppirten, langen seideglänzenden Nadeln.

0.2970 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0.2020 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_6H_6O_6SBa$		Gefunden
Ba	39.99	39.98 pCt.

Das Natriumsalz wurde in glänzenden prismatischen Nadeln erhalten, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

0.4089 g Substanz (lufttrocken) verloren beim Erhitzen auf 100—105° 0.0698 g Wasser und gaben 0.1919 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_6H_6O_6SNa_2 + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	17.64	17.11 pCt.
N	15.03	15.23 »

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen saure Salze sich bilden, dagegen konnten die alkalisch reagirenden Alkalisalze erhalten werden, die sich von der dreibasischen Säure $HO.S:(CH_2.COOH)_3$ ableiten.

Sehr interessant ist das Verhalten der Dimethylthetindicarbonsäure bei der trockenen Destillation.

Wird die Säure in einem Schwefelsäure-Bad vorsichtig erhitzt, so entweicht mit dem Beginn des Schmelzens derselben Kohlensäure und es destillirt ein sehr leicht flüchtiger Körper über, der unschwer als Dimethylsulfid zu identificiren ist. Im Kolben bleibt in bedeutender Menge (ca. 40 pCt. der angewandten Substanz) ein flüssiger, braun gefärbter Rückstand, der sich durch einmalige Destillation glatt in zwei Fractionen zerlegen lässt, von denen die eine bei 162—164°, die andere bei 252—254° übergeht. Die beiden Verbindungen sind die Methylester der Methylthioessigsäure bezw. der Thiodiessigsäure. Die Zersetzung der Säure verläuft demnach wahrscheinlich im Sinne der folgenden Gleichung:

$$3\,C_6H_8O_6S = 6\,CO_2 + CH_3.S.CH_3 + CH_3.O.CO.CH_2.S.CH_3 + (CH_3O.CO.CH_2)_2.S.$$

Die Entstehung des Methylthioessigsäuremethylesters findet ihre Erklärung durch die Annahme einer einfachen Umlagerung des unter Kohlensäureabspaltung nascirenden Dimethylthetins, während die Bildung des Methylesters der Thiodiessigsäure jedenfalls mit dem Auftreten des Dimethylsulfids Hand in Hand geht.

Die Dimethylthetinmonocarbonsäure krystallisirt in würfelähnlichen glänzenden Krystallen, die schwach opalisiren und bei 150° unter Zersetzung schmelzen.

Nebenbei sei bemerkt, dass auch das Betaïn des Pyridins leicht durch Erhitzen von Pyridin mit chloressigsaurem Natrium erhalten werden kann. Aus der eingeengten Lösung krystallisirt es in glänzenden, blättrigen Krystallen. Durch Umkrystallisiren derselben aus wenig Wasser werden grosse rhombenförmige Tafeln erhalten. Die wässrige Lösung des Pyridinbetaïns (nicht des salzsauren Salzes,

wie v. Gerichten[1]) angiebt) färbt sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau.

Ich denke, die in dieser Abhandlung vorläufig angezeigten Versuche fortzusetzen und behalte mir eingehende Mittheilungen darüber vor.

357. J. Piccard: Ueber Cantharen; Bemerkung zur Mittheilung von A. Baeyer, (diese Berichte XXV, 2122).

(Eingegangen am 18. Juli.)

Im letzten Hefte dieser Berichte schliesst Hr. A. v. Baeyer seine interessante Mittheilung über ein terpenartiges Dihydroparaxylol mit dem Satze:

»Schliesslich sei bemerkt, dass das Cantharen wahrscheinlich das entsprechende Derivat des Orthoxylols ist.«

Um einem etwaigen Missverständniss vorzubeugen, erlaube ich mir an Folgendes zu erinnern:

Nachdem ich im Jahre 1877 (diese Berichte X, 1504) die Cantharsäure, im Jahre 1878 (diese Berichte XI, 2120) das Cantharen entdeckt, im Jahre 1879 (diese Berichte XII, 577) diesen letreren Körper auf eine noch glattere Weise erhalten, habe ich ihn nicht nur ausdrücklich und wiederholt als Orthoxyloldihydrür, als erstes und niedrigstes Terpen der Orthoreihe bezeichnet, sondern ich habe in der letztcitirten Mittheilung (S. 579), durch Ueberführung des Cantharens in Orthotoluylsäure und Orthophtalsäure alle experimentellen Beweise für diese Annahme geliefert. Dies vor 14 resp. 13 Jahren.

Noch später (1886) (diese Berichte XIX, 1406) schrieb ich:

»Was das Cantharen, $H_2.C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\ (1)\\CH_3\ (2)\end{matrix}$, also Orthoxyloldihydrür betrifft, so ist es vielleicht nicht überflüssig zu wiederholen, dass dasselbe sowohl der Homologie nach, wenn man die Terpene als Dialkyl-Benzoldihydrüre definirt, wie namentlich wegen seiner auffallend terpenartigen Eigenschaften (Geruch, eminente Oxydirbarkeit, Firnissbildung) als erstes mögliches Terpen überhaupt, und speciell als erstes der Orthoreihe zu betrachten ist.«

Die Stellung des Cantharens im chemischen System war somit längst festgestellt. In diesem Sinne und von so hervorragender Seite kommend, kann oben ausgeführte Bemerkung des Hrn. v. Baeyer nur willkommen sein.

[1]) Diese Berichte XV, 1251.

358. E. Drechsel: Eine neue Reaction gewisser Xanthinkörper; vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Jahn.)

Wenn man die Lösung eines harnsauren Alkalis mit der Lösung eines Kupferoxydsalzes versetzt, so entsteht bekanntlich ein missfarbiger Niederschlag, der schnell zu weissem harnsaurem Kupferoxydul wird, welches durch Alkalien nicht zersetzt wird. Ich habe nun gefunden, dass auch die meisten Xanthinkörper, vor Allem Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, im Stande sind ähnliche Verbindungen zu geben, wenn man entweder ihre ammoniakalische Lösung mit einer ebensolchen Lösung von Kupferchlorür versetzt, oder in ihrer alkalischen, mit Fehling'scher Flüssigkeit versetzten Lösung das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. Kocht man eine solche Lösung und tröpfelt eine wässrige Dextroselösung hinzu, so fällt nicht rothes oder gelbes Kupferoxydul aus, sondern ein weisser flockiger Niederschlag, welcher die betreffende Kupferoxydulverbindung ist, und derselbe oder ein ganz ähnlicher Niederschlag entsteht schon in der Kälte auf Zusatz eines Hydroxylaminsalzes. Die Niederschläge ähneln sehr den Silberverbindungen der Xanthinkörper; an der Luft oxydiren sich dieselben nur langsam. Hr. stud. Paul Balke hat die nähere Untersuchung dieser Verbindungen übernommen und wird seinerzeit über die Resultate derselben berichten; Zweck dieser Zeilen ist nur, ihm dieses Arbeitsfeld zu sichern.

359. E. Drechsel und Theodor Richard Krüger: Zur Kenntniss des Lysins.

(Eingegangen am 23. Juli, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im vorigen Wintersemester haben wir eine Untersuchung über das Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$ begonnen, deren gemeinschaftliche Fortsetzung aber durch die Uebersiedlung des Einen von uns nach Bern unmöglich geworden ist; da wir indessen bereits einige nicht ganz uninteressante Resultate erhalten haben, so mögen dieselben trotz ihrer Unvollständigkeit im Folgenden kurz beschrieben werden.

Das Material für unsere Untersuchungen stammte aus Caseïn; ca. 60 g des schön krystallisirten Chloroplatinates, $C_6H_{14}N_2O_2 . H_2PtCl_6 + C_2H_6O$, wurden in Wasser gelöst, der Krystallalkohol verjagt (derselbe wurde im Destillat durch die Jodoformreaction nachgewiesen) dann das Platin durch Schwefelwasserstoff in der Siedehitze gefällt und das Filtrat eingedampft. So wurde das Lysindichlorhydrat, $C_6H_{14}N_2O_2 . 2\,HCl$ erhalten, dessen wässrige Lösung stark sauer auf Lakmus und Congo reagirt. Dasselbe verliert beim Erhitzen auf 130° nur wenig an Gewicht. 0.7163 g hatten nach 14 Stunden bei 120—130° nur 0.0210 g = 2.9 pCt. Gewichtsverlust erlitten, so dass es also auf diesem Wege nicht gelingt, das Di- in das Monochlorhydrat umzuwandeln.

Da sich dieses Salz zu den weiter unten zu erwähnenden Versuchen nicht sehr geeignet erwies, so suchten wir daraus das freie Lysin abzuscheiden. Mit Silberoxyd ging dies nicht gut, weil sich viel von demselben auflöst; wir zogen es daher vor, das krystallisirte Dichlorhydrat mit der berechneten Menge conc. Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte und in dem rückständigen Syrup kein Chlor mehr nachweisbar war. Schwärzung findet dabei nicht statt, der farblose Syrup krystallisirt beim Erkalten in schönen strahligen Massen. Derselbe wurde in Wasser gelöst und die Lösung kochend heiss mit Barytwasser genau ausgefällt; darauf wurde vom Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat eingedampft, wobei der Rückstand krystallisirte. Derselbe war jedoch kein reines Lysin, sondern ein kohlensaures Salz desselben, da er mit Salzsäure stark aufbrauste. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Für die Formel: $2\,C_6H_{14}N_2O_2 + CO_2 = C_{13}H_{28}N_4O_6$, berechnen sich folgende Werthe:

		Berechnet	Gefunden		
C_{13}	156	46.43	46.19	—	pCt.
H_{28}	28	8.33	8.13	—	»
N_4	56	16.67	—	16.83	»
O_6	96	28.57	—	—	»
	336	100.00			

Die Zusammensetzung der Substanz entspricht sonach derjenigen des carbaminsauren Ammons: $2\,NH_3 + CO_2$ und der Körper ist vielleicht als lysincarbaminsaures Lysin: $C_6H_{13}NO_2 . NH . CO . O . H_3N . C_6H_{12}NO_2$ aufzufassen. Wird derselbe im kohlensäurefreien Luftstrom auf 110° erhitzt, so scheint er die Kohlensäure abzugeben.

0.2466 g verloren bei 110° 0.0313 g = 12.69 pCt. an Gewicht (ber. 13.09 pCt. für Kohlensäure).

Die Leucine $C_nH_{2n+1}NO_2$ stehen bekanntlich zu den Alkylaminen in einer einfachen Beziehung: $C_nH_{2n+1}NO_2 = C_{n-1}H_{2n+1}N + CO_2 = C_mH_{2m+3}N + CO_2$; für das Lysin und seine Homologen würde die analog gebildete Gleichung lauten:

$C_nH_{2n+2}N_2O_2 = C_{n-1}H_{2n+2}N_2 + CO_2 = C_mH_{2m+4}N_2 + CO_2$,

d. h. sie würden bei der Abspaltung von Kohlensäure Alkylendiamin liefern müssen, das Lysin speciell also Pentamethylendiamin $C_5H_{10}.(NH_2)_2$ oder ein Isomeres desselben. Die Spaltung des Lysins zu bewirken, haben wir viele Versuche angestellt, allein ohne rechten Erfolg, d. h. es war uns bisher nicht möglich, eine glatte Zersetzung zu erzielen; das reine Lysin zersetzt sich beim Erhitzen für sich unter Bildung alkalischer Dämpfe, wobei sehr starke Bräunung eintritt und viel Kohle zurückbleibt, während doch das Leucin ziemlich glatt in Kohlensäure und Amylamin zerfällt. Wird reines Lysindichlorhydrat, $C_6H_{14}N_2O_2 . 2HCl$, für sich im Oelbade erhitzt, so schmilzt dasselbe bei 217° und zersetzt sich dann bei weiterem Erhitzen bis auf 261°, wobei Salmiak sublimirt, während Salzsäure, Wasser und Kohlenoxyd entweichen. Letzteres Gas wurde an seiner Brennbarkeit, sowie durch sein Verhalten gegen Palladiumchlorür und gegen Hämoglobin mit aller Sicherheit nachgewiesen. In anderen Versuchen wurde das Lysindichlorhydrat auf dem Wasserbade mit überschüssiger Kalkmilch zur Trockne verdampft und der Rückstand im Wasserstoffstrome destillirt; in allen Fällen wurden basische Producte von eigenthümlichem, an Coniïn erinnernden Geruche erhalten, aber in zu geringer Menge, als dass es uns bis jetzt gelungen wäre, reine Producte daraus abzuscheiden. Bei einigen Versuchen wurde der wässrige Theil des Destillates mit Natronlauge und Chlorbenzoyl behandelt, und dabei eine verhältnissmässig grosse Menge eines Oeles erhalten, welches beim Stehen in der Kälte allmählich krystallisirte. Der Schmelzpunkt der öfters aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Substanz (dieselbe ist sehr leicht löslich darin) lag bei 42.6° (Mittel aus 2 Bestimmungen); sie enthielt nur eine geringe Menge Stickstoff (0.2—0.76 pCt. nach Kjeldahl bezw. Dumas bestimmt), und gab trotz aller auf die Reinigung verwandten Mühe und Sorgfalt bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen. So gaben z. B. bei äusserst sorgfältigem Arbeiten 0.2809 g der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz 0.7313 g Kohlensäure = 0.1994 g Kohlenstoff = 70.98 pCt. Kohlenstoff, und 0.1068 g Wasser = 0.0119 g Wasserstoff = 4.23 pCt. Wasserstoff.

Aus diesen Werthen lässt sich keine einfache Formel ableiten. Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien, oder beim Erhitzen im Wasserdampfstrom auf 112—120° spaltet der Körper viel Benzoësäure ab, und gleichzeitig entsteht eine anscheinend basische Substanz, welche aus saurer Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt wurde, aber

ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte. In mancher Hinsicht ähnelt der Körper dem Benzoësäureanhydrid, allein dieses entsteht aus benzoësaurem Natron mit Chlorbenzoyl bei Gegenwart von Natronlauge nicht, während in den Versuchen mit dem Destillate des Lysins jene Substanz leicht und in ziemlich grosser Menge gebildet wurde. Vielleicht geben spätere Versuche, die nach Beschaffung neuen Materials angestellt werden sollen, über diese Verhältnisse den gewünschten Aufschluss.

Bern, den 20. Juli 1892.

360. Rudolf Cohn: Ueber das Auftreten acetylirter Verbindungen nach Darreichung von Aldehyden [1]).

(Aus dem Universitätslaboratorium für med. Chemie zu Königsberg i/Pr.)

(Eingegangen am 22. Juli: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Versuche, die Herr Prof. Jaffe und ich vor mehreren Jahren über das Verhalten des Furfurols im Thierkörper anstellten[2]), führten zu dem Resultate, dass dasselbe sich der Hauptsache nach analog dem Benzaldehyd, resp. der Benzoësäure verhält, insofern es nämlich bei Säugethieren zum Theil als Brenzschleimsäure, zum bei weitem grösseren Theil jedoch unter Paarung dieser mit Glycocoll als Pyromykursäure, bei Hunden noch in Verbindung mit Harnstoff als pyromykursaurer Harnstoff, bei Vögeln[3]) unter Paarung mit Ornithin als Furfurornithursäure neben grossen Mengen freier Brenzschleimsäure ausgeschieden wird. Daneben hatten wir jedoch noch eine Synthese bei Kaninchen und Hunden entdeckt, die bisher im Thierkörper ganz ohne Analogie dastand: Das Furfurol tritt nämlich als solches mit Essigsäure unter Wasseraustritt zu der Furfuracrylsäure zusammen, $C_4H_3O.COH + CH_3.COOH = C_4H_3O.CH:CH.COOH + H_2O$, die noch ihrerseits mit Glycocoll gepaart als Furfuracrylursäure den Organismus verlässt. Es entspricht diese Synthese bekanntlich derjenigen der zur Benzolreihe gehörigen Zimmtsäure, die nach der Perkin'schen Synthese aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron leicht erhalten werden kann.

[1]) Eine ausführliche Mittheilung erscheint demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie.

[2]) Diese Berichte XX, 2311.

[3]) Diese Berichte XXI, 3461.

Das Auftreten dieser Synthese im Thierkörper erschien uns so merkwürdig, dass wir jetzt Untersuchungen darüber anstellten, ob dieselbe in ihm eine verbreitetere ist, oder nur in diesem vereinzelten Falle nach Furfuroldarreichung in die Erscheinung tritt. Wir prüften darauf hin eine Reihe von Aldehyden, die zunächst ein negatives Resultat ergaben, sodass ich mich an dieser Stelle darüber sehr kurz fassen kann. Nach Benzaldehyd gelang es uns keine Zimmtsäure mit Sicherheit nachzuweisen, ja selbst in den Thierkörper eingeführte Zimmtsäure wurde fast vollständig in Benzoësäure zurückverwandelt. Gleichfalls negativ nach dieser Richtung hin verliefen Versuche mit Thiophenaldehyd, der sich von dem Furfurol nur durch das Vorhandensein eines Schwefel- an Stelle des Sauerstoffatoms im Ring unterscheidet. Da die Ergebnisse etwas von denjenigen nach Einführung von Thiophensäure[1]) abweichen, möchte ich mir erlauben, sie etwas genauer zu schildern.

Vom Thiophenaldehyd standen uns wegen seines hohen Preises und der Schwierigkeit seiner Darstellung nicht grössere Mengen zur Verfügung. Es gelang uns nach längerer Arbeit etwas über 20 g rein darzustellen, die wir an Kaninchen und einen Hund verfütterten. Aus dem Urin von 3 Kaninchen, die zusammen 5.9 g als Emulsion innerlich erhielten, konnten wir etwa 3 g Thiophenursäure darstellen, ungepaarte Thiophensäure wurde nicht gefunden, ebenso keine Spur einer Acrylsäureverbindung.

Darauf gaben wir einem Hunde bei Brod- und Milchnahrung an 4 Tagen je 3 g Thiophenaldehyd subcutan. Die Urine wurden immer frisch eingedampft, mit kochendem Alkohol extrahirt, die Alkoholextracte abgedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Nach einmaligem Schütteln schied sich in der schwefelsauren wässrigen Lösung eine Menge nadelförmiger Krystalle ab, die sich erst nach 11maligem Ausschütteln mit immer erneuten grossen Portionen Aether in diesem vollständig aufgelöst hatten. Beim Abdestilliren auf etwa $^1/_2$ Liter schieden sich zunächst Krystalle ab, im Ganzen 3 g; beim weiteren Eindampfen auf etwa 100 ccm und ebenso beim Versetzen des letzten Aetherrückstandes mit Wasser erhält man zusammen fernere 3 g Krystalle. Letztere schmolzen bei 170° und erwiesen sich nach ihren sonstigen Eigenschaften, der Analyse ihres Barytsalzes und einer Schwefel-Bestimmung als Thiophenursäure. Ein abweichendes Verhalten zeigten die 3 g, die sich zuerst aus dem Aether abgeschieden hatten und die schon bei 134° schmolzen. Sie wurden in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Benzol versetzt; es schieden sich zarte, farblose Nadeln ab, die bei 136° schmolzen. Da es sich nach ihrem Verhalten um eine Harnstoffver-

[1]) Diese Berichte XXI, 3458.

bindung zu handeln schien, so wurden zum Beweise dessen 0,48 g der reinen Substanz in Wasser gelöst, worin sie sich in der Kälte mässig schwer lösen, mit Barythydrat alkalisch gemacht, der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat zur Trockne verdampft, mit Alkohol abs. verrieben mehrere Stunden stehen gelassen, der Alkohol abfiltrirt und zur Gewinnung des Harnstoffs eingedampft, das Barytsalz in Wasser gelöst und mit Alkohol und Aether gefällt.

Nach dem Verdampfen des Alkohols bleiben lange spitze Nadeln zurück, die sich in wenig Alkohol abs. trübe lösen, das klare eingeengte Filtrat wird mit Benzol versetzt; es scheiden sich über 1 cm lange, farblose, zarte Nadeln aus, die bei 132° schmelzen, mit Salpetersäure die charakteristischen Krystalle des salpetersauren Harnstoffs geben, beim Erhitzen im trockenen Röhrchen Ammoniak entwickeln, der Rückstand giebt Biuretreaction. Es ist also Harnstoff.

Das Barytsalz bildet kleine Nadeln, von denen nach zweimaligem Umkrystallisiren eine Baryumbestimmung gemacht wird.

0.3983 g bei 105° getrocknet, geben 0.3717, Verlust = 0.0266 = 6.7 pCt. Wasser. Baryumsulfat = 0.1704; Baryum = 0.1002 = 26.9 pCt. des wasserfreien Salzes. Verlangt: Wasser = 6.7 pCt.; Baryum = 27.1 pCt.

Schliesslich wurde von der Harnstoffverbindung, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol zarte, asbestglänzende Nadeln bildet, welche wieder bei 136° schmelzen, eine Stickstoffbestimmung nach Dumas gemacht.

0.1382 g, bei 100° getr., gaben N = 20.6 ccm bei t = 22° und B = 769.5 mm. N = 17.1 pCt., verl. N = 17.1 pCt. Es ist also thiophenursaurer Harnstoff. Ungepaarte Thiophensäure wurde nicht gefunden und ebensowenig die gesuchte Acrylsäureverbindung. Man konnte daran denken, dass dieselbe zwar gebildet, aber im Organismus wieder in Thiophensäure zurückverwandelt wird, analog dem Verhalten der Zimmtsäure und der Furfuracrylsäure. Diese Vermuthung erhält eine gewisse Stütze durch folgenden Versuch:

Aus 5 g Thiophenaldehyd wurde durch 8stündiges Kochen am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron in dem für die Zimmtsäuresynthese vorgeschriebenen Verhältniss Thiënylacrylsäure dargestellt. Wir erhielten nach dem Umkrystallisiren 0.27 g lange, brüchige, farblose Nadeln, die bei 144—145° schmolzen. Sie wurden als Natriumsalz einem Kaninchen subcutan injicirt und der Urin der nächsten beiden Tage verarbeitet. Aus dem mit Wasser versetzten Aetherrückstand erhielten wir nach einmaligem Umkrystallisiren 0.05 g hippursäureähnliche Nadeln, die bei 171 bis 172° schmolzen und mit rauchender Salpetersäure sich nicht roth färbten (Reaction auf Thiënylacrylsäure), also Thiophenursäure sind.

Auch die Einführung von Acetaldehyd, Paraldehyd, Chloralhydrat und Vanillin, dem Methyläther des Protocatechualdehyds, führte nicht zum Nachweis einer Synthese mit Essigsäure, sodass ich hier von einer ausführlichen Darlegung dieser Versuche absehen kann.

Es war immerhin recht auffallend, dass die Versuche mit Benzaldehyd zu keinem Ergebnisse geführt hatten. Es mochte dies daran liegen, dass erstens, wie schon erwähnt, die eventuell gebildete Zimmtsäure vor ihrer Ausscheidung einer Rückverwandlung in Benzoësäure unterliegt, dann aber auch dadurch bedingt sein, dass der sichere Nachweis der Zimmtsäure neben grossen Mengen Benzoësäure bedeutende Schwierigkeiten hat. In ihren physikalischen Eigenschaften stimmen sie fast überein und die Reactionen zum Nachweis der Zimmtsäure sind sehr unsicher, selbst die mit Permanganat, die sich noch als die geeignetste erwies und die darauf beruht, dass Zimmtsäure bei vorsichtigem Versetzen mit Permanganat in Benzaldehyd übergeführt wird, der an seinem Geruch erkannt werden kann. Immerhin hat eine Reaction, die nur an unser Geruchsvermögen appellirt, ihr Missliches.

Ich dachte nun daran, mir den Nachweis der in Frage stehenden Synthese dadurch zu erleichtern, dass ich statt des gewöhnlichen Benzaldehyds einen substituirten wählte und zwar erschienen mir als sehr geignet hierzu die 3 Nitrobenzaldehyde, da die 3 zugehörigen Zimmtsäuren einen um ca. 40° höheren Schmelzpunkt aufweisen, als die ihnen entsprechenden Benzoësäuren, sodass ich eher hoffen konnte sie aus einem Gemenge beider zu isoliren.

A. Metanitrobenzaldehyd.

Zunächst wählte ich zu meinen Versuchen den *m*-Nitrobenzaldehyd als den am leichtesten zugänglichen. Fütterungsversuche mit den Nitrobenzaldehyden sind vor 5 Jahren von Sieber und Smirnow[1]) aus dem Nencki'schen Laboratorium veröffentlicht worden, die zu dem bemerkenswerthen Resultate führten, dass bei Hunden sich die Aldehyde der 3 Reihen ganz verschieden verhalten, indem der *p*-Nitrobenzaldehyd nur *p*-nitrohippursauren Harnstoff gab, der *m*-Nitrobenzaldehyd nur *m*-Nitrohippursäure und der *o*-Nitrobenzaldehyd ganz ungepaart als *o*-Nitrobenzoësäure den Thierkörper verlässt. Um dies gleich vorweg zu nehmen, so konnte ich zunächst ihre Angaben in Bezug auf den *m*-Nitrobenzaldehyd nicht bestätigen.

Nach Verabreichung von 20 g in 2 mal täglichen Dosen von 1.5 g an einen grossen Hund fand ich in den eingeengten Aetherauszügen der mit verd. Schwefelsäure angesäuerten Rückstände der alkohol. Auszüge der eingedampften Urine neben 2.8 g *m*-Nitrohippursäure 8 g einer

[1]) Monatshefte für Chemie etc. 1887.

Substanz, die sich als *m*-nitrohippursaurer Harnstoff erwies. 7½ g derselben Substanz wurden nach dem mehrfachen Ausschütteln mit Aether noch aus der schwefelsauren Lösung abfiltrirt. Die Substanz schmolz in reinem Zustande nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol bei 155°, bildete fast farblose, mikroskopisch lange, dicke, fächerförmig angeordnete Prismen, und liess sich leicht mit Hülfe von Baryumcarbonat in bekannter Weise in Nitrohippursäure und Harnstoff zerlegen. Dass Sieber und Smirnow die Harnstoffverbindung nicht fanden, liegt wahrscheinlich an ihrer Methode, sie schüttelten nicht mit Aether aus, sondern säuerten die Rückstände der alkohol. Auszüge an und filtrirten die ausgeschiedenen Krystalle ab. In wässriger Lösung ist aber die Harnstoffverbindung nicht beständig, wie mir ein Versuch ergab, bei dem ich 0.8 g aus wenig Wasser umkrystallisirte; es schieden sich 0.6 g hippursäureähnliche Nadeln aus, die bei 165—167° schmolzen, also *m*-Nitrohippursäure sind, während aus dem Filtrat sich 0.13 g fast reiner Harnstoff gewinnen liess.

Jedenfalls besteht darnach der tiefgreifende Unterschied, den Sieber und Smirnow für die 3 Reihen constatirten, nicht.

Zu einem ganz andern Resultate führten die Versuche, die ich mit *m*-Nitrobenzaldehyd bei Kaninchen anstellte. Ich gab den Aldehyd innerlich in Dosen zu 1 g, die ich in 3 — 5 ccm Alkohol löste, mittels Schlundsonde in den schon vorher mit etwas Wasser gefüllten Magen eingoss und mit grösseren Mengen Wassers herabspülte. Die Thiere vertrugen ihn sehr schlecht, gingen im Durchschnitt nach Verabreichung von 4—5 g, und zwar jeden Uebertag 1 g, zu Grunde. Die Urine wurden in der gewöhnlichen Weise verarbeitet. Aus den Aetherauszügen erhielt ich neben *m*-Nitrobenzoësäure und *m*-Nitrohippursäure, die die Hauptumwandlungsproducte darstellten, zu etwa 10 pCt. des verfütterten Aldehyds eine Substanz, die sich als *m*-Acetylamidobenzoësäure erwies. Sie schied sich beim Concentriren der Aetherauszüge zuerst aus; in einigen Fällen, als sie das nicht that, konnte sie leicht gewonnen werden, wenn man den Aether ganz abdestillirte, den Rückstand mit Wasser übergossen 24 Stunden stehen liess, die dann ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirte und die darin mitenthaltene Nitrobenzoësäure durch vorsichtiges Abspülen mit Aether entfernte. Es blieb dann die in Rede stehende Substanz zurück. Sie war sehr schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol, in kochendem Wasser löste sie sich schwer auf und schied sich fast ganz daraus beim Abkühlen ab. Aus verdünntem Alkohol oder viel heissem Wasser schied sie sich in mikroskopisch feinen, langen, stark gebogenen und baumförmig verästelten Nadeln aus, die nach etwa 10maligem Umkrystallisiren bei 248° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie sublimiren unter Entwicklung von Geruch nach Essigsäure.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

			$C_9H_9NO_3$ verl.
C	60.9	60.35	60.3 pCt.
H	5.48	5.2	5.03 »
N	7.7	(nach Kjeldahl)	7.8 »

Von Salzen wurden ein Silber- und ein Calciumsalz dargestellt.

Ersteres, aus dem Ammoniaksalz durch Fällung mit Silbernitrat erhalten, bildete nach dem Umkrystallisiren lange Nadeln, die sich rosettenförmig lagern.

Die Silber-Bestimmung ergab 37.9 pCt.; verl. 37.8 pCt.

Das Calciumsalz bildete feine Nadeln und dicke grosse Prismen. Die Analyse stimmte für die Formel $(C_9H_8NO_3)_2Ca + 3H_2O$.

H_2O gef. 12.8 pCt., verl. 12 pCt.; Ca verl. 10.1 pCt., gefunden wurden aus $CaCO_3$ berechnet Ca = 9.7 pCt., aus CaO : Ca = 10.5 pCt.

Beim Kochen mit Salzsäure zerfiel die Substanz in Essigsäure, die in dem Destillat an der Bildung von Essigäther nach dem Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure erkannt wurde, und in *m*-Amidobenzoësäure, die sowohl durch ihre physicalischen Eigenschaften, als auch durch die Analyse ihres Baryum-, Silbersalzes und eine Stickstoffbestimmung identificirt wurde.

Es ist nach Allem nicht zu bezweifeln, dass es sich hier um *m*-Acetylamidobenzoësäure handelt, die im Thierkörper sich aus *m*-Nitrobenzaldehyd gebildet hat. Auch hier findet also wie bei dem Furfurol eine Paarung mit Essigsäure unter Wasseraustritt statt, nur ist der Vorgang insofern ein verschiedener, als das Furfurol direct mit Essigsäure zusammentritt zur Furfuracrylsäure, während der Nitrobenzaldehyd erst in die Amidobenzoësäure umgewandelt wird. Die Stelle des Zusammentritts ist bei beiden also eine ganz andere:

$$C_4H_3O.COH + CH_3.COOH = C_4H_3O.CH:CH.COOH + H_2O$$

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOH} + CH_3.COOH = C_6H_4{<}^{NH.CO.CH_3}_{COOH} + H_2O.$$

Statt der von mir gesuchten *m*-Nitrozimmtsäure bildet sich also bei Kaninchen *m*-Acetylamidobenzoësäure, während bei Hunden diese Synthese überhaupt nicht nachweisbar war.

Um zu sehen, ob nach Einführung von *m*-Amidobenzoësäure die Anlagerung der Acetylgruppe vielleicht in erhöhtem Umfange Platz griffe, stellte ich damit einen Versuch bei Kaninchen an. Indess gelang es mir nicht, Acetylamidobenzoësäure dabei nachzuweisen, sondern wie schon Salkowski[1]) gefunden, trat im Urin Uramidobenzoësäure auf. Dieselbe war äusserst schwer löslich in Wasser, kry-

[1]) Zeitschr. für physiol. Chem. VII. 93.

stallisirte in baumförmig verzweigten, oder rosettenförmig angeordneten, schmalen, meist 4seitigen Prismen, die sich aus kürzeren Abschnitten zusammensetzten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 265°. Vielleicht bedarf es zum Zustandekommen der Synthese der Aldehydgruppe, indessen konnte ich einen Versuch mit Amidobenzaldehyd bisher noch nicht anstellen, da mir die Darstellung desselben nicht gelang.

B. Orthonitrobenzaldehyd.

Nach Fütterung mit diesem, den ich in einer Gesammtmenge von 10½ g an Kaninchen verabreichte, fand ich keine Spur von *o*-Acetylamidobenzoësäure, sondern nur etwa 10 pCt. der eingeführten Menge als *o*-Nitrobenzoësäure wieder. Ca. 90 pCt. waren zu Grunde gegangen. Bekanntlich verhalten sich auch ausserhalb des Thierkörpers viele Orthoverbindungen oxydirenden Einflüssen gegenüber sehr wenig resistent.

C. Paranitrobenzaldehyd.

Der Aldehyd wurde von mir nach der Richter'schen Vorschrift[1]) dargestellt durch Einwirkung von Chromylchlorid auf *p*-Nitrotoluol in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff. Ich erhielt den *p*-Nitrobenzaldehyd nach einmaligem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in zolllangen, spröden Nadeln, die bei 106—110° schmolzen. Da er sich in Wasser sowohl wie in wenig Alkohol schwer löst, gab ich ihn fein zerrieben in einer Suspension in Wasser in Dosen von je 1 g jeden Uebertag einmal.

Die Urine wurden wie gewöhnlich verarbeitet. Die in wenig Wasser gelösten Rückstände der alkoholischen Auszüge nach Verabreichung von 21 g erstarrten auf Zusatz der genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure zu einem Krystallbrei, der sich nach 6maligem Ausschütteln mit grossen Portionen Aethers in diesem vollständig löste. Beim fractionirten Abdestilliren schied sich daraus fast quantitativ eine Substanz ab, die folgende Eigenschaften zeigte:

Sie war mässig schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol, löste sich enorm schwer in kochendem Wasser auf, aus dem sie nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Entfärbung mit Thierkohle in reinem Zustande in farblosen Krystallen gewonnen wurde, die unter dem Mikroskop kuglige Aggregate von einem dichten Gewirr äusserst feiner Nadeln bildeten, die an den Rändern nach allen Seiten in korkzieher-, peitschen- oder schleifenförmigen Krümmungen ausstrahlten. Diese Form änderte sich nach oftmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht mehr und war so characteristisch, dass man an ihr das Vorhandensein der Substanz immer sofort erkennen

[1]) Diese Berichte XIX, 1061.

konnte. Für die Reinheit der Substanz bürgte der constante Schmelzpunkt von 252—254°, den auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren die aus der Mutterlauge zurückgewonnenen Krystalle zeigten, ebenso die aus einem 3 mal umkrystallisirten Kalksalz durch Ausfällung mit Essigsäure und nochmaliges Umkrystallisiren dargestellten, die gleichfalls die oben beschriebene Form darboten. In diesem ganz reinen Zustande bildet die Substanz ein lockeres, sehr leichtes Krystallpulver von kalkähnlichem Aussehen, das trocken beim Zerreiben gewissermaassen electrische Eigenschaften zeigte, indem es weit aus der Schaale spritzte und an dem Reiber haften blieb wie Eisenfeilspähne am Magneten. Die Substanz sublimirt nur zum Theil unter Entwickelung starken Geruches nach Essigsäure, sodass schon hierdurch die Anwesenheit der Acetylgruppe in ihr mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Sie ist eine Säure, die sich in Ammoniak sehr leicht löst und durch Ansäuern daraus als dicke Gallerte ausgefällt wird. In diesem frisch gefällten Zustand geht sie sehr leicht in Aether über.

Die Analysen der oft umkrystallisirten und bei 105—110° getrockneten Substanz, wobei sie kein Wasser verlor, ergaben folgende Werthe:

C	55.3	55.4	55.9	55.6	—	—	— pCt.
H	4.1	4.2	4.3	4.1	—	—	— »
N (nach Dumas) .	—	—	—	—	8.6	8.4	8.7 »

Im Mittel also: C = 55.55 pCt.; H = 4.17 pCt.; N = 8.56 pCt.

Daraus lässt sich die Formel berechnen: $C_{16} H_{14} N_2 O_7$, welche verlangt: C = 55.4 pCt.; H = 4.0 pCt.; N = 8.1 pCt.

Um einen Einblick in die Constitution der Substanz zu erlangen, machte ich Spaltungsversuche: 1. mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 150°, 2. Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler, 3. Kochen mit heissgesättigtem Barytwasser am Rückflusskühler. In allen 3 Fällen erhielt ich *p*-Nitrobenzoësäure, die als solche durch ihren Schmelzpunkt und die Analyse ihres Silbersalzes nachgewiesen wurde, und daneben geringe Mengen einer anscheinend leicht zersetzlichen Amidosäure, über deren Natur ich zunächst nicht ins Klare kommen konnte. Schliesslich gelangte ich durch folgende 2 Versuche zum Ziele: 1) Versuchte ich ein Reductionsproduct darzustellen, indem ich mich dazu einer von Claisen und Thompson[1]) speciell für die Umwandlung von Nitrosäuren angegebenen Methode bediente:

2 g der noch nicht ganz reinen Substanz vom Schmp. 247° wurden in Barytwasser in der Wärme bis zur schwach alkalischen Reaction gelöst, dann die für die Umwandlung einer Nitrogruppe berechnete

[1]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, S. 263.

Menge Eisenvitriol, ca. 25 g, in Wasser gelöst, noch warm zugefügt, Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt und auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt. Darauf wurde filtrirt und das Filtrat nach Entfernung des sehr geringen Ueberschusses von Baryt durch Kohlensäure bis auf etwa 30 ccm eingedampft, mit Essigsäure angesäuert, mehrmals mit Aether extrahirt und die Auszüge abdestillirt. Der krystallinische Rückstand ist schwach gelbbraun gefärbt, wiegt 1.6 g, wird aus kochendem Wasser, worin sich ein Theil leicht, ein anderer sehr schwer zu lösen scheint, unter Entfärbung mit etwas Thierkohle umkrystallisirt. Bei schneller Abkühlung scheiden sich 0.5 g kleine Nadeln und Blättchen aus. Sie werden nochmals aus Wasser umkrystallisirt, lösen sich darin sehr schwer auf und scheiden sich bei langsamem Abkühlen in zarten, fast 1 cm langen Nadeln aus. Nach nochmaligem Umkrystallisiren schmelzen sie bei 251°, sublimiren in wolkigen Flocken mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes und entwickeln dabei starken Geruch nach Essigsäure. Sie sind noch schwach gelblich gefärbt, wiegen jetzt 0.23 g. In ihren Eigenschaften stimmt die Substanz genau überein mit *p*-Acetylamidobenzoësäure, was durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und einen Spaltungsversuch bestätigt wurde.

Die Analyse ergab 8.06 pCt. Stickstoff; verlangt 7.8 pCt.

Der nach dieser Bestimmung noch verbleibenbe Rest der Substanz, ca. 0.01—0.02, wird mit Salzsäure in einem Reagensglase 20 Minuten gekocht, beim Abkühlen scheiden sich dicke, kurze, 4 und 6 eckige Säulen und Tafeln ab; nach Uebersättigung mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure wird mit Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten schwach gelblich gefärbte Krystalle zurücklässt, die bei 186 bis 187° schmelzen. *p*-Amidobenzoësäure schmilzt bei 186°.

Die vereinigten Mutterlaugen der hiermit nachgewiesenen *p*-Acetylamidobenzoësäure, die noch eine leichter lösliche Verbindung zu enthalten schienen, werden in's Kalksalz übergeführt, dessen Lösung auf ein kleines Vol. eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren bleiben 0.5 g Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser in langen, zarten, spröden Nadeln sich ausscheiden, bei 185—186° schmelzen und deren Mutterlauge den für *p*-Amidobenzoësäure charakteristischen Niederschlag mit essigsaurem Blei giebt.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 10.2 pCt.; verl. 10.2 pCt.

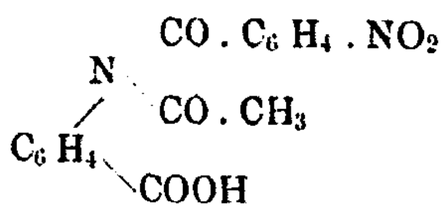
Danach zerfällt also die Substanz bei der Reduction zweifellos in anscheinend gleiche Theile *p*-Acetylamidobenzoësäure und *p*-Amidobenzoësäure.

2) machte ich nochmals einen Spaltungsversuch, indem ich 1.5 g der Substanz mit starker Salzsäure 4 Stunden am Rückflusskühler kochte; die Lösung färbte sich dabei dunkelbraun und schied nach dem Abkühlen eine Menge braunschwarz gefärbter Krystalle ab. Nach starker Verdünnung mit Wasser wurde von diesen, die 0.67 g wogen und sich wiederum als *p*-Nitrobenzoësäure erwiesen, abfiltrirt und das hellgelbe Filtrat auf dem Wasserbade 3 Mal mit Wasser zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne verdampft. Es bleiben jetzt 0.8 g Krystalle zurück, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, zum Theil sublimiren, mit Kaliumhydroxyd eine Spur Ammoniak entwickeln und mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag von Chlorsilber geben, also ein salzsaures Salz darstellen. Sie werden in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, der Trockenrückstand wiegt noch fast 0.5 g. Er wird jetzt in wenig Wasser gelöst, von einer Spur Nitrobenzoësäure abfiltrirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und mit Aether extrahirt; aus diesem erhält man nach dem Abdestilliren Krystalle, die sich an der Luft etwas kirschroth färben, vollständig sublimiren und bei 187° schmelzen. Aus wenig Wasser umkrystallisirt bilden sie farblose, stark verfilzte Nadeln, aus sehr verdünnter Lösung haarfeine, über 1 cm lange, stark gekrümmte spröde Nadeln, die in diesem ganz reinen Zustande bei 191—192° schmelzen. Sie sind in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Ihre Mutterlauge giebt mit essigsaurem Blei den für *p*-Amidobenzoësäure charakteristischen Niederschlag.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gab 10.4 pCt.; verl. für *p*-Amidobenzoësäure 10.2 pCt.

Bei dieser Spaltung zerfiel also die Substanz in annähernd gleiche Theile *p*-Nitrobenzoësäure und *p*-Amidobenzoësäure. Auf die Essigsäure, die sich gleichfalls abgespalten haben musste, wurde nicht weiter Rücksicht genommen.

Fasse ich die Resultate, die das Studium der nach Fütterung mit *p*-Nitrobenzaldehyd aus dem Kaninchenharn gewonnenen Substanz mir ergeben hat, zusammen, so führen sie für dieselbe zu der Formel:



d. h. Acetyl-*p*-nitrobenzoyl-*p*-amidobenzoësäure. Bei der Spaltung muss dieselbe in Nitrobenzoësäure, Amidobenzoësäure und Essigsäure zerfallen, während sie bei der Reduction Amidobenzoyl-acetylamidobenzoësäure giebt, die dann secundär in Amidobenzoësäure und Acetylamidobenzoësäure zerfällt.

Nun ergiebt allerdings die Summenformel dieser Verbindung nur $C_{16}H_{12}N_2O_6$, während sich aus den Analysen die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_7$ berechnen liess. Die Differenz ist also H_2O. Die Analysen waren mit der bei 105—110° getrockneten Substanz gemacht, wobei sie kein Wasser abgab. Um daher zu entscheiden, ob sie bei höherer Temperatur noch Wasser verliert, erhitzte ich ca. 0.5 g bei 150°. Sie wurde dabei nicht constant und hatte nach 6 Tagen schon 10.6 pCt. verloren, während $C_{16}H_{12}N_2O_6+H_2O$ 5.2 pCt. Wasser verlangt. Es stellte sich dabei heraus, dass die Substanz bei 150° etwas flüchtig ist, denn eine geringe Menge hatte sich, auf einem Uhrschälchen der Temperatur von 150° ausgesetzt, nach 5 Stunden bereits vollständig verflüchtigt. Es liess sich also auf diese Art nicht entscheiden, ob die Substanz *Krystallwasser enthält.*

Danach bliebe mir also nichts weiter übrig als anzunehmen, dass das eine Molekül Wasser in irgend einer Weise fest gebunden in dem Molekül steckt, vielleicht in folgender, allerdings etwas gezwungenen Weise:

$$C_6H_4\begin{cases} N<\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2\\ CO\,.\,CH_3\end{matrix}\\ COOH\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases} N<>O\\ \begin{matrix}C\,.\,OH\,.\,C_6H_4NO_2\\ C\,.\,OH\,.\,CH_3\end{matrix}\\ COOH.\end{cases}$$

Es ständen damit auch die Resultate in gewissem Einklang, die ich bei der Analyse des Silber- und des Kalksalzes erhielt.

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber.

Es schied sich zuerst als dicke Gallerte aus, die mikroskopisch aus feinsten Nädelchen bestand; nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem es sich sehr schwer löste, krystallisirte es in langen, schmalen, rosettenförmig angeordneten Blättchen.

Die Analysen ergaben für Silber = 38.7 pCt., 38.3 pCt., 38.2 pCt.

Das Kalksalz wurde gewonnen durch Lösen der Substanz in viel heissem Wasser, Versetzen mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction, Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen; das Filtrat wurde auf ein kleines Volum eingedampft, mit Thierkohle entfärbt und weiter eingedampft; es erstarrt dabei zu einem Krystallbrei, der aus feinen Nadeln besteht. Dieselben wurden noch 2 Mal aus Wasser umkrystallisirt. Das Salz verlor nach 14tägigem Stehen im Exsiccator das Krystallwasser bis auf einen geringen Rest, wurde schliesslich bei 110° getrocknet.

Die Analysen ergaben für Calcium = 10.1 pCt., 10.6 pCt.

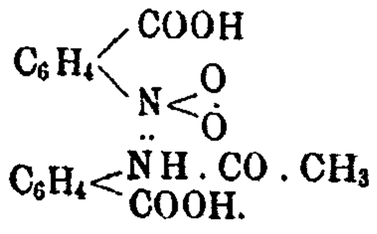
Nun verlangt die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_7$, wenn ich die Säure, da sie nur eine Carboxylgruppe enthält, als einbasisch annehme, für das Silbersalz Silber = 23.8 pCt., und für das Calciumsalz Calcium =

5.5 pCt., während sie, zweibasischer Natur, Silber = 38.6 pCt. und Calcium = 10.4 pCt. verlangen würde, womit die Analysen gut übereinsimmen. Man müsste dann annehmen, dass das zweite, durch Metall vertretbare Wasserstoffatom die eine der beiden Hydroxylgruppen enthielte. Zwar müsste in diesem Falle das eine Calcium 2 H vertreten, die zu einander in der Parastellung stehen, aber immerhin wäre wohl diese Lösung, wenn auch nicht sehr befriedigend, doch die einzig mögliche.

Nun war es aber auffallend, dass die Moleculargewichtsbestimmungen, die ich nach der Raoult'schen und nach der Beckmann'schen Methode anstellte, nur das halbe Moleculargewicht ergaben. Nach Raoult fand ich M = 182, nach Beckmann M = 187, während die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_7$, M = 346 verlangt.

Eine Lösung dieser Widersprüche und eine definitive Aufklärung über die Constitution der Substanz erhielt ich jedoch mit einem Schlage, als ich den Versuch machte, dieselbe auf synthetischem Wege darzustellen. Es gelang mir auf sehr einfache Weise dadurch, dass ich annähernd gleiche Theile *p*-Nitrobenzoësäure und *p*-Acetylamidobenzoësäure in der genügend grossen Menge heissen Wassers löste; beim Abkühlen schied sich die in Rede stehende Substanz in reinem Zustande und schönster Ausbildung der Krystalle sofort aus. Beimengungen von freier Nitrobenzoësäure oder Acetylamidobenzoësäure, die an der ganz differenten Gestalt der Krystalle im mikroskopischen Bilde mit Leichtigkeit hätten erkannt werden können, waren nicht nachweisbar; ausserdem fiel auch die neue Verbindung fast quantitativ wieder aus; aus je 1 g der Nitrobenzoësäure und der Acetylamidobenzoësäure erhielt ich 1.75 g der Verbindung, sodass nur 0.25 g in den 370 ccm Wasser, die ich zur Lösung brauchte, zurückgehalten wurden. Es entspricht das ungefähr einer Löslichkeit von 1 : 1500.

Es erscheint mir nach Allem zweifellos, dass wir es hier mit einer chemischen Verbindung gleicher Theile *p*-Nitrobenzoësäure und *p*-Acetylamidobenzoësäure zu thun haben, welche, da sie ohne Wasseraustritt zu Stande gekommen und eine zweibasische Säure ist, nur derart gedacht werden kann, dass die beiden Paarlinge mit ihren Stickstoffatomen zusammenhängen, wobei wir den Stickstoff als 5-werthig annehmen müssen.



In anderer Weise kann ich das Resultat der Analysen mit dem chemischen Verhalten der Substanz nicht in Uebereinstimmung bringen.

Gegen den naheliegenden Einwand, es handle sich überhaupt gar nicht um eine chemische Verbindung, sondern um ein einfaches Gemenge der beiden Substanzen, sprechen folgende Thatsachen:

1) Es gelingt auf keine Weise, weder durch vielfaches Umkrystallisiren der Substanz selbst, noch ihrer Salze, den Charakter der Substanz zu ändern, was bei einem blossen Gemenge nicht gut möglich wäre, besonders da der eine Paarling, die Nitrobenzoësäure, sehr viel schwerer löslich ist, als der andere, die Acetylamidobenzoësäure und auch als die Substanz selbst.

2) machte ich folgenden Versuch: ich löste einerseits 0.1 g Nitrobenzoësäure zusammen mit 0.2 g Acetylamidobenzoësäure in der genügenden Menge heissen Wassers, andrerseits 0.2 g Nitrobenzoësäure und 0.1 g Acetylamidobenzoësäure desgleichen, in beiden Fällen schied sich die Verbindung beider wie sonst aus, aber im ersten Falle reichlich vermengt mit Krystallen der Nitrobenzoësäure, die im mikroskopischen Bild dicke, viereckige Platten bildeten neben den charakteristischen zierlichen Krystallen der Doppelverbindung, im zweiten Falle ganz rein ohne Beimengung, dagegen konnte ich aus dem Filtrate 0.06 g reiner Acetylamidobenzoësäure nach einmaligem Umkrystallisiren des Aetherauszuges wiedergewinnen, was wohl, die unvermeidlichen Verluste in Anrechnung gebracht, dem ganzen Ueberschuss entsprechen dürfte. In beiden Fällen hatte sich also die Verbindung gebildet, während die überschüssig zugesetzten Säuren als solche frei nachgewiesen werden konnten.

3) Handelte es sich blos um ein Gemenge, so musste es gelingen, dasselbe durch fractionirte Fällung in Form eines Salzes in seine Bestandtheile zu zerlegen. Ich benutzte hierzu das Silbersalz.

1.5 g der aus dem Kaninchenharn gewonnenen Substanz und 1.75 g der synthetisch dargestellten verwandelte ich in das Ammoniaksalz und fällte es in je 3 Portionen mit titrirter Silberlösung. Die ausgeschiedenen Silbersalze wurden nach gründlichem Auswaschen nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, schieden sich in allen 6 Fällen übereinstimmend als lange, feine Nadeln aus, die zu kugelförmigen Aggregaten angeordnet waren. Die Analysen derselben ergaben:

a) Substanz aus dem Kaninchenharn:

Fällung I 37.98; II 37.85; III 38.0 pCt. Silber.

b) synthetische Substanz:

Fällung I 37.9; II 38.0; III 37.7 pCt. Silber.

Die Substanz verlangt 38.6 pCt.

Weshalb in allen Fällen etwas zu wenig Silber gefunden wurde, sodass die Zahlen auch für Acetylamidobenzoësäure stimmen würden, vermag ich nicht zu sagen, jedenfalls stimmen alle 6 Analysen unter-

einander überein und dann, was wohl beweisend sein dürfte, liess sich aus den Silbersalzen durch Umsetzung derselben mit Natriumcarbonat und Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure stets nur die charakteristische Doppelverbindung ohne Spur einer Beimengung wiedergewinnen, desgleichen aus allen Waschwassern und allen Mutterlaugen der umkrystallisirten Silbersalze.

Es bedarf hiernach wohl keines weiteren Beweises, dass wir es hier mit einer chemischen Verbindung zu thun haben, so merkwürdig und meines Wissens ohne Analogie dastehend dieselbe auch ist, denn z. B. die Doppelverbindung des salpetersauren Harnstoffs, den man zum Vergleiche heranziehen könnte, unterscheidet sich dadurch, dass bei seiner Umwandlung in Salze der Harnstoff abgespalten und die Verbindung zerlegt wird, während unsere Substanz dabei eine ganz beständige zweibasische Säure ist. Dass die Moleculargewichtsbestimmungen nur das halbe Gewicht ergaben, dürfte wohl durch ein ähnliches Verhalten erklärt werden können, wie es nach den Anschütz'schen Untersuchungen[1]) der Diacetyltraubensäuredimethyläther und der Diacetylrechtsweinsäuredimethyläther zeigen.

Der Vorgang im Thierkörper, dem die Substanz ihre Entstehung verdankt, ist so aufzufassen, dass ein Theil des eingeführten *p*-Nitrobenzaldehyds ebenso wie der *m*-Nitrobenzaldehyd in die Acetylamidobenzoësäure umgewandelt wird und mit noch vorhandener *p*-Nitrobenzoësäure die Paarung eingeht. Das Primäre und Bestimmende ist demnach auch hier die Synthese mit Essigsäure.

[1]) Ann. d. Chem. 247, 111.

361. W. Luzi. Ueber künstliche Corrosionsfiguren am Diamanten.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Bisher waren als chemische Corrosionserscheinungen am Diamanten nur die regulären, dreiflächigen, negativen Pyramiden bekannt, welche beim Erhitzen dieses Minerals an der Luft oder im Sauerstoff entstehen. Eine eigenthümliche andere Art von Corrosionsfiguren, nämlich Resorptionserscheinungen, gelang es mir, auf anderem Wege zu erzeugen. Ich fand nämlich, dass die südafrikanische, diamantführende Breccie, der sogen. blue ground, die Fähigkeit besitzt, im geschmolzenen Zustande den Diamant magmatisch zu resorbiren.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Das Gestein wurde in einem Fourquignon-Leclercq'schen Gebläseofen bei der höchst erreichbaren Temperatur, ca. 1770°, eingeschmolzen. Sodann wurde der mit vollkommen glatten (natürlichen) Flächen versehene Diamant tief in den Schmelzfluss eingetaucht und hierauf noch eine Schicht des Gesteinspulvers aufgeschüttet, so dass der Tiegel nun vollständig angefüllt war. Sodann wurde derselbe mit einem gut passenden Deckel verschlossen, die Muffel wieder über den Tiegel gestülpt und nun wieder ca. 20—30 Minuten stärkste Hitze gegeben. Wird dann der Diamant aus dem erstarrten Gestein herausgenommen, so ist derselbe auf seiner Oberfläche mit unregelmässig bis länglichrunden, oft auch halbkugelförmigen Narben oder Höhlungen von verschiedener Grösse bedeckt. Einmal war ein Diamantkrystall auf einer Seite so tief angefressen, dass die Höhlung bis fast zur andern Seite reichte, d. h. dass der Diamant fast durchlöchert war; der Krystall hatte das Aussehen eines hohlen Zahnes bekommen. Solche magmatisch corrodirte Krystalle gleichen in Bezug auf die Corrosionserscheinungen magmatisch resorbirten Hornblenden oder dergl. Manchmal findet man auch, dass auf dem Boden einer Narbe sich noch eine zweite, kleinere befindet. Gewöhnlich sind die Diamanten zu gleicher Zeit geschwärzt oder mit einer rothen Schicht überzogen. Die Untersuchung ergab, dass die letztere aus Eisenoxyd besteht. Auch sitzen manchmal auf dem Diamanten und zwar meist genau in der Mitte der beim Einschmelzen entstandenen Höhlungen schwarze bis schwarzgraue Kügelchen. Die Bildung derselben steht offenbar mit der Entstehung der Narben in einem direkten Zusammenhange. Diese Kügelchen sind magnetisch und scheinen bei der Behandlung mit Salzsäure ein Gas zu entwickeln, lösen sich aber nur zum kleinen Theil in der Säure. Indessen war die Menge der Kügelchen viel zu gering, um eine irgendwie genauere Untersuchung zu gestatten. Deshalb kann ich auch über die Natur derselben keinerlei bestimmteren Angaben machen; ich vermuthe aber, dass dieselben aus umgewandelten Diamantkohlenstoff, d. h. also, aus einer anderen Kohlenstoffmodification bestehen, die Eisenoxyd oder daraus reducirtes metallisches Eisen eingeschlossen enthält. Vielleicht bestehen sie aus Kohlenstoffeisen oder Eisenkohlenstoff.

Wie nun eigentlich diese Resorption des Diamanten in dem complizirt zusammengesetzten Silikatschmelzflusse vor sich geht, d. h. welches die chemischen Vorgänge dabei sind, darüber vermag ich wegen der Kostbarkeit des Materials bestimmte Angaben nicht zu machen. Wahrscheinlich ist es so, dass auf Kosten der Diamantsubstanz in dem Magma Reductionsprozesse vor sich gehen. — Einige der theilweise resorbirten Diamantkryställchen habe ich im mineralogischen Museum der Leipziger Universität hinterlegt.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass der Diamant vielleicht auch von anderen schmelzenden Silikatgesteinen, wenigstens wenn sie eine ähnliche Zusammensetzung haben wie das von mir benutzte südafrikanische Gestein, angegriffen wird. Ich war leider nicht in der Lage, dies durch Versuche festzustellen. Immerhin gestattet aber die Kenntniss der Thatsache, dass der Diamant durch ein Silikatmagma von der Zusammensetzung des blue ground resorbirt wird, Vermuthungen über die Art und Weise seiner Entstehung aufzustellen.

362. Wilhelm Traube: Zur Kenntniss des Amids und Imids der Schwefelsäure.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Sulfurylchlorid in Aethylenchlorid erhielt Regnault[1]) einen Niederschlag, welcher die Bestandtheile von einem Molekül Sulfurylchlorid und vier Molekülen Ammoniak enthielt.

Von der anhängenden Flüssigkeit befreit, stellte derselbe ein weisses lockeres Pulver dar, welches mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an sich zog.

Der Körper löste sich in Wasser und verdünntem Alkohol auf.

Seine wässerige Lösung wurde durch Baryumsalze nicht gefällt.

Erst beim Kochen mit Säuren setzte sich allmählich ein Niederschlag von Baryumsulfat ab. Andererseits liess sich nur die Hälfte des in der Substanz vorhandenen Stickstoffs durch Alkalien als Ammoniak austreiben, und ebenso fiel nur die Hälfte des in die Verbindung eingegangenen Ammoniaks mit Platinchlorid als Platinsalmiak aus.

Regnault nahm deshalb an, dass sich nach der Gleichung

$$SO_2Cl_2 + 4\,NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$$

zwei Moleküle Ammoniumchlorid und ein Molekül neutrales Schwefelsäureamid gebildet hatten.

Er versuchte das Sulfamid vom Salmiak zu scheiden; doch gelang ihm dies nicht völlig.

Auf folgendem Wege ist es indessen möglich, den von Regnault als Sulfamid bezeichneten Körper vom Salmiak zu trennen.

---

[1]) Regnault. Ann. chim. phys. 69, Journ. pr. Chem. 18, 98.

Man sättigt Sulfurylchlorid, welches mit dem 15 bis 20fachen Volumen eines indifferenten Lösungsmittels, z. B. Chloroform vermischt ist, mit trockenem Ammoniak und schüttelt das Reactionsproduct mit Wasser, bis der im Chloroform entstandene Niederschlag sich in jenem gelöst hat. Dann trennt man die erhaltene wässerige Flüssigkeit vom Chloroform und kocht sie mit Bleioxyd oder Silberoxyd, bis alles Chlor aus der Lösung entfernt ist.

Dampft man jetzt die von den unlöslichen Blei- resp. Silberverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit ein, so hinterbleibt schliesslich ein zäher Syrup, der bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Dieser Syrup besitzt alle Eigenschaften des Körpers, der neben Salmiak bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid entsteht, und der von Regnault für das Sulfamid angesehen wurde [1]).

Der Körper zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst. Seine wässerige Lösung wird weder durch Baryumsalze noch durch Platinchlorid gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure geht der Körper vollständig in Ammoniumsulfat über.

Ob der Körper in der That das neutrale Amid der Schwefelsäure $SO_2(NH_2)_2$ ist, soll die weitere Untersuchung lehren; er unterscheidet sich durch seine Reactionen jedenfalls von den bisher bekannt gewordenen Schwefelsäureamiden.

Der Körper vermag nicht mit Basen Salze zu bilden, ist jedoch wie ich gefunden habe, befähigt, mit den Oxyden einiger Schwermetalle Verbindungen einzugehen.

In den Lösungen des Körpers werden durch Quecksilberoxydnitrat, Bleiessig, sowie durch Silbernitrat und Ammoniak weisse amorphe Niederschläge hervorgebracht, welche in Wasser so gut wie unlöslich sind. Der Quecksilberniederschlag ist auch in verdünnter Salpetersäure nicht löslich; in concentrirter Salpetersäure und in Salzsäure löst er sich leicht.

Sind in der Lösung des in Rede stehenden Körpers Chloride vorhanden, so wird durch Quecksilbernitrat zunächst nichts ausgefällt; erst nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von Quecksilbernitrat entsteht ein Niederschlag. Quecksilberchlorid giebt keine Fällung.

Die durch Bleiessig, sowie Silbernitrat und Ammoniak gefällten Verbindungen lösen sich leicht in verdünnter Salpetersäure auf.

---

[1]) Mente (Lieb. Ann. 248, 262) liess, um zum Sulfamid zu gelangen, Ammoniumcarbamat auf Sulfurylchlorid einwirken, erhielt jedoch in den meisten Fällen nur imidosulfonsaures Ammoniak.

Nur in zwei von fünfzig Versuchen gelang es ihm, krystallisirtes Sulfamid darzustellen; er sagt aber, dass er nicht sicher angeben könne, auf welche Weise er dasselbe erhalten habe.

In diesen sauren Lösungen bringen Baryumsalze keine Fällung hervor. Erst bei anhaltendem Kochen scheidet sich allmählich Baryumsulfat aus. Diese Fällung tritt sofort ein, wenn man zu der siedenden Flüssigkeit einige Tropfen der Lösung eines Nitrits bringt.

Behandelt man die in Wasser suspendirten Niederschläge mit Schwefelwasserstoff und dampft die von den unlöslichen Sulfiden abfiltrirte Flüssigkeit ein, so hinterbleibt in allen Fällen wiederum derselbe hygroskopische, bis jetzt nicht krystallisirt erhaltene Körper.

Erhitzt man diesen Körper, sowie seine Metallverbindungen, so geht zunächst Ammoniak fort. Bei stärkerem Erhitzen tritt vollständige Zersetzung ein unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Beim Erhitzen der Silberverbindung[1]) in einem Luft- oder Oelbade fängt bei 130° an Ammoniak sich zu entwickeln. Man kann die Temperatur bis 200° steigern, ohne dass eine weitere Zersetzung eintritt. Erhitzt man noch höher, so geht schweflige Säure weg und es bleibt wesentlich Silbersulfat im Rückstande.

Erhitzt man auf 170—180° so lange, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt und zieht dann den gepulverten Rückstand mit heissem Wasser, welches mit Salpetersäure schwach angesäuert ist, aus, so krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln eine neue Silberverbindung aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten werden kann.

Die Analysen der Verbindung ergaben die Zusammensetzung SO_2NAg.

	Berechnet für SO_2NAg	Gefunden I.	II.	III.	
Ag	58.06	57.72	57.71	—	pCt.
S	17.20	17.17	17.05	16.92	»
N	7.53	7.82	7.93	—	»

Da die erste Silberverbindung beim Erhitzen zusammenbackt und dann nur wenig Ammoniak entwickelt, so muss man sie entweder wiederholt pulvern oder mit einem indifferenten Körper wie Baryumsulfat mischen. Die besten Ausbeuten an dem neuen Silbersalz erhält man, wenn man die erste Silberverbindung mit dem vierten Theil ihres Gewichtes Chlorammonium vermischt und zunächst auf 140 bis 150° und später auf 170—180° erhitzt.

In diesem Falle muss der Rückstand aus einer mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung von Silbernitrat umkrystallisirt werden.

---

[1]) Zur Darstellung grösserer Mengen der Silberverbindung geht man von der zuerst erhaltenen Lösung des Reactionsproducts von Ammoniak und Sulfurylchlorid in Wasser aus. Man fällt zunächst mit Silbernitrat das Chlor aus und versetzt dann von Neuem mit Silbernitrat und der entsprechenden Menge Ammoniak, so lange sich noch ein Niederschlag bildet.

Die Verbindung SO_2NAg ist ihrer Zusammensetzung und Entstehung nach als das Silbersalz des Imids der Schwefelsäure, des Sulfimids, aufzufassen.

Der Körper ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in heissem Wasser löst er sich in grösserer Menge. Von nicht allzu verdünnter Salpetersäure wird er leicht gelöst.

Seine Lösung wird durch Baryumnitrat nicht gefällt. Auch nach dem Ausfällen des Silbers mit Salzsäure entsteht mit Baryumsalzen kein Niederschlag. Erst nach sehr langem Kochen der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung fällt Baryumsulfat aus.

Beim Erhitzen zerzetzt sich das Salz vollständig. Es hinterbleibt metallisches Silber, gemengt mit wenig schwefelsaurem Silber.

Ueber die anderen Salze des Sulfimids, sowie über dieses selbst soll in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

Berlin, II. chem. Institut d. Universität.

---

363. P. T. Cleve: Ueber 1, 2-Dicyannaphtalin und 1, 2-Naphtalin-Dicarbonsäure.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Dicyannaphtalin, $C_{10}H_6(CN)_2$.

Das Kaliumsalz der 1, 2-Chlorsulfonsäure[1]) und entwässertes Blutlaugensalz wurden unter Durchleiten eines raschen Stromes von Kohlensäuregas in einem flachen Destillirgefäss von Kupfer erhitzt. Ein gelbliches, krystallinisches Nitril, etwa 12 pCt. des Kaliumsalzes, wurde dabei erhalten. Man reinigt das Rohproduct durch Krystallisiren aus Benzol oder am besten aus Amylalkohol. Ganz rein wird es durch Sublimiren in mehrere Centimeter langen, glänzenden, farblosen Nadeln erhalten. Aus Benzol scheidet es sich in asbestähnlichen, biegsamen Nadeln aus. Es schmilzt bei 190°. Es löst sich schwer in Alkohol, leichter in Chloroform, Benzol, Eisessig und Amylalkohol. — Waeserstoffsuperoxyd übt keine Einwirkung auf das Nitril aus.

	Gefunden	Berechnet
N	16.15	15.73 pCt.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3474.

Einwirkung von Hydroxylamin auf 1, 2-Dicyannaphtalin.

Man löst in Alkohol 1 Molekül Dicyannaphtalin und giebt zu der Lösung 2 Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Molekül Natriumcarbonat in Wasser gelöst. Man erhitzt die Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbad. Dabei setzt sich ein gelbliches, krystallinisches, schweres Krystallpulver allmählich ab. Die Lösung giebt nach dem Concentriren eine leicht lösliche Substanz, welche nicht untersucht wurde. Die schwer lösliche Verbindung schmilzt bei 260° und löst sich nur spurenweise in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Die Analyse zeigte, dass die Verbindung kein Amidoxim war, sondern ein Dioxim-imid der Naphtalindicarbonsäure von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_6\begin{<}\begin{matrix}C(NOH)\\ NH\\ C(NOH\end{matrix}.$$

	Gefunden	Berechnet
C	63.68	63.44 pCt.
H	4.39	3.96 »
N	18.36	18.50 »

Mit Acetanhydrid giebt diese Verbindung ein Diacetylderivat

$$C_{10}H_6\begin{<}\begin{matrix}C(N.O.COCH_3)\\ NH\\ C(N.O.COCH_3)\end{matrix}$$

Erwärmt man die Verbindung mit Acetanhydrid, so löst sie sich leicht und man erhält nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, welche man aus Alkohol krystallisirt. Man erhält mikroskopische, radialgruppirte Nadeln, welche bei 213° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	61.65	61.74 pCt.
H	4.48	4.18 »
N	13.49	13.51 »

1, 2-Naphtalindicarbonsäure, $C_{10}H_6(COOH)_2$.

Das Dicyannaphtalin wurde mit Kalilauge und Amylalkohol mehrere Stunden erhitzt. Der Rückstand wurde mit Wasser gemengt, der Amylalkohol separirt und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Es fällt ein sehr schwerlösliches saures Kaliumsalz mit dem Amid der Säure gemengt nieder. Man löst in Sodalösung, filtrirt vom Amid ab und dampft die Lösung mit überschüssiger Salzsäure ein. Die Säure scheidet sich beim Erkalten als ein schwerlösliches, krystallinisches Pulver aus. Um die Säure ganz rein zu bekommen, wurde sie sublimirt und das Anhydrid mit Wasser mehrere Stunden gekocht. Die

reine Säure bildet ein schweres Pulver von wohlausgebildeten kleinen Krystallen. Sie ist in kaltem Wasser schwerlöslich, aber löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht. Sie schmilzt bei 175° und geht dabei in Anhydrid über.

	Gefunden	Berechnet
C	66.50	66.67 pCt.
H	4.02	3.70 »

Das Anhydrid, $C_{10}H_6(CO)_2O$, bildet sich beim Erhitzen der Säure oder bei deren Behandlung mit Phosphorpentachlorid. Das Anhydrid sublimirt in langen, farblosen Nadeln, welche bei 165° schmelzen. Es ist in Wasser fast unlöslich, geht aber beim Kochen allmählich in Säure über. In Benzol löst es sich leicht.

	Gefunden	Berechnet
C	72.72	72.72 pCt.
H	3.30	3.03 »

Das Anhydrid gleicht sehr dem Phtalsäureanhydrid. Mit Phenol und Zinkchlorid erhitzt giebt es ein in feinen, farblosen Nadeln krystallisirendes Phtaleïn, welches von Alkalien schön fuchsinroth gefärbt wird. Mit Resorcin und Zinkchlorid erhitzt giebt es ein intensives Fluoresceïn und mit Pyrocatechin ein wasserlösliches Product, welches sich in Alkalien mit grünlicher Farbe löst.

Erhitzt man das Anhydrid mehrere Stunden mit Phosphorpentachlorid auf 180° bis 190°, so geht es in das Chlorid über. Das Chlorid wurde beim Destilliren zersetzt. Es ist fest und krystallisirbar.

Das Kaliumsalz. Das neutrale Salz ist sehr leichtlöslich und krystallisirt in tafelförmigen Krystallen aus einer syrupsdicken Lösung. — Giebt man zu der Lösung Essigsäure, so scheidet sich augenblicklich ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag aus, welcher die Zusammensetzung

$$C_{10}H_6(COOH)_2 + C_{10}H_6\begin{cases}COOK\\COOH\end{cases} + 4\,H_2O$$

hat.

	Gefunden	Berechnet
K	7.66	7.21 pCt.
H_2O	12.93	13.28 »

Das Natriumsalz ist auch sehr leicht löslich und krystallisirt aus syrupsdicker Lösung. Die Lösung des neutralen Salzes giebt mit Essigsäure schwerlösliche, kleine Krystallnadeln des Salzes

$$C_{10}H_6(COOH)_2 + C_{10}H_6\begin{cases}COONa\\COOH\end{cases} + 4\,H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
Na	4.40	4.37 pCt.
H_2O	13.17	13.69 »

Das Ammoniumsalz ist auch sehr leicht löslich.

Das Silbersalz ist ein unlöslicher, amorpher, weisser Niederschlag.

Das Magnesiumsalz bildet eine gummiähnliche Masse.

Das Calciumsalz, $C_{10}H_6C_2O_4Ca + H_2O$, dargestellt durch Kochen einer Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, ist sehr schwerlöslich und scheidet sich beim Einengen der Lösung in der Wärme als kleine, tafelförmige Krystalle ab.

	Gefunden	Berechnet
Ca	14.96	14.70 pCt.
H_2O	6.84	6.61 »

Das Baryumsalz, $C_{10}H_6C_2O_4Ba$, wie das Calciumsalz erhalten, bildet sehr schwerlösliche kleine, quadratische Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
Ba	38.45	39.03 pCt.

Ein saures Salz, $(C_{10}H_6COOH \,.\, CO_2)_2Ba + 8\,H_2O$, wurde einmal erhalten beim Kochen der Lösung des sauren Natriumsalzes mit Baryumcarbonat. Es bildete feine, biegsame, schwer lösliche Nadeln. Ueber Schwefelsäure getrocknetes Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.67	20.18 pCt.
H_2O	21.34	21.21 »

Das Bleisalz ist ein weisser, flockiger, voluminöser Niederschlag.

Das Kupfersalz, $C_{10}H_6C_2O_4Cu$. Durch Kochen von Kupferoxydhydrat mit einer Lösung der Säure bekommt man ein schön smaragdgrünes, fast unlösliches, undurchsichtiges, nicht krystallinisches Pulver, welches bei 100° getrocknet wasserfrei war.

	Gefunden	Berechnet
Cu	22.76	22.84 pCt.

Das Amid, $C_{10}H_6(CONH_2)_2$.

Das Dicyannaphtalin löst sich leicht in Alkohol, mit Natronlauge gemengt, ohne Ammoniak abzugeben. Nach Zusatz von Wasser und Verjagung des Alkohols bekommt man kleine, rhombische, tafelförmige Krystalle, oft zu halbkugelähnlichen Aggregaten vereinigt. Die Krystalle sind natronfrei, lösen sich wenig in Wasser, fast nicht in Alkohol, aber leicht in Natronlauge. Die Lösung in Natronlauge giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von kleinen tafelförmigen Krystallen, welche wahrscheinlich ein Monochlorhydrat sind. — Das Amid schmilzt bei 265°, giebt dabei Ammoniak ab und verwandelt sich in das Imid.

	Gefunden	Berechnet
C	66.98	67.29 pCt.
H	4.97	4.67 »
N	13.13	13.08 »

Das Imid, $C_{10}H_6(C_2O_2NH)$.

Erhitzt man das Amid in einem Glaskölbchen, so sublimirt das Imid in gelben, mehrere Centimeter langen Nadeln. Es löst sich schwer in Benzol und in Chloroform, aber ziemlich leicht in kochendem Eisessig. Es schmilzt bei 224°. Mit Resorcin und Zinkchlorid giebt es ein prachtvolles Fluoresceïn.

	Gefunden	Berechnet
C	73.00	73.09 pCt.
H	3.85	3.55 »
N	7.16	7.11 »

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

364. P. T. Cleve: Beiträge zur Kenntniss der Monochlornaphtalinsulfonsäuren.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Theoretisch sind 7 α- und 7 β-Chlorsulfonsäuren möglich und man kennt gegenwärtig 6 der α-Säuren und 2 der β-Säuren.

Die bisher bekannten α-Säuren sind:

1 : 2 - Säure, von mir 1891 aus 1 : 2 - Amidosulfonsäure erhalten (diese Berichte XXIV, 3474).

1 : 3 - Säure, von mir 1888 aus der entsprechenden Amidosäure bekommen (diese Berichte XXI, 3273).

1 : 4 - Säure, von Arnell (Bull. XXXIX, 62; diese Berichte XVII, Ref. 47; Öfvers. af K. Svenska Vet. Akad. Förhandl. 1883, No. 3, S. 63) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Monochlornaphtalin 1883 erhalten, von mir 1886 (diese Berichte XX, 73) aus Naphthionsäure dargestellt.

1 : 5 - Säure, von mir 1886 aus 1 : 5 - Amidosulfonsäure (diese Berichte XX, 72), von Arnell 1889 (Bidrag ties kännedom om Naftalins Klorsulfonsyror Inaug. Diss. Upsala 1889, S. 9) aus α-Monochlornaphtalin und Schwefelsäure und von Hellström 1889 (Öfvers. af K. Svenska Vet. Akad. Förhandl. 1889, No. 2, S. 113) aus 1 : 2 : 5-Chlordiazonaphtalinsulfonsäure erhalten.

1 : 6 - Säure, von mir 1886 (diese Berichte XX, 74) aus 1 : 6 - Amidosäure erhalten.

1 : 8 - Säure wurde von mir 1889 (diese Berichte XXIII, 962) durch Behandlung des Kaliumsalzes der 1 : 8 - Nitrosulfonsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten.

Es fehlt somit nur die 1 : 7 - Säure, welche ich im Folgenden beschreiben werde.

Die bisher beschriebenen β-Säuren sind:

2 : 6 - Säure, von Arnell 1885 (Bull. XLV, 184) aus β - Chlornaphtalin und Schwefelsäure dargestellt, von Forsling 1887 (diese Berichte XX, 80) aus der Brönner'schen Amidosulfonsäure dargestellt.

2 : 8 - Säure, von Arnell 1885 (Bull. XLV, 184; Bidrag u. s. w. S. 24) aus Schwefelsäure und β-Chlornaphtalin dargestellt.

Schliesslich hat Armstroug (Third Report for the investigation of isomeric Naphtaline-Derivatives Brit. Ass. 1888, S. 2) die Schmelzpunkte der Chloride, der 2 : 5- und der 2 : 7 - Säure angegeben.

Die letzten zwei Säuren habe ich dargestellt und untersucht. Sie werden im Folgenden beschrieben werden.

1 : 7 - Chlorsulfonsäure, $HO.O_2S$, Cl

Die Säure wurde mittelst Sandmeyer's Methode aus der 1 : 7 - Amido-(oder ϑ-)säure dargestellt. Die freie Säure ist leicht löslich und bildet warzenähnliche Aggregate von dicht vereinigten Nadeln.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6Cl.SO_3K$, lange, feine, ziemlich leicht lösliche wasserfreie Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
K	13.60	13.94 pCt.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, ist leicht löslich und bildet dünne, glänzende Blättchen, welche wasserfrei sind.

	Gefunden	Berechnet
Ag	30.54	30.85 pCt.

Das Baryumsalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Ba + 3H_2O$, ist leicht löslich in heissem Wasser und bildet dünne, glänzende Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.01	20.33 pCt.
H_2O	8.25	8.01 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3.C_2H_5$, wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol in grossen platten Prismen, welche bei 90° schmelzen.

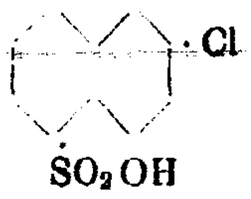
	Gefunden	Berechnet
C	53.68	53.25 pCt.
H	4.38	4.07 »

Das Chlorid, $C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$, bildet grosse, wohl ausgebildete Krystalle, leicht löslich in Essigsäure, Benzol und Schwefelkohlenstoff, aber schwer löslich in Ligroïn. Es schmilzt bei 94°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.16	27.15 pCt.
S	12.38	12.27 »

Das Amid, $C_{10}H_6Cl.SO_2NH_2$, wurde durch Kochen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak dargestellt. Feine Krystallnadeln, welche bei 181° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.73	5.81 pCt.

2:5-Chlorsulfonsäure, 

Die Säure wurde nach Sandmeyer's Methode aus der 2:5-Amidosäure erhalten. Sie krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in ziemlich grossen tafelförmigen Krystallen.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6Cl.SO_3K + H_2O$, ziemlich leicht lösliche lange Nadeln, welche sehr schnell Krystallwasser verlieren (Gef. 5.27, ber. 6.03 pCt.). Im Exsiccator getrocknetes Salz ergab:

	Gefunden	Berechnet
K	13.83	13.94 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3Na + H_2O$, bildet ziemlich leicht lösliche platte Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Na	8.04	8.23 pCt.
H_2O	6.85	6.44 »

Das Silbersalz schiesst in silberglänzenden, ziemlich löslichen Blättchen an.

Das Calciumsalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen, fettglänzenden Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.00	7.16 pCt.
H_2O	5.71	6.44 »

Das Baryumsalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Ba + 2H_2O$, bildet schwer lösliche, kugelförmige Aggregate dicht gedrängter Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.36	20.89 pCt.
H_2O	5.58	5.49 »

Das Zinksalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Zn + 6H_2O$, ist schwer löslich und krystallisirt in fettglänzenden Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Zn	9.74	9.91 pCt.
H_2O	16.55	16.47 »

Das Kupfersalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Cu + 7H_2O$, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche dünne Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
Cu	8.95	9.39 pCt.
H_2O	18.86	18.76 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3 . C_2H_5$, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in grossen, ziemlich schwer löslichen Prismen, die bei 114.5° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	53.00	53.25 pCt.
H	4.48	4.07 »

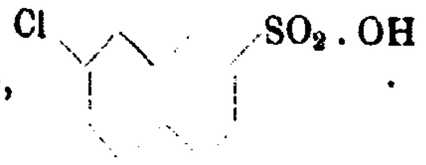
Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer löslich in Ligroïn. Es schmilzt bei 69°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.06	27.15 pCt.
S	11.88	12.27 »

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2 . NH_2$, bildet silberglänzende Schuppen, welche bei 214° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	5.92	5.81 pCt.

2:7-Chlorsulfonsäure,



Diese Säure wurde mittels Sandmeyer's Methode aus der sog. *F*- oder *Δ*-Amidosäure erhalten. Die Säure krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in grossen, sechsseitigen, tafelförmigen Krystallen, welche bei 68° schmelzen und 4 Mol. Wasser enthalten. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 118°.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3K + H_2O$, bildet lange, biegsame, in heissem Wasser leicht lösliche, in kaltem schwer lösliche Nadeln. Sie geben über Schwefelsäure alles Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet
K	13.06	13.10 pCt.
H_2O	5.99	6.03 »

Das Natriumsalz bildet lange, seideglänzende Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, krystallisirt in dünnen, silberglänzenden Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Ag	30.43	30.85 pCt.

Das Magnesiumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Mg + 8H_2O$, bildet schwer lösliche Nadeln, welche über Schwefelsäure nicht verwittern und bei 130° 6 Mol. Wasser abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.74	3.69 pCt.
H_2O	22.53	22.13 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ca + 8H_2O$, schiesst in wohl ausgebildeten, ziemlich leicht löslichen, verwitternden Tafeln an.

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.92	6.00 pCt.
H_2O	20.97	21.60 »

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + H_2O$, ist sehr schwer löslich, auch in kochendem Wasser, und krystallisirt in kleinen, platten Nadeln, welche nicht verwittern, aber alles Wasser bei 130° abgeben (Gef. 2.75; Ber. 2.15 pCt.). Wasserfreies Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.15	22.11 pCt.

Das Bleisalz bildet kleine, platte, sehr schwer lösliche, nicht verwitternde Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser zu enthalten scheinen (Gef. 4.78; Ber. 4.96).

Das Zinksalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Zn + 8H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen, glänzenden, nicht verwitternden Nadeln, welche bei 130° 6 Mol. Wasser abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Zn	9.50	9.39 pCt.
H_2O	20.83	20.82 »

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Cu + 8H_2O$, bildet dünne Schuppen, welche sich in heissem Wasser leicht lösen und bei 130° 6 Mol. Wasser abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Cu	9.16	9.13 pCt.
H_2O	20.20	20.87 »

Der Methyläther, $C_{10}H_6Cl.SO_3.CH_3$, wurde durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz erhalten. Wohl ausgebildete, in Alkohol ziemlich lösliche Krystalle, welche bei 89° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	51.27	51.48 pCt.
H	3.78	3.51 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_6Cl.SO_3.C_2H_5$, gleicht dem Methyläther und schmilzt bei 65°.

	Gefunden	Berechnet
C	52.89	53.25 pCt.
H	4.18	4.07 »

Das Chlorid, $C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$, bildet grosse, sehr gut ausgebildete Krystalle, welche sich in Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht lösen. Es schmilzt bei 86.5°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.91	27.15 pCt.
S	12.34	12.27 »

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, bildet mikroskopische, dicke, in Alkohol leicht lösliche Prismen, welche bei 176° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.88	5.81 pCt.

Uebersicht der Schmelzpunkte der Derivate der bisher bekannten Naphtalinmonochlorsulfonsäuren.

Säure	Chlorid	Amid	Methyläther	Aethyläther
1 : 2	80°	über 250°	—	104°
1 : 3	106	168	—	(76°) 79°
1 : 4	95	187	83°	104
1 : 5	95	226	—	46
1 : 6	115	216	—	111
1 : 7	94	181	—	90
1 : 8	101	197	70	67.5
2 : 5	69	214	—	114.5
2 : 6	110	184	89	79
2 : 7	86.5	176	89	65
2 : 8	129	235	115	90

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

365. P. T. Cleve: Ueber 2:1:7 Chlornitronaphtalinsulfosäure.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Chlorid der Säure wurde durch Eintragen des fein zerriebenen Chlorids der 2 : 7 Chlorsulfonsäure in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (1.5 spec. Gewicht) erhalten. Die Nitrirung tritt augenblicklich ein, und man erhält einen Brei von Krystallen, welche man absaugt und mit Eisessig wäscht.

Das Hauptproduct ist das Chlorid der 1 : 2 : 7 Säure, aber in den Mutterlaugen bleiben minimale Mengen eines anderen Chlorids, welches bei etwa 145° schmilzt und nicht untersucht wurde. Das Chlorid wurde mit Barytwasser zerlegt und die Derivate der Säure aus dem Baryumsalze dargestellt.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)Cl.SO_3K$, löst sich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser und bildet blassgelbliche Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
K	12.04	12.01 pCt.

Das Natriumsalz bildet leicht lösliche, dünne Nadeln.

Das Silbersalz krystallisirt in feinen, fast weissen, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln.

Das Calciumsalz, $[C_{10}H_5NO_2.Cl.SO_3]_2Ca + 5H_2O$, schiesst in glänzenden, dünnen Nadeln an, welche sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen und über Schwefelsäure 3 Moleküle Wasser verlieren.

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.66	5.69 pCt.
H_2O	13.25	12.81 »

Das Baryumsalz, $[C_{10}H_5NO_2ClSO_3]_2Ba + 3H_2O$, bildet sehr schwerlösliche, lange, asbest-ähnliche Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ba	17.78	17.94 pCt.
H_2O	7.61	7.07 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_5NO_2ClSO_3.C_2H_5$, wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid dargestellt. Fast farblose, in Alkohol und Chloroform sehr schwer lösliche, mikroskopische Nadeln, welche bei 184° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
C	44.48	44.59	45.66 pCt.
H	3.33	3.23	3.17 »

Die beiden Analysen sind mit verschiedenem Material ausgeführt.

Das Chlorid, $C_{10}H_5.NO_2.Cl.SO_2Cl$, bildet kleine, hellgelbliche, in Eisessig und Chloroform sehr schwerlösliche Nadeln, welche bei 219° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	4.75	4.58 pCt.
S	10.75	10.46 »
Cl	23.26	23.18 »

Das Amid, $C_{10}H_5NO_2.Cl.SO_2.NH_2$, durch Kochen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak erhalten, bildet feine, blassgelbe, asbestähnliche Nadeln, die bei 247° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	9.88	9.78 pCt.
Cl	12.41	12.36 »

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1 : 2 : 7 Chlorid.

Wenn man das Chlorid, in Eisessig gelöst, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so bilden sich fast augenblicklich feine, schwer lösliche Krystallnadeln, welche aus Eisessig umkrystallisirt bei 217° schmelzen und der Zusammensetzung $(C_{10}H_5NO_2Cl)_2S_2$ entsprechen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.83	5.87 pCt.
Cl	14.92	14.84 »

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1 : 2 : 7 Amid.

Das Amid wurde in Eisessig gelöst, die Lösung mit Jodwasserstoffsäure versetzt und bis zur Entfärbung mit Phosphor gekocht. Beim Erkalten schieden sich kleine Krystallnadeln ab, welche sich in Wasser fast vollständig lösten. Die Lösung mit Ammoniak gefällt gab kleine gelbliche Krystallnadeln, welche sich in Alkohol leicht lösten und bei 180° schmolzen. Die Verbindung war chlorfrei und war das Amid der 1 : 7 Amidonaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6NH_2.SO_2NH_2$ [1]).

	Gefunden	Berechnet
N	12.78	12.61 pCt.

Mit Acetanhydrid gab das Amid ein bei 213° schmelzendes Acetylderivat.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 1 : 2 : 7 Chlorid.

Destillirt man das Chlorid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid, so bekommt man ein Trichlornaphtalin, welches sich in kleinen

[1]) Diese Berichte XXI, 3266.

in Alkohol und Eisessig leicht löslichen Krystallkörnern abscheidet. Es schmilzt bei 75.5°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	46.66	45.98. pCt.

Dieses Trichlornaphtalin ist früher von Alén[1]) aus α-Nitro-2:7 disulfonsäure erhalten.

Einwirkung von Schwefelammonium auf 1:2:7 Nitrochlorsulfonsäure.

Das Natriumsalz in Wasser gelöst wurde mit Schwefelammonium gekocht. Bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erhält man einen amorphen citronengelben Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser löst und sich aus der Lösung durch Salze abscheidet. Die Verbindung färbt sich an der Luft tief grün und wurde nicht weiter untersucht. Sie war wahrscheinlich eine Sulfo-amido-sulfonsäure.

1:2:7 Amidochlorsulfonsäure, $C_{10}H_5 . NH_2 . Cl . SO_3H$.

Kocht man das Kaliumsalz der Nitrochlorsulfonsäure mit berechneten Mengen von Eisenvitriol und Kaliumhydrat, so erhält man nach dem Erkalten der filtrirten Lösung ein schwerlösliches Kaliumsalz. Die in der Wärme gesättigte Lösung dieses Salzes giebt mit Chlorwasserstoffsäure mikroskopische, feine, röthlich gefärbte Nadeln, welche in kochendem Wasser ziemlich löslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
N	5.42	5.44 pCt.
Cl	13.68	13.75 »
S	12.57	12.43 »

1:2:7 Dichlorsulfonsäure, $C_{10}H_5Cl_2 . SO_3H$.

Das Kaliumsalz der Amidosäure wurde mit Kupferchlorür und Chlorwasserstoffsäure erhitzt und eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit allmählich zugegeben. Nach Neutralisiren mit Kaliumcarbonat erhält man ein sehr schwerlösliches, mikrokrystallinisches Kaliumsalz, welches mit Phosphorpentachlorid behandelt ein Chlorid gab. Dieses Chlorid wurde mit Barytwasser gekocht und aus dem Baryumsalz wurden die übrigen Derivate der Säure dargestellt.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_3K$, bildet kleine, schwer lösliche Nadeln, welche wasserfrei sind.

	Gefunden	Berechnet
K	12.42	12.25 pCt.

[1]) Oefversigt af K. Svenska Vetensk. Akad. Förhandlingar 1884 No. 2, S. 97.

Das Natriumsalz, $2(C_{10}H_5Cl_2SO_3Na) + H_2O$, bildet feine, in heissem Wasser leicht lösliche, nicht verwitternde Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Na	7.33	7.47 pCt.
H_2O	3.39	2.92 »

Das Silbersalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_3Ag + H_2O$, ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und bildet kleine, platte Nadeln, welche über Schwefelsäure das Krystallwasser nicht abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Ag	26 51	26.82 pCt.
H_2O	4.36	4.48 »

Das Magnesiumsalz, $[C_{10}H_5Cl_2SO_3]_2Mg + 9H_2O$, scheidet sich beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung als ein körniger, von sehr feinen Nadeln gebildeter Niederschlag ab. Es löst sich leicht in heissem Wasser. Ueber Schwefelsäure getrocknetes Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.05	3.25 pCt.
H_2O	22.06	21.96 »

Das Calciumsalz, $[C_{10}H_5Cl_2SO_3]_2Ca + 2H_2O$, bildet kleine Nadeln, welche sich in heissem Wasser schwer lösen und über Schwefelsäure Wasser nicht abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Ca	6.47	6.37 pCt.
H_2O	5.43	5.73 »

Das Baryumsalz, $[C_{10}H_5Cl_2SO_3]_2Ba + 3H_2O$, ist auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich und bildet sehr kleine Nadeln. Das Salz giebt über Schwefelsäure kein Wasser ab, verliert 2 Mol. bei 130° und das dritte bei 170°.

	Gefunden	Berechnet
Ba	18.32	18.45 pCt.
H_2O	8.26	7.27 »

Das Aethyläther, $C_{10}H_5Cl_2SO_3 . C_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, welche bei 123° schmelzen und in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Cl	23.71	23.25 pCt.

Das Chlorid, $C_{10}H_5Cl_2SO_2Cl$, bildet kleine compacte Nadeln, die bei 124° schmelzen und sich in Eisessig, Benzol und Chloroform leicht lösen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	35.90	35.64 pCt.

Das Amid, $C_{10}H_5Cl_2SO_2NH_2$, durch Kochen des Chlorids mit Alkohol und Ammoniak dargestellt, bildet mikroskopische, wohl ausgebildete, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, die bei 227° schmelzen.

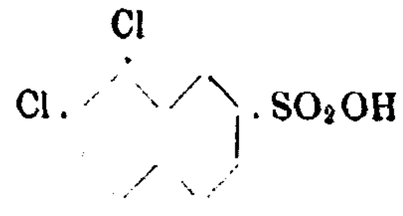
	Gefunden	Berechnet
N	5.03	5.07 pCt.

Hydrolyse der 1:2:7 Dichlorsulfonsäure.

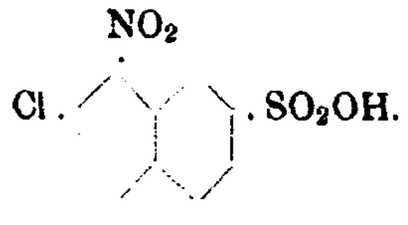
Das Kaliumsalz der Säure, mit syrupdicker Phosphorsäure gemengt, wurde mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Man erhält als Destillat Oeltropfen, welche, durch Destilliren in Wasserdampf gereinigt, beim Abkühlen fest werden. Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Product farblose Blättchen, die bei 34° schmelzen und aus 1:2-Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$, bestehen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	35.77	36.01 pCt.

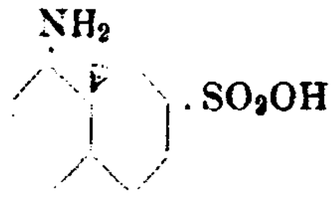
Es ist hierdurch bewiesen, dass die Dichlorsulfonsäure ist



und die Nitrochlorsulfonsäure

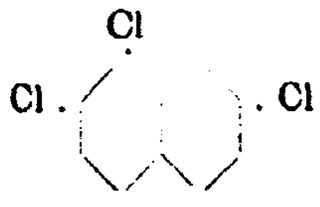


Dies stimmt auch damit, dass das Amid der Nitrochlorsulfonsäure mit Jodwasserstoffsäure das Amid

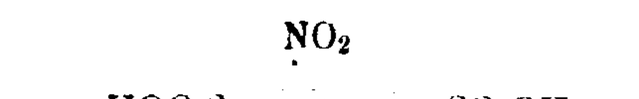


giebt.

Das bei 75.5° schmelzende Trichlornaphtalin, welches von Alén zuerst dargestellt ist, muss folglich



sein, und die von Alén dargestellte α-Nitro-2 : 7-disulfonsäure



Nach Armstrong und Wynne soll das 1 : 2 : 7 Trichlornaphtalin bei 83° bis 84° schmelzen [1]).

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

366. Ludwig Medicus: Zur quantitativen Bestimmung des Bleies.

[Mittheilung aus dem technol. Institut der Universität Würzburg. — No. 8.]

(Eingegangen am 1. August.)

In dieser vorläufigen Mittheilung seien kurz einige Versuche besprochen, die angestellt wurden, um zu einer für die Technik bequemen, rasch durchführbaren Bestimmung des Bleies in Bleiglanzen zu gelangen. Ich beabsichtige dabei, den Bleiglanz in Salzsäure zu lösen und das Blei als Bleioxydkali von den andern Basen zu trennen. Aus diesem Grunde wurde versucht, ob es gelingen würde, das Blei in dieser alkalischen, chlorkaliumhaltigen Lösung direct oder indirect schliesslich als Superoxyd zu fällen.

Ich versuchte dies zunächst auf einem Umwege elektrolytisch durchzuführen und wollte das Blei aus der alkalischen Lösung als Oxalat fällen. Bei Abwesenheit von Chloriden geht das gut: Ich löste

$$0.4508\ g\ Pb(NO_3)_2 = 0.3253\ g\ PbO_2$$

in concentrirter Kalilauge, fällte aus dieser Lösung das Blei als Oxalat (nach von Reis [2]), löste das Oxalat nach dem Auswaschen in Salpetersäure und elektrolysirte nach der Classen'sche Methode. Es wurden erhalten:

Gefunden . . .	0.3246 g PbO_2
Berechnet . . .	0.3253 g
Differenz:	— 0.0007 g.

[1]) Abstracts of the Proceedings of the Chem. Soc. 1889, No. 65, S. 50.

[2]) Diese Berichte XIV, 1174.

Bei Gegenwart von Chlorkalium, d. h. bei Anwendung von Chlorblei lässt sich aber diese Methode nicht anwenden; die Fällung des Oxalates ist unvollständig.

Nach verschiedenen Versuchen blieb ich bei folgender Methode stehen: man löst das Chlorblei in Kalilauge und leitet 2 Stunden lang in diese Lösung Kohlensäure ein. Das gefällte Carbonat wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Salpetersäure gelöst und nun das Blei elektrolytisch als Superoxyd gefällt.

Es wurden so erhalten:

I. Angewandt: 0.5135 g $PbCl_2$ = 0.4413 g PbO_2.
Gefunden: . . . . . 0.4436 g
Differenz: + 0.0023 g.

II. Angewandt: 0.4909 g $PbCl_2$ = 0.4219 g PbO_2.
Gefunden: . . . . . 0.4198 g
Differenz: — 0.0021 g.

III. Angewandt: 0.3774 g $PbCl_2$ = 0.3243 g PbO_2.
Gefunden: . . . . . 0.3273 g
Differenz: + 0.0030 g.

Ferner versuchte ich, das Blei aus der alkalischen Lösung durch Brom als Superoxyd zu fällen. Die Fällung gelingt am besten in folgender Weise:

Das Chlorid wird in Kalilauge gelöst; die Lösung giebt man in einen Kolben mit doppeltdurchbohrtem Kork, Gaszuleitungs- und Ableitungsrohr und lässt nun einen langsamen Strom von Bromgas durch das Einleitungsrohr über die Flüssigkeit treten unter gelindem Erwärmen der Bleilösung. Das Brom wird sehr gut absorbirt, und es fällt allmählich das Blei als Superoxyd aus. Ist die Fällung beendet, d. h. hat das Superoxyd als feiner, brauner Niederschlag sich abgesetzt und beginnt die überstehende Flüssigkeit sich gelb zu färben, so wird unterbrochen und der Niederschlag abfiltrirt.

Zur Filtration, die viele Schwierigkeiten bot, eignen sich am besten Nutschtiegel. Man giebt in diese auf den Boden eine Scheibe Asbestpapier, dann fein geschlämmten Asbest, dann wieder eine Scheibe Asbestpapier und schliesslich die Siebplatte; das Ganze wird (nach Festnutschen der Filtrirschicht) bei 120° getrocknet und dann der Niederschlag abfiltrirt. Er lässt sich so bei einiger Vorsicht gut abnutschen und auswaschen; räthlich ist es, während des Filtrirens die Flüssigkeit allmählich zu verdünnen, um zu schroffe Uebergänge in der Concentration der Flüssigkeit zu vermeiden.

Es wurden so erhalten:

I. Angewandt: 0.4223 g $PbCl_2$ = 0.3629 g PbO_2.
Gefunden: . . . . . 0.3650 g
Differenz: + 0.0021 g.

II. Angewandt: 0.7825 g $PbCl_2$ = 0.6728 g PbO_2.
Gefunden: . . . . . 0.6771 g
Differenz: + 0.0043 g.

III. Angewandt: 0.3850 g $PbCl_2$ = 0.3309 g PbO_2.
Gefunden: . . . . . 0.3342 g
Differenz: + 0.0033 g.

(Es wird immer etwas mehr gefunden wegen des Alkaligehaltes des Superoxydes.)

Weitere Versuche, besonders auch über die Anwendung der Methoden für die Bleiglanzanalyse möchte ich mir vorbehalten; es sollen später auch die genaueren Einzelheiten mitgetheilt werden.

Würzburg, 27. Juli 1892.

---

367. H. Freudenberg: Ueber ein neues Princip der elektrolytischen Trennung von Metallen.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Bis vor Kurzem herrschte in der Physik Ungewissheit darüber, ob die Zersetzung von Elektrolyten erst bei einem bestimmten, jedem Elektrolyten eigenthümlichen Werth beginnt oder ob dieselbe innerhalb sehr weiter Grenzen vor sich geht. Die Thatsache, dass schon ganz schwache elektromotorische Kräfte die Zersetzung von angesäuertem Wasser bewirken, hat Helmholtz durch Convectionsströme erklärt. Neuerdings jedoch glaubte Arons aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass dieser Vorgang in der verschiedenen elektrischen Ladung der Jonen seinen Grund habe. Nach ihm soll nämlich in den Elektrolyten eine unendlich grosse Zahl verschieden starker Bindungen nebeneinander bestehen, und demgemäss müssten selbst bei Anwendung der geringsten Kräfte einzelne Jonen in der Lage sein, in freiem Zustande aufzutreten.

Diese Ansicht ist durch die Arbeit von Le Blanc: »Ueber die elektromotorischen Kräfte der Polarisation«, Zeitschr. f. physik. Chemie, S. 299, zu Fall gebracht worden. Derselbe wies unzweideutig nach, dass die Höhe der elektrischen Ladung für alle gleichartigen Jonen völlig identisch und der Zersetzungspunkt eines Elektrolyst infolgedessen scharf bestimmbar ist.

Da nun die Zersetzungswerthe der Metallsalze untereinander ziemlich beträchtliche Unterschiede aufweisen, so lag es nahe, auf die Anwendung verschiedener elektromotorischer Kräfte eine quantitative Scheidung von Metallen zu gründen.

Die früheren elektrolytischen Trennungsmethoden beruhen hauptsächlich auf dem Verhalten der Metalle in verschiedenen Lösungen, besonders von Doppelsalzen, ferner auf der Modification der Stromstärke. Dass durch den letzten Umstand Resultate erzielt worden sind, hat einzig darin seinen Grund, dass gewöhnlich mit der Aenderung der Stromstärke unbeabsichtigt auch eine Aenderung der elektromotorischen Kraft verbunden wurde. Jedenfalls ist das Princip bisher noch nicht klar erkannt und systematisch verwerthet worden.

Die erste Frage für die Ausführbarkeit desselben war natürlich die, ob die Helmholtz'schen Convectionsströme einen merkbaren Einfluss auf die Abscheidung der Metalle auszuüben vermögen. Ich konnte einen solchen nicht constatiren.

Ich will nun dazu übergehen, die Resultate einiger Trennungen mitzutheilen, und zwar solcher, welche sich bisher noch nicht gut haben ausführen lassen. Unter Benutzung eines Leclanché-Elements mit der elektromotorischen Kraft 1.35 Volt schied ich von einander: Silber von Kupfer und Silber von Wismuth, unter denselben Bedingungen Quecksilber als Oxydul von Kupfer, desgleichen von Wismuth und Arsen. Ich arbeitete in schwach salpetersaurer Lösung. Die Metalle setzten sich stets gut ab und wurden völlig ausgefällt. Man kann den Gang der Analyse sehr genau beobachten durch Einschaltung eines Galvanometers, dessen Ausschläge stetig bis zur Null abnehmen. In einer Nacht werden 0.15—0.2 g Silber oder Quecksilber völlig abgeschieden.

Beleganalysen theile ich vorläufig 3 mit:

1. Trennung des Silbers von Kupfer.
   Angewandt: 0.1500 g Silber und 0.1442 g Kupfer.
   Erhalten: 0.1496 g Silber.
2. Trennung des Silbers von Wismuth.
   Angewandt: 0.1455 g Silber und 0.1100 g Wismuth.
   Erhalten: 0.1453 g Silber.
3. Trennung des Quecksilbers von Arsen.
   Angewandt: 0.1190 g Quecksilber und 0.2248 g Arsen.
   Erhalten: 0.1192 g Quecksilber.

Weitere Versuche werde ich später ausführlich mittheilen.

Ich gebe diese Resultate schon jetzt, weil, schon während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, auch von anderer Seite auf das von mir benutzte Princip aufmerksam gemacht worden ist.

Leipzig, 13. Juli 1892, physik.-chem. Laborat.

368. F. Foerster: Ueber das chemische Verhalten des Glases. Einwirkung der Lösungen von Alkalien und Salzen auf Glas.

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 11. Juli.

A. Ueber das chemische Verhalten des Glases gegen überhitztes Wasser.

Vor einiger Zeit sind von F. Mylius und mir[1]) Versuche angestellt worden über die Art, in welcher Wasser auf Glas einwirkt. Die gleichzeitigen und nach derselben Richtung hinzielenden Untersuchungen von Pfeiffer[2]) und von Kohlrausch[3]) haben zu Ergebnissen geführt, welche mit unseren Beobachtungen in bestem Einklange stehen. Um die Wirkungsweise des Wassers allseitig zu erforschen, bedarf es nach den vorangegangenen Arbeiten noch einiger Versuche über die Art des Angriffes, welchen Wasser unter Druck und bei Temperaturen über seinem Siedepunkte auf Glas ausübt. Dieser Gesichtspunkt erhält für die Beurtheilung der Wasserstandsgläser für Dampfkessel, sowie der im chemischen Laboratorium gebrauchten »Einschliessröhren« ein praktisches Interesse. Versuche, wie ich sie beschreiben will, haben übrigens hinsichtlich der Wasserstandsröhren nur einen orientirenden Werth, da zur allseitigen Beurtheilung derselben die Beobachtung am Dampfkessel nothwendig sein würde. Meine Versuche waren bereits vollendet, als die Herren R. Weber und E. Sauer eine Untersuchung nach derselben Richtung hin ankündigten.[4])

Diese Versuche wurden in der Weise angestellt, dass Glasröhren etwa zu drei Vierteln mit destillirtem Wasser gefüllt, ohne Entfernung der über dem Wasser befindlichen Luft zugeschmolzen und alsdann aufrecht stehend 6 Stunden im Dampfe von siedendem Anilin erhitzt wurden. Nach beendigter Digestion zeigte sich der Theil der Oberfläche, auf welchen das Wasser nach erfolgter Ausdehnung durch die Wärme eingewirkt hatte, von dem anderen Theile, welcher unter dem Einflusse des Dampfes gestanden hatte, scharf abgegrenzt. Es liess sich somit die Oberfläche der während der Digestion von Wasser benetzten Röhrentheile leicht, wenigstens angenähert, bestimmen.

---

[1]) F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte XXII, 1092. Zeitschrift für Instrumentenkunde XI, 311, diese Berichte XXIV, Ref. 863. Zeitschrift f. anal. Chemie 30, 241.

[2]) E. Pfeiffer, Wiedem. Ann. 44, 241.

[3]) F. Kohlrausch, diese Berichte XXIV, 3560. Wiedem. Ann. 44, 577.

[4]) R. Weber und E. Sauer, diese Berichte XXV, 1818. — Diese Thatsache habe ich alsbald nach dem Erscheinen der genannten Arbeit Herrn E. Sauer mündlich mitgetheilt.

Unter dem Einflusse des hocherhitzten, gespannten Wasserdampfes überziehen sich, wie man wohl auch öfters schon beim Gebrauche von Einschliessröhren zu bemerken Gelegenheit gehabt hat, die demselben ausgesetzten Glasoberflächen mit einer, je nach der Güte des Glases mehr oder weniger dicken Schicht eines weissen, undurchsichtigen Zersetzungsproduktes. Bei guten Gläsern wird dieselbe manchmal erst sichtbar, wenn die angegriffene Oberfläche an der Luft trocknet. Es gelingt, diese corrodirten Glastheile von den darunter befindlichen, unversehrten Schichten mechanisch abzulösen. Bei Anwendung eines gewöhnlichen Einschliessrohres konnten beträchtliche Mengen dieser vom Dampf zersetzten Glassubstanz erhalten werden, dieselbe enthielt lufttrocken 27.5 pCt. Wasser, wovon nur 7.8 pCt. bei 100° entwichen. Von der lufttrockenen Substanz ging bei mehrstündigem Behandeln mit kaltem Wasser ein Theil — ausser einer Spur Kalk, nur Kieselsäure und Alkali — in Lösung; in letzterer wurde das Verhältnis $R_2O : SiO_2 = 0.8 : 1.1$ gefunden, wo R_2O die Summe des gelösten Alkalis, von Kali und Natron, bedeutet. Die Zusammensetzung der nach diesem Ausziehen mit Wasser hinterbleibenden und geglühten Substanz ist unter I, diejenige des ursprünglichen Glases unter II verzeichnet.

	I	II
CaO	11.0	8.9 pCt.
Al_2O_3	3.7	0.9 «
Na_2O, K_2O	10.0	18.5 »
SiO_2	75.3	71.7 »
	100.0	100.0 pCt.

Es ergiebt sich also, dass unter dem Einflusse des gespannten Wasserdampfes eine starke Hydratation des Glases erfolgt; dieselbe erstreckt sich besonders auf die Alkalisilikate und macht diese für kaltes Wasser leicht löslich. Beobachtungen, welche diesen Befund bestätigen, sind gelegentlich öfters gemacht worden, so z. B. von Daubre[1]).

In Folge der Einwirkung des überhitzten Wassers selbst findet man nach 6 stündiger Digestion bei 183° die Wände der Röhren mehr oder weniger stark mit einer weissen, flockigen, mechanisch leicht zu entfernenden Substanz bedeckt, von welcher auch Theile im Wasser aufgeschwemmt sind, sie besteht zum grossen Theil aus Kieselsäure neben wenig Kalk. Die in das Wasser übergehenden Mengen von Alkali sind so erheblich, dass sie selbst bei den besten bisher im Handel gebräuchlichen Röhrengläsern durch Titration mit Zehntelnormalsäure bestimmt werden konnten. Neben ihnen befinden

[1]) Daubre. Compt. rend. 45, 129. Jahresber. f. chem Technol. 1858, 244.

sich auch beträchtliche Mengen von Kieselsäure in der Lösung. Das gegenseitige Mengenverhältniss der einzelnen, dem Glase durch überhitztes Wasser von 183° entzogenen Bestandtheile wurde in einem Falle bestimmt; es wurden gefunden: SiO_2 55.1, CaO 3.2, R_2^1O 41.7 pCt. Daraus ergiebt sich, dass auch unter hohem Druck und bei einer weit über 100° liegenden Temperatur das Wasser das Glas noch in demselben Sinne auslaugt, wie es für niedrige Temperaturen der Fall ist.

Da es den Anschein hat, als erfolge der Angriff des Dampfes auf ein Glas umso energischer, je stärker derjenige des Wassers unter denselben Bedingungen ist, so wurden die Gläser behufs des Vergleiches nur in Bezug auf die Wirkung des überhitzten Wassers untersucht und die Menge des während 6stündigen Erhitzens auf 183° vom Wasser dem Glase entzogenen gesammten Alkalis durch Titration mit Zehntelnormalsäure und unter Anwendung von ganz verdünnter, ätherischer Jodeosinlösung als Indikator bestimmt [1]). Die gewählte Versuchsanordnung liess in Bezug auf die Regelmässigkeit der Erhitzung zu wünschen übrig, so dass nur sehr grosse Unterschiede in der Angreifbarkeit verschiedener Gläser mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Deshalb seien vorläufig nur wenige Zahlen mitgetheilt; dieselben beziehen sich auf einzelne zu Wasserstandsröhren benutzte Gläser; sie sind Mittelwerthe aus mehreren Bestimmungen und bedeuten Milligramme Natron (Na_2O), welche von 100 qcm Oberfläche in Lösung gingen.

Glas	A	22.4 mg	Na_2O
»	B	13.7 »	»
»	C	7.1 »	»
»	D	1.1 »	»

Man sieht, welche erheblichen Unterschiede auch zwischen Wasserstandsgläsern in ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit vorhanden sind. A ist ein gewöhnliches, B ein besseres von einer Berliner Firma geliefertes Wasserstandsglas, C ist Verbrennungsröhrenglas aus der Hütte von Kavalier und D ist das neuerdings im Glastechnischen Laboratorium in Jena von Schott [2]) gefertigte Verbundglas zu Wasserstandsröhren.

Diese Verbundglasröhren bestehen aus zwei Schichten; sie werden so hergestellt, dass sie von zwei concentrisch über einander gelagerten, innig mit einander verbundenen Röhren aus verschiedenen Gläsern gebildet sind. Die Mengen und die Art der beiden Glassorten sind so bemessen, dass das innere Rohr geringere Dicke und einen

---

[1]) Vergl. F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte XXIV, 1485.

[2]) O. Schott. Mitth. des Vereins z. Bef. des Gewerbfl. Sitzung vom 4. April 1892.

kleineren Ausdehnungscoëfficienten besitzt, während das äussere stärker und von grösserem Ausdehnungscoëfficienten ist. Durch diese Anordnung wird eine ausserordentlich hohe mechanische Widerstandskraft des Verbundglases erzeugt. Werden nun, wie es bei der Herstellung von Wasserstandsröhren der Fall ist, zu demselben noch Gläser von sehr hoher chemischer Widerstandsfähigkeit verwendet, so erscheinen die Vorzüge des neuen Glases noch wesentlich gesteigert. Nach freundlicher Mittheilung von Hrn. Dr. Schott ist das zu den inneren Theilen der Verbundglaswasserstandsröhren verwendete Glas das Thermometerglas 59 III [1]); dasselbe besitzt die Zusammensetzung: Al_2O_3 5.0; Na_2O 11.0; Mn_2O_3 0.05; B_2O_3 12.0; SiO_2 71.95. Es liegt also hier ein kalkfreies Natriumaluminiumborosilikat vor; dasselbe erweist sich kaltem und 80° warmem Wasser gegenüber erheblich widerstandsfähiger, als irgend eines der bisher in der Reichsanstalt untersuchten kalkhaltigen Gläser des Handels. Das Glas 59 III bewährt sich, gleichgültig ob es für sich allein oder im Verbundglase zur Untersuchung gelangt, gegen die Wirkung überhitzten Wassers wesentlich besser als die anderen untersuchten Gläser, von denen das Glas der Verbrennungsröhren bisher für Wasserstandsgläser als das widerstandsfähigste bezeichnet wurde; es wird unter den oben genannten Bedingungen weder vom Dampf noch vom überhitzten Wasser corrodirt, sondern bleibt vollständig glatt und durchsichtig, während die übrigen Gläser unter diesen Umständen alle gegen Dampf und überhitztes Wasser mehr oder weniger das Verhalten zeigen, welches oben beschrieben wurde.

B. Verhalten des Glases gegen Alkalilösungen.

Dass Gläser durch Alkalien sehr stark angegriffen werden, ist eine jedem Chemiker geläufige Thatsache. Zahlenmässige Feststellungen über die Grösse des durch kochende Alkalilösungen erfolgenden Angriffes auf Gläser sind von R. Fresenius [2]) und namentlich von Emmerling [3]) vorgenommen worden.

Da in Alkalilösungen, von denen wir nur die verdünnten ausnehmen, ausser den Alkalien des Glases auch die Kieselsäure und Thonerde und, wie man sich durch den Versuch leicht überzeugen kann, ebenso der Kalk des Glases löslich ist, so muss die Angreifbarkeit der Gläser durch Alkalien sehr viel stärker sein als diejenige durch Wasser; sie muss sich von letzterer dadurch wesentlich unterscheiden, dass in Alkalien die Gläser sich als solche lösen, während

[1]) O. Schott, Zeitschrift f. Instrumentenkunde XI, 331.
[2]) R. Fresenius, Quantitative Analyse II, 798.
[3]) Emmerling, Lieb. Ann. **150**, 257.

sie durch Wasser nur ausgelaugt werden. Zwischen beiden Vorgängen kann natürlich keine scharfe Grenze gezogen werden, sondern mit zunehmender Concentration wird allmählich der vom Wasser bewirkte Auslaugeprocess in den von Alkalien hervorgerufenen Lösungs- bezw. Zersetzungsprozess übergehen. Zur genaueren Erkenntniss des letzteren sind die vorliegenden Versuche in erster Linie unternommen worden. Wenn auch unter den für die Herstellung der Gläser wesentlich in Betracht kommenden Materialien keines ist, welches sich nicht in Alkalien auflöst, so erschien doch in zweiter Linie ein Vergleich einzelner Glassorten in ihrem chemischen Verhalten zu Alkalien erwünscht, zumal die Frage naheliegt, ob die Reihenfolge der Gläser dieselbe bleibt, wenn man letztere nach ihrer Angreifbarkeit durch Wasser ordnet, oder wenn man die Vergleichung in Bezug auf den Angriff von Alkalilösungen durchführt. Vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalien auf Gläser sind in geringem Umfange von Emmerling vorgenommen worden; besonders in der neuesten Zeit sind auch von R. Weber u. E. Sauer[1]) nach dieser Richtung hin mehrere Versuchsreihen mitgetheilt worden, aus welchen die besonders hohe Widerstandsfähigkeit richtig zusammengesetzter Gläser gegenüber solchen von fehlerhafter Zusammensetzung hervorgeht. Die Untersuchungen der genannten Forscher sind (worauf auch in diesen Berichten[2]) bereits hingewiesen wurde), gleichzeitig mit den meinen angestellt worden; sie stehen mit denselben da, wo sie sich mit ihnen berühren, im Einklange.

Der Weg bei der Untersuchung der Angreifbarkeit der Gläser durch Alkalien konnte naturgemäss nur der sein, dass die Gewichtsabnahmen bestimmt wurden, welche die Gläser bei der Behandlung mit Alkalilösungen erfuhren. Es wurden Rundkolben angewandt, deren Oberfläche leicht zu berechnen war, und dieselben dem Einflusse verschiedenartiger Alkalilösungen sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur ausgesetzt. Die Digestionszeit für die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf 50 Tage bemessen, da Vorversuche ergeben hatten, dass die in dieser Zeit gelösten Mengen Glassubstanz gross genug waren, dass ihre Bestimmung von den Wägefehlern nicht allzu stark beeinflusst wird.

Die Einwirkung der Alkalien in der Wärme ist von Emmerling sowohl als von Weber u. Sauer in der Weise untersucht worden, dass alkalische Flüssigkeiten in Glasgefässen gekocht und die dadurch bewirkten Gewichtsabnahmen bestimmt wurden.

Dieses Verfahren enthält, wenn es sich um den Vergleich des Angriffes verschiedenartiger Lösungen handelt, den Fehler, dass die ein-

[1]) R. Weber und E. Sauer, diese Berichte XXV, 70 u. 1814.
[2]) F. Mylius u. F. Foerster, diese Berichte XXV, 97.

zelnen Versuchsreihen sich auf ungleiche Temperaturen, die Siedepunkte der einzelnen Lösungen beziehen. Ich habe es daher vorgezogen, die zu untersuchenden Glaskolben in einem geeigneten Bade eine bestimmte Zeit hindurch (eine Versuchsdauer von 3 Stunden war genügend, und wurde stets innegehalten), möglichst genau auf 100° zu erhitzen. Als Badflüssigkeit hat sich flüssiges Paraffin gut bewährt, denn es übt auf Glas keinerlei Wirkung aus: ein Glaskolben, welcher drei Stunden im Paraffinbade auf 100° erhitzt war, erlitt keine Aenderung seines Gewichtes. Von der anfänglich versuchten Anwendung eines grossen Luftbades musste abgesehen werden, da mit einem solchen die für die Versuche nöthige Gleichmässigkeit in der Erhitzung nicht erzielt werden konnte.

Die Versuche wurden mit vier verschiedenen Glassorten angestellt, welche die gebräuchliche Handelswaare darstellten, und ferner in ihrer Angreifbarkeit durch Wasser genügende Unterschiede aufwiesen, um auch das Hervortreten solcher beim Angriff durch Alkalien erwarten zu lassen. Um die Gläser zu characterisiren, sind dieselben in der folgenden Uebersicht 1 nach ihrer Angreifbarkeit durch Wasser geordnet und mit römischen Zahlen bezeichnet; mit denselben sollen sie auch weiterhin stets benannt werden. Die Angreifbarkeit wurde in der Weise bestimmt, wie es früher[1]) von F. Mylius und mir angegeben wurde; die folgenden Zahlen bedeuten Tausendstelmilligramme Natron (Na_2O):

Uebersicht 1.

Nummer des Glases	Alkaliabgabe in 3 Tagen an Wasser von Zimmertemperatur.	Alkaliabgabe bei einstündigem Erhitzen mit Wasser von 80°.
I	6.3	63
II	16.5	210
III	23	337
IV	40	607

In Uebersicht 2 ist die Zusammensetzung der Gläser in Procenten angegeben; die letzte Spalte enthält das molekulare Verhältniss $SiO_2 : CaO : R_2O$, wo R_2O wieder die Summe der an Kali und Natron vorhandenen Moleküle bezeichnet. Die Kieselsäure wurde in allen Fällen aus der Differenz bestimmt.

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde XI, 326.

Uebersicht 2.

Nummer des Glases	Ca O	Al_2O_3 (+ Fe_2O_3, Mn O)	Na_2O	K_2O	SiO_2	SiO_2 : Ca O : R_2O
I	8.0	0.6	11.8	5,4	74.2	8.65 : 1 : 1.70
II	9.4	0.9	10.5	8.7	70.5	7 : 1 : 1.56
III	7.6	3.0	12.7	7.4	69.3	8.6 : 1 : 2.1
IV	6.9	3.6	17.4	2.4	69.7	9.5 : 1 : 2.5

Einwirkung von Natronlauge.

Die Einwirkung der Natronlauge auf Glas wurde zunächst in Bezug auf den Einfluss untersucht, welchen die Concentration der Lauge auf die Stärke ihres Angriffes bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° ausübt. Schon hierbei musste der Mechanismus der Reaction zwischen Glas und Natronlauge etwas näher betrachtet werden. Schliesslich gestatteten die in der bezeichneten Absicht unternommenen Versuchsreihen auch einen Vergleich der einzelnen untersuchten Gläser unter einander hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Natronlauge.

Diejenigen Mengen Glassubstanz, welche bei 50tägiger Einwirkung von Natronlauge verschiedener Concentration bei Zimmertemperatur in Lösung gingen, sind in der Uebersicht 3 zusammengestellt; die Concentration der Natronlauge ist in der ersten Vertikalspalte verzeichnet und bedeutet diejenige Menge Natronhydrat in Grammen, welche in 100 ccm der Lösung enthalten ist. Die Zahlen bedeuten Milligramme und sind jedes Mal auf 100 qcm Oberfläche bezogen.

Uebersicht 3.

Concentration der Natronlauge	I.	II.	III.	IV.
45	1.8	1.7	2.0	3.7
10	5.2	6.3	6.1	6.6
1	3.9	4.5	5.1	5.5

Bei Betrachtung dieser Zahlen fällt es zunächst auf, dass die hoch concentrirte Natronlauge das Glas wesentlich schwächer angreift, als verdünnte Lösungen es thun. Aehnliche Erscheinungen finden wir, wie weiter unten gezeigt werden wird, auch bei Kalilauge und bei Ammoniak wieder.

Anders ist der Einfluss, welchen bei 100° die Concentration der Natronlauge auf die Stärke ihres Angriffs auf Glas ausübt. Zur Ermittelung desselben wurden mit Glas III eine Reihe von Versuchen vorgenommen, bei welchen die angewandten Natronlösungen aus reinem,

aus metallischem Natrium gewonnenen Natronhydrat hergestellt wurden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse finden sich in Uebersicht 4; die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie in Uebersicht 3.

Uebersicht 4.

Concentration	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Bemerkungen
1	12.0	—	—	—	Der Kolben zeigte sich nach dem Ausspülen mit Salzsäure und Trocknen milchig getrübt.
10	46.1	46.3	45.2	47.2	Nach 2½ Std. entstand ein dünner, durch Salzsäure leicht entfernbarer Beschlag.
20	51.0	50.6	—	—	Nach 2½ Std. entstand ein dem vorigen ähnlicher, aber schwächerer Beschlag.
30	51.6	51.6	52.2	—	Die Kolben blieben während des Erhitzens und nach dem Trocknen ohne Spur von Beschlag.

Diese Zahlen zeigen, dass bei 100° mit zunehmender Concentration der Natronlauge auch die Stärke ihres Angriffes auf Glas zunimmt, und zwar anfangs rascher, später aber nur sehr langsam. Um dieses auch für die anderen Gläser zu untersuchen, wurden die in Uebersicht 5 angeführten Versuche vorgenommen. Diesmal war jedoch die angewandte Natronlauge keine ganz reine, sondern war aus der gewöhnlichen concentrirten Natronlauge des Handels durch Verdünnen hergestellt worden.

Uebersicht 5.

Concentration	I	II	III	IV	Bemerkungen
45	46.6	52.5	52.7	52.8	Die Kolben blieben während des Erhitzens und nach dem Trocknen frei von Beschlag.
10	54.0	58.3	60.6	62.9	Es bildete sich in kurzer Zeit ein dicker, weisser Beschlag, welcher allmählich zunahm.
1	27.6	32.8	35.2	34.5	Es trat ein dünner, weisser Beschlag auf, welcher gleich dem vorigen leicht zu entfernen war.
0.1	—	—	18.3	—	Der Kolben änderte sein Aussehen nicht.

In dieser Uebersicht, in welcher verschiedene Zahlen durch Controlversuche noch besonders bestätigt wurden, tritt die überraschende Thatsache hervor, dass gewöhnliche, also unreine Natronlauge wesentlich anders auf Glas wirkt, als reine Natronhydratlösung. Während hier die Stärke des Angriffs stetig mit der Concentration zunimmt, zeigt sich in jenem Falle unter den untersuchten Concentrationen für den Werth 10 ein Maximum für die Löslichkeit des Glases in der Natronlauge. Schon bei der Betrachtung der angegriffenen Gläser mit blossem Auge ergiebt sich, wie aus den in der letzten Vertikalspalte der Uebersichten 4 und 5 angeführten Bemerkungen hervorgeht, ein sehr erheblicher Unterschied zwischen der Wirkungsweise von reiner und von unreiner Natronlauge, und auf Grund dieser Beobachtungen liess sich auch die Erklärung für die erwähnte, eigenthümliche Thatsache finden. Der an den Kolben auftretende, leicht entfernbare weisse Beschlag, dessen Menge namentlich unter der Einwirkung der unreinen Natronlauge von der Concentration 10 sehr erheblich ist, konnte isolirt werden, und erwies sich als kieselsaures Calcium, $CaSiO_3$; durch die Analyse wurde das Verhältniss $CaO : SiO_2 = 1 : 1.04$ gefunden. Der Körper ist wasserhaltig, er zieht aus der Luft Kohlensäure an und löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; das Wasser entweicht, wenigstens zum Theil, erst beim Glühen; alsdann ist die Verbindung in Salzsäure nur noch wenig löslich.

Die Entstehung dieses Körpers ist auf den Kieselsäuregehalt der unreinen Natronlauge zurückzuführen. Soweit das Glas hier in Betracht kommt, ist es als ein Kalkalkalisilikat aufzufassen; die Zersetzung desselben durch Natronlauge kann man sich so vorstellen, als verliefe sie gleichzeitig in den beiden folgenden Reactionen:

$$Na_2O(SiO_2)_n + (2n-1)NaOH = n\,Na_2SiO_3 + n\,H_2O \qquad (\alpha)$$

$$CaSiO_3 + 2\,NaOH = Ca(OH)_2 + Na_2SiO_3. \qquad (\beta)$$

Hierbei soll der Einfachheit wegen unberücksichtigt bleiben, dass das Salz Na_2SiO_3 nicht als solches in Lösung geht, sondern nur auf Grund vorangegangener Aufnahme von Wasser[1]). Von beiden Reactionen ist die zweite umkehrbar; sobald aus irgend welchem Grunde die Menge von gelöstem, kieselsaurem Alkali im Verhältniss zu derjenigen des wirksamen, freien Natronhydrates einen bestimmten Betrag überschreitet, wird die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$Na_2SiO_3 + Ca(OH)_2 = CaSiO_3 + 2\,NaOH \qquad (\gamma)$$

vor sich gehen, und eine Fällung von kieselsaurem Kalk erfolgen.

Ist die Concentration der Natronlauge sehr gross, so wird zur Hervorbringung dieser Ausscheidung die Menge gelöster Kieselsäure

[1]) Vergl. die früheren Untersuchungen, diese Berichte XXII, 1096.

viel erheblicher sein müssen, als sie in den meisten Fällen thatsächlich ist; es wird also dann der Verlauf der Reaction durch die in der Lösung befindliche meist nur geringe Menge von Kieselsäure nicht geändert werden. In der That finden wir, dass die Art und die Stärke des Angriffes hoch concentrirter Alkalilaugen durch vorhandene kleine Verunreinigungen von Kieselsäure nicht beeinflusst werden. Anders ist es bei der Natronlauge von der Concentration 10. Schon die geringe Menge Kieselsäure, welche aus dem Glase, zumal nach Gleichung (α), im Laufe von 2 Stunden bei 100° in die reine Natronlauge übergeht, bewirkt das Auftreten eines dünnen, bald stärker werdenden Schleiers von Calciumsilikat an den Kolbenwänden. War von vornherein Kieselsäure in der Natronlauge vorhanden, so scheidet sich der Niederschlag schon nach kurzer Digestionszeit ab, um sich alsdann rasch zu vermehren. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass diese Vorgänge nur in unmittelbarer Nähe der Glassubstanz sich abspielen, und in Folge der von mir gewählten Versuchsanordnung die an den Gefässwänden auf Grund der dort vor sich gehenden Reactionen eintretenden Concentrationsänderungen nur verhältnissmässig langsam sich durch Diffusion ausgleichen können.

Ist eine Ausscheidung von kieselsaurem Kalk erfolgt, so kann die Natronlauge, ebenso wie sie es im Anfange gethan hatte, aufs Neue ihre lösende Wirkung im Sinne der Gleichung (β) entfalten; es wird sich nun, ebenso wie vorher, wieder Calciumsilikat ausscheiden, und neues dafür in Lösung gehen und so fort. So kommt es, dass die Geschwindigkeit der Reaction zwischen der Natronlauge und dem kieselsauren Kalk des Glases dadurch vergrössert wird, dass in der Natronlauge Kieselsäure gelöst enthalten ist. Mit der Vermehrung der Löslichkeit des Calciumsilikates aber wird auch eine Erhöhung der Angreifbarkeit des mit diesem im Glase verbundenen Alkalisilikates Hand in Hand gehen. Welche bedeutende Steigerung hinsichtlich seiner Stärke der Angriff der Natronlauge dadurch erfährt, dass man in ihr einigermaassen beträchtliche Mengen von Kieselsäure auflöst, geht aus folgendem Versuche hervor: In reiner Natronlauge von der Concentration 10 wurde soviel Kieselsäure gelöst, dass 2.5 g derselben in 100 ccm der Lösung vorhanden waren. Als nun Kolben des Glases III einmal mit reiner und dann mit dieser stark verunreinigten Natronlauge 3 Stunden bei 100° behandelt wurden, gingen im ersten Falle 46.1, im zweiten 73 mg der Glassubstanz auf 100 qcm Oberfläche in Lösung.

Gegenüber den concentrirteren Natronlösungen vermag eine Lauge von der Concentration 1 kieselsauren Kalk nur in ganz geringem Maasse zu zersetzen. Hier geht nur das Alkalisilikat des Glases in Lösung und der kieselsaure Kalk bleibt zum allergrössten Theil in Gestalt des in Uebersicht 4 erwähnten, in verdünnter Salzsäure un-

löslichen, milchigen Beschlages als Rückstand bei dem von der Alkalilösung auf das Glas ausgeübten Angriffes zurück.

Wird nun aber in Folge des Kieselsäuregehaltes unreiner Natronlauge die kleine Menge gelösten Kalkes wieder ausgeschieden, so löst sich neuer auf, und schliesslich geht der von der reinen Natronlauge ungelöst gelassene kieselsaure Kalk mehr oder weniger vollständig auch in Lösung. In diesem Falle ist der Unterschied in der Angreifbarkeit der Gläser durch reine und durch kieselsäurehaltige Natronlauge ein verhältnissmässig sehr grosser. So wurden aus Glas II bezw. IV durch reine Natronlauge von der Concentration 1 11.1 bezw. 12.0 mg Glassubstanz gelöst, während die entsprechenden Werthe bei Anwendung kieselsäurehaltiger Natronlauge 25.4 bezw. 27.5 mg betrugen[1]).

Die soeben näher beschriebene Einwirkung der kieselsäurehaltigen Natronlauge auf Kalkgläser ist ein Aufschliessungsprocess; die Alkalisilikate des Glases gehen dauernd in Lösung gleich dem mit ihnen verbundenen Calciumsilikat, welches jedoch alsbald in hydratisirter Form als ein unlösliches Product dieser Aufschliessung wieder gefällt wird. Dass man es in diesem Niederschlage thatsächlich mit einer aufgeschlossenen Substanz zu thun hat, geht am besten aus seiner Löslichkeit in verdünnter Salzsäure hervor, worin das wasserfreie Calciumsilikat kaum löslich ist. Wie folgender Versuch zeigt, kann man auch das letztere für sich, ausserhalb des Glases, durch kieselsäurehaltige Natronlauge in eine in verdünnter Salzsäure lösliche Form überführen. Wird dasselbe nämlich in einem Platingefäss mehrere Stunden lang mit kieselsäurehaltiger Natronlauge auf 100° erhitzt, so findet man, dass höchstens Spuren von Kalk in Lösung gegangen sind. Vergleicht man aber den kieselsauren Kalk bei diesem Versuche vor und nach der Behandlung mit Natronlauge in Bezug auf seine Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, so findet man, dass dieselbe im letzteren Falle sehr erheblich gestiegen ist. Der kieselsaure Kalk geht offenbar anfangs in geringer Menge in Lösung und wird dann in hydratisirter Form wieder ausgeschieden. Auf das so entstandene Aufschliessungsproduct ist, wie ein besonderer Versuch zeigte, Natronlauge ohne Einfluss; es ist in derselben bei den Concentrationen 10 und 30 so gut wie unlöslich.

Schon oben wurde erwähnt, dass die Wirkung der Alkalien auf Glas von derjenigen des Wassers verschieden sein müsse, insofern

---

[1]) Die Abweichungen dieser Zahlen von den in Uebersicht 5 für die gleichen Gläser und die gleiche Concentration angegebenen Werthen dürfte auf die Verschiedenheit im Kieselsäuregehalt der in den beiden Versuchsreihen angewandten Natronlaugen zurückzuführen sein.

jene das Glas als solches auflösen. Ist dies richtig, so muss der Angriff der Natronlauge auf Glas proportional mit der Zeit fortschreiten, also in gleichen Zeiten gleich gross sein. Die Kolben, welche zu den in Uebersicht III angegeben Versuchen gedient hatten und mit Natronlauge von der Concentration 10 bezw. 1 behandelt worden waren, wurden weitere 50 Tage damit in Berührung gelassen; die nach dieser Zeit gefundenen Gewichtsabnahmen, bezogen auf 100 qcm Oberfläche und ausgedrückt in mg, finden sich in Uebersicht 6 unter b, während die Werthe unter a der Uebersicht 3 entnommen sind. Schliesslich wurden die Kolben, welche nunmehr 100 Tage mit Natronlauge von der Concentration 10 in Berührung gewesen waren, noch in der Weise in ihrem Verhalten gegen kaltes Wasser geprüft, wie dies mit den frischen Gläsern geschehen war; auch hier sind unter b die neu gefundenen Zahlen den früher ermittelten unter a an die Seite gestellt; sie bedeuten Tausendstelmilligramme.

Uebersicht 6.

Nummer des Glases	Einwirkung von Natronlauge der Concentration 1		Einwirkung von Natronlauge der Concentration 10		Einwirkung von kaltem Wasser	
	a	b	a	b	a	b
I.	3.9	4.6	5.2	5.7	6.6	6.0
II.	4.5	5.1	6 3	6.2	16.5	12.6
III.	5.1	6.4	6.0	6.7	23	22.5
IV.	5.5	5.0	6.6	—	—	—

Die eingangs aufgestellte Ansicht wird durch diese Versuche bestätigt; die Wirkung der Natronlauge wächst proportional der Zeit, und das Glas verhält sich nach längerer Behandlung durch Natronlauge dem Wasser gegenüber nicht anders als im frischen Zustande; es kann also nur eine Schicht der Glassubstanz selbst an ihrer Oberfläche durch die Natronlauge beseitigt sein. Für verdünnte Natronlösungen wird dies freilich nicht uneingeschränkt richtig sein, dort wird die Wirkung des Wassers gegen diejenige der Alkalien noch mehr oder weniger überwiegen.

Wenn nun im Allgemeinen die Natronlauge das Glas als solches auflöst, so folgt daraus, dass die Unterschiede, welche die Gläser in ihrer Angreifbarkeit durch Wasser zeigen, für die Löslichkeit in Natronlauge zum grössten Theil aufgehoben sein werden. Bei Betrachtung der in den Uebersichten 3 und 5 zusammengestellten Zahlen er-

giebt sich in der That, dass Unterschiede in der Angreifbarkeit der Gläser zwar noch vorhanden, aber doch verhältnissmässig gering sind; während ihre Löslichkeit in kaltem Wasser sich wie 1 : 2.7 : 4 : 6.7 verhielt, ist dies Verhältniss auf 1 : 1.08 : 1.13 : 1.17 für die Stärke des Angriffs von 100° heisser Natronlauge der Concentration 10 zurückgegangen. Es zeigt sich jedoch weiter, dass diejenigen Gläser, welche sich dem Wasser gegenüber widerstandsfähiger erwiesen haben als andere, dies auch der Natronlauge gegenüber thun. Dort, wo gelegentlich eine Zahl hiermit in Widerspruch steht, kann man diese Unregelmässigkeit ohne Zwang auf Versuchsfehler zurückführen.

Man wird also die Fehler, welche beim Gebrauch der Gläser zu wissenschaftlichen Zwecken in Folge der Löslichkeit des Glases in Alkalilösung entstehen können, nicht wesentlich vermindern, wenn man statt des Glases IV beispielsweise Glas I anwenden würde. Die Fehler dieser Art, welche durch solche Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur herbeigeführt werden, scheinen gelegentlich überschätzt zu werden. Ueber die Grösse einiger solcher Fehler kann man sich an der Hand der Zahlen der Uebersicht 3 ein ungefähres Bild verschaffen. Man kann ohne Weiteres berechnen, dass Normalnatronlauge aus 100 qcm Oberfläche eines besseren Glases in 50 Tagen etwa 5 mg desselben auflösen wird; damit dadurch ein bei der Kalibrirung deutlich bemerkbarer Fehler in der Theilung einer gewöhnlichen Bürette von 50 ccm Inhalt und 50 cm Skalenhöhe hervortrete, müsste man in dieser Bürette Normalnatronlauge 50000 Tage aufbewahren. Hebt man, um ein ferneres Beispiel anzuführen, Normalnatronlauge in einer Literflasche von der gewöhnlichen Form auf, so wird, wenn man in dem Glase einen Basengehalt (Alkali und Kalk) von 20 pCt. annimmt, der Titer der Natronlauge in 50 Tagen erst um 0.0001 gestiegen sein.

Einwirkung von Kalilauge.

Die Einwirkung verdünnter heisser Kalilauge auf Glas ist schon von Emmerling untersucht worden. Bezüglich der Angreifbarkeit durch normale Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur ist eine grössere Anzahl von Gläsern von Weber und Sauer untersucht worden. Soweit sich die von diesen gefundenen Werthe mit den Ergebnissen meiner Untersuchung vergleichen lassen, stimmen sie mit diesen überein. Letztere liegen in der Uebersicht No. 7 vor.

Die gewählten Concentrationen 14 und 1.4 sind den entsprechenden Werthen 10 und 1 bei der Natronlauge äquivalent, die Zahlen haben durchweg dieselbe Bedeutung wie oben.

Uebersicht 7.

Nummer des Glases	Einwirkung von Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur					Einwirkung von Kalilauge bei 100°			
	Conc. 49	Conc. 14	Conc. 1.4	Conc. 10		Conc. 49		Conc. 14	
	Tag 1—50	Tag 1—50	Tag 1—50	Tag 1—50	Tag 51—100	Stunde 1—3	Stunde 4—6	Stunde 1—3	Stunde 4—6
I.	2.9	4.3	3.6	3.9	3.6	20.8	20.9	22.3	21.2
II.	3.5	4.6	4.4	4.4	4.0	21.6	20.6	23.0	23.7
III.	2.8	5.1	4.3	4.6	3.9	21.6	—	26.5	27.4
IV.	4.2	5'0	4.2	5.2	4.4	24.6	23.6	28.0	29.1

Aus diesen Zahlen ergeben sich ganz dieselben Thatsachen, wie sie bereits für Natronlauge gefunden wurden, so dass eine eingehendere Besprechung derselben übergangen werden kann.

Der Einfluss der Concentration der Kalilauge auf die von ihr gelöste Menge von Glassubstanz wurde durch besondere Versuche an Glas IV ermittelt, deren Ergebnisse in der üblichen Ausdrucksweise in Uebersicht 8 zusammengestellt sind,

Uebersicht 8.

Concentration der Kalilauge	1.4	14	21	28	42	49
Versuch 1 . .	17.5	28.0	28.3	27.2	23.6	24.6
Versuch 2 . .	19.0	29.1	—	—	—	23.6
Versuch 3 . .	15.8	27.4	—	—	—	—

Die Einwirkung mittlerer und höher concentrirter Kalilauge zeigt also in ihrer Stärke kaum irgend welche Unterschiede. Da die angewandten Lösungen mit Rücksicht auf die praktische Bedeutung der zu gewinnenden Zahlen aus gewöhnlichem und nicht aus ganz reinem Kalihydrat hergestellt waren, so kam auch bei den obigen Versuchen die secundäre Wirkung des kieselsauren Alkalis zu der primären des kaustischen in derselben Weise hinzu, wie es oben für die entsprechenden Verhältnisse beim Natron ausführlich dargelegt ist. Dem Maximum des Angriffs, welcher durch Kalilauge der Concentration 14 bis 21 ausgeübt wird, entspricht auch für den Augenschein sehr deutlich das Maximum der Abscheidung von kieselsaurem Kalk.

Die auffallendste Thatsache, welche aus den beiden vorigen Uebersichten hervorgeht, ist die, dass Kalilauge erheblich schwächer

angreift als Natronlauge von äquivalenter Concentration. Um zu sehen, in wie weit diese Erscheinung von der Art des Glases, zumal der Art des in demselben enthaltenen Alkalis abhängig ist, wurden einige der früher [1]) in der Reichsanstalt hergestellten reinen Kali- bezw. Natrongläser auf ihr Verhalten gegen Kali- und Natronlauge untersucht. In der Uebersicht 9 ist in der zweiten und dritten Spalte angegeben, wie viel, in Procent ausgedrückt, von den angewandten Glassorten sich auflöst, wenn dieselben unter den in der vierten Spalte verzeichneten Bedingungen dem Angriffe von je 100 ccm der Alkalien ausgesetzt wurden.

Uebersicht 9.

Zusammensetzung der Gläser	Abgabe an Natronlauge Concent. 10	Abgabe an Kalilauge Concent. 14	Bemerkungen
$2\,K_2O,\ 6\,SiO_2$ . . .	13.4	13.7	3.5 g groben Pulvers; 72 Std. bei gewöhnlicher Temperatur.
$2\,Na_2O,\ 6\,SiO_2$ . . .	6.14	4.84	5 grobes Pulver 3 Std. bei 100°.
$1^3/_4\,Na_2O,\ 1/_4\,CaO,\ 6\,SiO_2$	4.2	2.8	
$Na_2O,\ CaO,\ 6\,SiO_2$ . .	28.4	21.9	5 g feines Pulver 2 Std. bei 100°.
$K_2O,\ CaO,\ 6\,SiO_2$ . .	31.2	17.3	

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass der Unterschied in der Angreifbarkeit der Gläser durch Kali- und Natronlauge bei den kalkfreien Wassergläsern stark vermindert, bezw. aufgehoben erscheint. Immerhin aber bleibt die bemerkenswerthe Thatsache bestehen, dass Kalilauge diese Gläser nicht stärker angreift als Natronlauge. Aus früheren Versuchen von F. Mylius und mir könnte man geneigt sein, das Umgekehrte zu erwarten. Wir fanden damals, dass Kaligläser durch Wasser leichter angegriffen werden als die äquivalent zusammengesetzten Natrongläser und brachten dies in Zusammenhang mit der Thatsache, dass Kieselsäure von Kalilauge leichter als von Natronlauge aufgelöst wird. Man kann nicht sagen, dass diese mit der jetzt beobachteten Erscheinung in unmittelbarem Widerspruche steht; eine Erklärung für die letztere kann freilich zur Zeit nicht gegeben werden.

Einwirkung von Ammoniak.

Beobachtungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Glas sind von Emmerling mitgetheilt worden; nach denselben ist der von Ammoniak in der Siedehitze ausgeübte Angriff unabhängig von

[1]) Diese Berichte XXII, 1101.

der Concentration und insofern seiner Art nach mit demjenigen des Wassers verwandt, als er in der ersten Zeit verhältnissmässig stark ist und in weiterer Folge der Zeit proportional verläuft. Die Erklärung hierfür ist wohl darin zu suchen, dass bei Siedehitza in Folge Entweichens von Ammoniakgas sich stets dieselbe niedrige Concentration herstellt, und dass auf Grund davon die alkalische Wirkung des Ammoniaks gegenüber derjenigen des Wassers nur wenig in Betracht kommt.

Die Einwirkung von heissen Ammoniaklösungen auf Glas ist von Cowper[1]) in der Weise ermittelt worden, dass er jene in Röhren aus böhmischem Verbrennungsröhrenglase einschloss und auf 100° erhitzte. Es ergab sich, dass Ammoniak vom spec. Gew. 0.98 ganz erheblich stärker auf Glas wirkte als solches vom specifischen Gewicht 0.88; wurde letzteres allmählich mit Wasser verdünnt, so wuchs die Stärke des Angriffes dieser Lösungen auf Glas, bis sie bei einer Lösung von 1 Vol. Ammoniak (spec. Gew. 0.88) in 5 Vol. Wasser ein Maximum erreichte; von da an sank sie wieder.

Meine Versuche in Bezug auf die Einwirkung von Ammoniak auf Glas sind nur bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen worden. Die Ergebnisse derselben sind in der folgenden Uebersicht 10 zusammengestellt. Es wurde mit dem concentrirten, 25-procentigen, und dem verdünnten, 10-procentigen Ammoniak des Handels gearbeitet; ausserdem wurden Lösungen angewandt, welche 4.3 g bezw. 0.43 g Ammoniak in 100 ccm enthielten, also der Natronlauge von der Concentration 10 und 1 äquivalent waren. In der letzten Spalte ist schliesslich zum Vergleich die unter den gleichen Bedingungen wie die des Ammoniaks bestimmte Einwirkung des Wassers verzeichnet. Die Zahlen bedeuten wie üblich Milligramme und beziehen sich auf 100 qcm Oberfläche.

Uebersicht 10.

Art und Stärke des angew. Reagenz	Ammoniak							Wasser
	25 pCt.		10 pCt.	Concentration 4.3			Conc. 0.43	
Zeit des Versuchs	Tag 1 — 50	Tag 50 — 100	Tag 1 — 50	Tag 1—50	Tag 51—100	Tag 101—150	Tag 1—50	Tag 1—50
Glas I.	0.9	0.5	—	3.5	2.3	2.8	—	0.3
» II.	1.0	0.6	3.2	3.5	2.7	2.3	3.6	0.4
» III.	1.0	0.5	3.6	3.5	2.8	3.0	3.4	0.5
» IV.	0.9	0.7	4.1	3.5	2.7	2.4	3.2	0.7

Es ergiebt sich aus dieser Uebersicht wieder, dass die Stärke des Angriffes des Ammoniaks ähnlich dem der Natron- und Kalilauge

auf die einzelnen untersuchten Gläser im Allgemeinen die gleiche ist. In Folge der Kleinheit der beobachteten Werthe fallen die Beobachtungsfehler hier schon so erheblich ins Gewicht, dass Regelmässigkeiten aus den gefundenen Zahlen nicht mehr mit Sicherheit abgeleitet werden können. Es steht aber auf Grund der beobachteten Werthe nichts der Annahme entgegen, dass auch durch Ammoniak diejenigen Gläser stärker angegriffen werden, welche auch in Wasser am löslichsten sind, eine Annahme, welche in den von Weber und Sauer gefundenen Zahlen ihre Bestätigung findet. Die Einwirkung des concentrirten Ammoniaks ist auch bei gewöhnlicher Temperatur, ähnlich wie es Cowper für 100° fand, so gering, dass sie sich kaum von derjenigen des Wassers unterscheidet. Für die weiteren Lösungen verschiedener Concentration liess sich, soweit dieselben untersucht wurden, eine wesentliche Aenderung in der Stärke ihrer Wirkung auf Glas nicht wahrnehmen.

Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dass, wenn man reines Ammoniak herstellen und aufbewahren will, es nicht so sehr auf die Beschaffenheit des dazu angewandten Glases ankommt — vorausgesetzt, dass man es überhaupt mit mittleren oder besseren Glassorten zu thun hat —, als vielmehr darauf, dass man sich eine möglichst concentrirte Lösung herstellt.

Aus den angeführten Zahlen könnte es, zumal wenn man die für die Concentration 4.3 bei drei auf einander folgenden 50-tägigen Behandlungen gewonnenen Werthe betrachtet, den Anschein gewinnen, als sei die Einwirkung des Ammoniaks derjenigen des Wassers ähnlich, da die bei der ersten Versuchsreihe erhaltenen Zahlen etwas höher sind als die später gefundenen. Wenngleich der Unterschied der genannten Zahlenreihen nicht gross genug ist, um einen solchen Schluss ohne Weiteres gerechtfertigt erscheinen zu lassen, so habe ich mich durch nachträgliche Behandlung einiger der zu den obigen Versuchen gebrauchten Kolben mit kaltem Wasser davon überzeugt, dass unter den von mir innegehaltenen Versuchsbedingungen eine Auslaugung durch Ammoniak nicht stattfindet; in Folge seiner Fähigkeit Kieselsäure zu lösen, greift das Ammoniak das Glas in seiner ganzen Masse an.

C. Einwirkung von Salzlösungen auf Glas.

Einwirkung der Lösungen von Alkalicarbonaten.

Ueber die Einwirkung von Sodalösungen auf Glas finden sich unter den Emmerling'schen Versuchsreihen mehrere; einmal zeigt derselbe, wie sehr schon durch ganz geringe Zusätze von Natrium-

[1] Cowper, Journ. of the Chem. Soc. 41 (1882), 254; diese Berichte XV, 2224.

carbonat der Angriff des Wassers gesteigert wird, und andererseits werden mehrere Gläser in Bezug auf ihre Angreifbarkeit durch Sodalösungen verglichen; dabei stellte sich heraus, dass die Gewichtsabnahme bei dem alkaliärmsten und gleichzeitig kieselsäurereichsten der untersuchten drei Gläser am grössten war.

Die von mir mit kohlensauren Alkalien vorgenommenen Versuche wurden ganz ähnlich den oben beschriebenen angestellt; zur Untersuchung gelangten Lösungen von Kalium- und Natriumcarbonat, welche den Natronlaugen von der Concentration 10 und 1 äquivalent waren. Die bei der Behandlung der Gläser mit diesen Lösungen entstandenen Gewichtsabnahmen der Kolben sind in der folgenden Uebersicht II in der oben mehrfach gebrauchten Ausdrucksweise zusammengestellt.

Uebersicht II.

Art des Alkali	Natriumcarbonat				Kaliumcarbonat	
Aeussere Umstände	Bei gewöhnlicher Temperatur		Bei 100°		Bei gewöhnl. Temper.	Bei 100°
Concentration	13.2		13.2	1.32	17.2	17.2
Zeit	Tag 1—50	Tag 51—100	3 Std.	3 Std.	50 Tage	3 Std.
Glas I.	4.4	3.5	75.8	46.4	2.0	48.1
» II.	4.6	4.3	83.3	49.5	2.1	52.8
» III.	2.2	1.7	45.2	26.3	0.8	21.2
» IV.	2.0	1.4	41.2	24.8	0.9	20.0

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zunächst, dass das Kali ebenso wie als Hydrat auch in Gestalt seines kohlensauren Salzes sehr viel schwächer auf Glas einwirkt als Natron in der gleichen Gestalt. Die gefundenen Werthe zeigen ferner, dass gelegentlich der von kohlensauren Alkalien ausgeübte Angriff stärker sein kann als derjenige der äquivalenten Lösungen der entsprechenden kaustischen Alkalien.

Vergleicht man ferner die für die einzelnen Gläser erhaltenen Werthe unter einander, so fällt alsbald in die Augen, dass die Gläser III und IV etwa nur halb so stark angegriffen werden als I und II, obgleich die letzteren gegenüber kaustischen Alkalien, namentlich aber gegenüber dem Wasser eine geringere Löslichkeit zeigen als jene. Diesem Befunde entsprechend, ist die Menge an kohlensaurem Kalk, welche sich als körniger Niederschlag in den Kolben absetzt, bei I und II am grössten. Der Grund für das genannte Verhalten ist naturgemäss in der Zusammensetzung der Gläser zu suchen, in

der grösseren oder geringeren Festigkeit der Bindungen in den das Glas bildenden Doppelsilikaten.

Ein Blick auf die in Uebersicht 2 mitgetheilten Analysen der vier untersuchten Gläser zeigt, dass es der Thonerdegehalt ist, durch welchen sich Glas III und IV sehr wesentlich von I und II unterscheiden. Diese grössere Widerstandsfähigkeit der Thonerdedoppelsilikate gegen kohlensaures Alkali, welche offenbar darin ihren Grund hat, dass Thonerde in Alkalicarbonaten unlöslich ist, ist auch von Weber und Sauer beobachtet worden[1]). Dieselben fanden, dass bei gleichem Alkaligehalte ein ziemlich beträchtlicher Thonerdegehalt eine grosse Vermehrung in der Widerstandsfähigkeit der Gläser bewirkt. Es verdient jedoch auf Grund der obigen Zahlen hervorgehoben zu werden, dass schon ein verhältnissmässig geringer Zusatz von etwa 3 pCt. Thonerde zu einem Glase die Widerstandsfähigkeit desselben gegen die Lösungen kohlensaurer Alkalien derartig erhöht, dass die Gläser trotz ihres hohen Alkali- und geringen Kalkgehaltes in dieser Hinsicht wesentlich besser erscheinen als solche, welche wenigstens in Bezug auf das Verhältniss von Alkali und Kalk als »normal« gelten können. Ich glaube nicht unterlassen zu dürfen, auf die Nützlichkeit eines Zusatzes von mehreren Procent Thonerde auch zu guten Gläsern besonders hinzuweisen.

Die Thatsache, dass gelöste kohlensaure Alkalien gewissen Gläsern gegenüber wesentlich anders wirken als kaustische Alkalien, führt es herbei, dass gegenüber der Einwirkung sehr verdünnter Alkalilaugen die Reihenfolge in der Angreifbarkeit der Gläser nicht immer derjenigen entspricht, welche sich aus dem Angriffe des Wassers und der concentrirteren Laugen ableiten lässt, sondern gelegentlich nicht unerhebliche Abweichungen zeigt. Schon die geringen, bei den einzelnen Manipulationen von den Alkalilösungen angezogenen Kohlensäuremengen brachten es zu Wege, dass bei Anwendung von Natronlauge von der Concentration 0.1 oder von Kalilauge von der Concentration 1.4 bei mehreren Versuchsreihen bei 100° ganz unregelmässige Werthe erhalten wurden.

Einwirkung einiger anderer Salzlösungen.

Es erschien von Interesse, zu untersuchen, in wie weit das Verhalten der kohlensauren Alkalien gegen Glas als typisch für Salze überhaupt gelten kann, ob es also zulässig wäre, dass man ein Glas gegen die Lösung irgend eines Salzes für widerstandsfähiger erklärt als ein anderes, welches sich gegen kohlensaures Alkali weniger gut gehalten hat als jenes. Da sich bald herausstellte, dass diese Erwartung sich nicht erfüllte, so habe ich den Versuchen nach dieser

[1]) Weber u. Sauer, diese Berichte XXV, 1817.

Richtung nur eine geringe Ausdehnung gegeben. Einerseits wurde eine Lösung von schwefelsaurem Natrium angewandt, welche 17.8 g des wasserfreien Salzes in 100 ccm enthielt, also einer Natronlauge von der Concentration 10 äquivalent war, und andererseits eine Lösung von phosphorsaurem Natron, welche 5.9 g wasserfreies Salz in 100 ccm enthielt und demnach der Concentration 5 für Natronlauge entsprach. Mit diesen Lösungen wurden die Gläser in der gewöhnlichen Weise 3 Stunden bei 100° behandelt; die dabei beobachteten Gewichtsabnahmen der Kolben sind in der früheren Ausdrucksweise in Uebersicht 12 zusammengestellt.

Uebersicht 12.

Nummer des Glases.	Gewichtsabnahme unter der Einwirkung von Natriumsulfatlösung	Gewichtsabnahme unter der Einwirkung von Natriumphosphatlösung
I.	1.8	28.4
II.	3.1	71.6
III.	1.6	20.6
IV.	2.3	18.3

Die für die Einwirkung des schwefelsauren Natrons gefundenen Werthe sind ihrer Grösse nach unter Berücksichtigung der möglichen Versuchsfehler zu gering, als dass sie sichere Schlüsse zu ziehen erlaubten. Aehnliches würde auch für andere Neutralsalze wohl der Fall gewesen sein, und deshalb sind Lösungen derselben auch nicht weiter in das Bereich der Versuche gezogen worden. Es scheint, dass die Angreifbarkeit durch schwefelsaures Natron für Glas II am grössten ist.

Sehr viel stärker ist, wie ja schon längst bekannt, die Angreifbarkeit der Gläser durch phosphorsaures Natron. Auch hier erweisen sich wieder die thonerdehaltigen Gläser III und IV trotz ihrer geringen Widerstandsfähigkeit gegen Wasser als die am wenigsten löslichen; Glas I unterscheidet sich nur wenig von jenen, während Glas II ganz ausserordentlich stark angegriffen wird. Dieser Befund, welcher sich auch bei einer zweiten, hier nicht angegebenen Versuchsreihe ergab, wird schon durch den Augenschein bestätigt. Glas II überzieht sich nämlich während des Versuches schon nach Verlauf der ersten halben Stunde mit einer Schicht von phosphorsaurem Kalk, welche bei weiterer Digestion immer stärker wird, während sie auf den anderen Kolben erst viel später entsteht und bei Weitem auch nicht in dem Maasse, wie es dort der Fall ist. Nach dem Aus-

spühlen und Trocknen der Kolben schillern die Innenwände derselben sehr hübsch in den Farben dünner Blättchen, und auch diese Erscheinung tritt auf dem Glase II am stärksten auf.

Schon aus den wenigen angegebenen Zahlen ergiebt sich, dass bezüglich der Wirkung der Salzlösungen auf Glas nichts allgemein Gültiges gesagt werden kann. Dass dem so sein muss, lässt sich leicht aus einer näheren Betrachtung dieser etwas verwickelten Wirkungsweise ableiten. Es kommen hier naturgemäss zwei Faktoren in Betracht, nämlich der Angriff des Wassers und derjenige des gelösten Salzes auf die Silikate des Glases. Der erstere wird in seiner Art nicht anders erfolgen, als es für reines Wasser bekannt ist, er wird aber in seiner Stärke dadurch verändert werden, dass die gelösten Salze ihrerseits eine hydratisirende Wirkung auf Kieselsäure ausüben können, wie es die kohlensauren Alkalien thun, oder aber dadurch, dass solche Salze die durch Wasser bewirkte Hydratation zu hindern streben. Letzteres ist, wie man weiss, für Neutralsalze der Fall, und dies ist der Grund für die von Emmerling gemachte Beobachtung, dass die Lösungen derselben, z. B. die der Chloride von Kalium, Natrium und Ammonium, auf Glas umso schwächer wirken, je concentrirter sie sind.

Die Stärke der Einwirkung der gelösten Salze auf Glas ist abhängig von der anwesenden Masse derselben; sie kann daher, wenn ein Salz nicht auch gleichzeitig hydratisirend auf Kieselsäure wirkt, erst für verhältnissmässig concentrirte Lösungen neben derjenigen des Wassers merklich in Betracht kommen; es findet dann ein doppelter Austausch zwischen den Bestandtheilen des Glases und denen des in Lösung befindlichen Salzes statt, etwa so, als wenn durch den Einfluss überschüssiger Kochsalzlösung auf kohlensauren Kalk auch Chlorcalcium und Natriumcarbonat in die Lösung übergehen. Sind alle bei der Reaktion entstandenen Salze löslich, so wird sich allmählich ein Gleichgewichtszustand herstellen; ist aber eines der entstandenen Reaktionsprodukte unlöslich, so wird dies nicht geschehen können, und der Angriff der Lösung wird keinem Stillstande sich nähern, sondern immer weiter erfolgen. So kommt es, dass nach Emmerling's Angaben die Lösungen derjenigen Salze, deren saurer Bestandtheil mit Kalk ein unlösliches Salz bildet, Glas stärker angreifen als Wasser und die Lösungen solcher, deren saures Radikal ein lösliches Kalksalz giebt. Dass in diesem Falle die Stärke des Angriffes der Salzlösungen mit der Concentration derselben zunehmen muss, ist ohne weiteres klar. Auf die öfters auftretenden starken Ausscheidungen unlöslicher Kalksalze bei der Einwirkung von Salzlösungen auf Glas hat bereits Emmerling hingewiesen, und auch oben ist wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden. Diese ganzen Umsetzungen aber werden in ihrer Geschwindigkeit bedingt, ausser durch die wirken-

den Massen, auch durch die Affinitäten des gelösten Salzes und diejenigen, welche im Glase selbst sich geltend machen, und welche bekanntlich von der Art und den gegenseitigen Mengenverhältnissen seiner Bestandtheile abhängen.

Von der Wirkungsart der kaustischen Alkalien oder derjenigen des Wassers muss die Art, in welcher Salzlösungen Glas angreifen, wesentlich verschieden sein, da man, wie gezeigt wurde, aus der Stärke des Angriffs, welcher auf verschiedene Gläser durch jene Reagentien erfolgt, keinen Schluss auf das Verhalten derselben Gläser gegen Salzlösungen ziehen darf; immerhin aber bleibt es sehr bemerkenswerth, dass gerade diejenigen Salze, deren wässrige Lösung alkalisch reagirt, das Glas besonders stark angreifen.

Auf eine nähere Untersuchung dieser schwierigen Verhältnisse bin ich nicht eingegangen. Ein ungefähres Bild über die Art, in welcher verschiedene Salzlösungen Gläser angreifen, kann man gewinnen, wenn man die Gläser vor und nach der Einwirkung der Salzlösungen in ihrem Verhalten gegen Wasser untersucht. In der folgenden Uebersicht 13 sind einige so erhaltenen Zahlen zusammengestellt, dieselben bedeuten Tausendstelmilligramme Natron und beziehen sich auf die Alkalimenge, welche von den aufgeführten Kolben an kaltes Wasser abgegeben wurde, nachdem dieselben der in der ersten Horizontalspalte verzeichneten Einwirkung von Salzlösungen ausgesetzt gewesen waren.

Uebersicht 13.

Nummern des Glases.	Die Kolben waren 3 Std. mit Na_2CO_3 (Conc. 13.2) bei 100° behandelt.	Die Kolben waren 3 Std. mit Na_2HPO_4 (Conc. 5.9) bei 100° behandelt.	Die Kolben waren 12 Std. mit Na_2SO_4 (Conc. 17.8) bei 100° behandelt.	Die Kolben waren ungebraucht.
I.	5.0	—	16.1	6.3
II.	13	12.7	41.5	16.5
III.	22	13.6	71	23
IV.	45	28.5	141	40

Durch Behandlung mit Sodalösung hat sich also die Oberflächenbeschaffenheit der Gläser nicht geändert, dieselben sind als solche in Lösung gegangen, entsprechend der Fähigkeit von Alkalicarbonatlösungen, auf Kieselsäure hydratisirend einzuwirken. Für das phosphorsaure Natron ergiebt sich aus den obigen Zahlen, mit aller Deut-

lichkeit wenigstens für Glas III und IV [1]), dass eine Auslaugung stattgefunden hatte und eine von Wasser schwer angreifbare, vermuthlich aus Kieselsäure bestehende Oberflächenschicht zurückgeblieben war, deren Vorhandensein übrigens sich schon dadurch zu erkennen gab, dass, wie oben erwähnt ist, nach dem Angriff durch die Natriumphosphatlösung die Kolben die Farben dünner Blättchen zeigen. Nach 12 stündiger Behandlung mit starker Natriumsulfatlösung ist die Angreifbarkeit der Kolben durch kaltes Wasser auf das 2—3 fache gestiegen. Diese Thatsache vermag ich mir nur so zu erklären, dass das schwefelsaure Natron auf das Calciumsilikat der Gläser stärker zersetzend eingewirkt hat als auf das Alkalisilikat, also die Oberfläche kalkärmer und darum durch Wasser angreifbarer gemacht hat.

Die genauere Kenntniss der Einwirkung sehr concentrirter Salzlösungen auf Glas ist von keiner hohen praktischen Bedeutung. Wenn in der analytischen Chemie der von Salzlösungen auf Gläser ausgeübte Einfluss in Frage kommt, so handelt es sich sehr oft nur um verdünnte Lösungen, deren Wirkungsweise von derjenigen des Wassers nur unerheblich abweicht. Hierbei werden aber die Verhältnisse zumeist noch dadurch sehr verwickelt, dass man es nicht mit neutralen, sondern mit sauren oder alkalischen Salzlösungen zu thun hat. Diese Seite der Sache ist auch bei Emmerling's Versuchen gelegentlich in Betracht gezogen worden. Während man die Gläser in ihrem Verhalten gegen verdünnte neutrale Salzlösungen nach demjenigen gegen Wasser beurtheilen darf, wird man sich für die Lösungen derjenigen Salze, welche schon in ziemlich grosser Verdünnung Glas stark angreifen, daran zu erinnern haben, dass ihr Verhalten von dem des Wassers erheblich abweichen kann. In diesem und überhaupt in allen Fällen, in denen in der messenden Chemie die durch Glasgeräthe in ihrer Berührung mit wässrigen Salzlösungen entstehenden Fehler von Belang sind, wird es nach dem Vorangegangenen erforderlich sein, die Grösse und Art dieser Fehler für alle besonderen Verhältnisse besonders zu bestimmen.

Ob es ein Glas giebt, welches wenigstens den meisten der wichtigeren chemischen Reagentien gegenüber in gleichem Maasse ein Maximum von Widerstandsfähigkeit besitzt, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Nach dieser Richtung hin werden die vorliegenden

[1]) Dass dies bei Glas II, an welchem die irisirende Schicht sich am stärksten zeigte, nicht in demselben Maasse der Fall ist, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass in Folge des sehr starken, vom phosphorsauren Natron grade auf dieses Glas ausgeübten Angriffes die ausgelaugte Schicht verhältnissmässig grob und dementsprechend für Wasser leichter durchlässig war. Ueberhaupt zeigen die obigen Zahlen, dass die ausgelaugte Oberflächenschicht für die darunter liegenden Glastheile nur geringen Schutz gewährt.

Versuche fortzusetzen sein, nachdem zunächst noch, ähnlich wie es für die Alkalien und einige Salze geschehen ist, die Wirkungsweise der Säuren auf Gläser einer eingehenderen Untersuchung unterworfen sein wird.

Die aus den vorstehenden Versuchen sowie den von anderen gewonnenen Ergebnissen zu folgernden Thatsachen über das Verhalten der Lösungen von Alkalien und Salzen gegen Glas sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

1. Lösungen kaustischer Alkalien wirken auf Glas sehr viel stärker ein als Wasser, indem sie, wenn man von ganz verdünnten Lösungen absieht, alle Bestandtheile des Glases, also das Glas als solches auflösen.

2. Von den kaustischen Alkalien wirkt Natronlauge am stärksten ein, dann folgt Kalilauge und schliesslich Ammoniak und Barytwasser.

3. Die Steigerung der Temperatur vermehrt die Stärke des Angriffs der Alkalien sehr beträchtlich.

4. Mit der Concentration der wirkenden Alkalilösungen wächst bei erhöhter Temperatur die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, um aber alsdann nur langsam weiter zuzunehmen.

5. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken stark concentrirte Alkalilösungen schwächer als verdünntere Lösungen auf Glas ein.

6. Reine, nicht zu hoch concentrirte Alkalilösungen wirken schwächer auf Gläser als solche, welche durch geringe Mengen von Kieselsäure verunreinigt sind.

7. Kohlensaure Alkalien greifen schon in sehr verdünnten Lösungen Glas sehr viel stärker an als Wasser. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von kaustischen Alkalien als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquivalenter Concentration wirken die Lösungen von Natriumcarbonat stärker als diejenigen von Kaliumcarbonat.

8. Die Einwirkung von Salzlösungen auf Glas setzt sich, je nach deren Concentration und der Art des gelösten Salzes in wechselnder Weise aus der Einwirkung des Wassers und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen.

9. Beide Arten des Angriffes werden von der Zusammensetzung des Glases verschieden beeinflusst.

10. Von den Salzen greifen diejenigen stark (stärker als Wasser) an, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu.

11. Weniger als Wasser greifen die an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden, bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab [1]).

Charlottenburg, im Juli 1892.

369. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 2. Juli.)

VI. Theil. Verschiedene Substanzen in Wasser und Benzol.

Der Gegenstand der vorliegenden Bestimmungen war es, festzustellen, ob Nichtelektrolyte, wenn sie sich in einer sehr schwachen Lösung befinden, eine Depression zeigen, welche innerhalb der Versuchsfehler mit den durch die van 't Hoff'sche Gleichung gegebenen Werthen übereinstimmen. Eine Uebersicht dieser Resultate ist schon veröffentlicht worden und es ist daher hier nur noch nöthig, über die Einzelheiten der Arbeit zu berichten.

Es wurden Bestimmungen mit Lösungen von etwa fünf verschiedenen Stärken ausgeführt, und zwar bei wässrigen Lösungen von 0.02 bis 1.3 Molekülen auf 100 Moleküle des Lösungsmittels und bei Benzollösungen von 0.05 bis 1.6 Moleküle. Die gelösten Substanzen waren bei Anwendung von Wasser:

Aethylalkohol, getrocknet, Siedepunkt 78.74° bei 778 mm.
Aceton, getrocknet, Siedepunkt 56.06° bei 762 mm.
Aether, getrocknet, Siedepunkt 34.53° bei 759 mm.
Essigäther, getrocknet, Siedepunkt 76.5° bei 766 mm.
Phenol, Schmelzpunkt constant bei 40.37°.
Harnstoff und Pyrogallol.

Bei Anwendung von Benzol waren es folgende Substanzen:

Azobenzol, Schmelzpunkt constant bei 66.63°.
Nitrobenzol, Schmelzpunkt constant bei 5.64°.
Chloroform, getrocknet, Siedepunkt 61.1—61.3° bei 762 mm.
Phosphortrichlorid, Siedepunkt 75.32—75.37° bei 764.5 mm.
Schwefelkohlenstoff, getrocknet, Siedep. 46.15° bei 760.5 mm.
Aether, Essigäther, Aceton, Naphtalin, Aethylalkohol, Phenol und Phosphorpentachlorid.

Die Resultate sind in Tabelle I und II wiedergegeben, von denen die erstere auch einige Bestimmungen mit dem Elektrolyten Oxalsäure enthält. Die Werthe für Alkohol, Harnstoff und Aether in Wasser und für Alkohol und Naphtalin in Benzol sind in meinen früheren Mittheilungen gegeben worden [2]).

[1]) Die beiden letzten Sätze sind der Abhandlung von Emmerling entlehnt.
[2]) Diese Berichte XXV, 1854 und 2012.

Tabelle I.

Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch verschiedene Substanzen.

Substanz	Procentgehalt	Moleküle auf 100 H_2O	Depression	Moleculardepression
Aceton	0.1105	0.0343	0.0366°	1.067°
$C_3H_6O = 57.87$	0.2695	0.0839	0.0911	1.086
	1.0504	0.3295	0.3480	1.0561
	2.1256	0.6740	0.6962	1.0329
	4.2110	1.3643	1.3754	1.0081
Essigäther	0.1443	0.0282	0.0313	1.110
$C_4H_8O_2 = 87.8$	0.3660	0.0751	0.0834	1.111
	1.4095	0.2925	0.3177	1.0862
	3.0709	0.6481	0.6959	1.0738
	6.0551	1.3185	1.3661	1.0361
Pyrogallol	0.2115	0.0303	0.0333	1.099
$C_6H_6O_3 = 125.7$	0.5361	0.0770	0.0848	1.101
	2.1619	0.3157	0.3263	1.0336
	4.2290	0.6309	0.6272	0.9941
	8.2351	1.2822	1.2082	0.9423
Phenol	0.1077	0.0206	0.0239	1.160
$C_6H_6O = 93.78$	0.3175	0.0610	0.0662	1.085
	1.2894	0.2502	0.2583	1.0324
	2.6196	0.5035	0.5034	0.9998
	5.7278	1.1636 [1])	—	—
Oxalsäure	0.1533	0.0307	0.0612	1.993
$C_2H_2O_4 = 89.78$	0.4093	0.0822	0.1486	1.808
	1.5952	0.3243	0.4927	1.5193
	3.2225	0.6661	0.9264	1.3908
	6.2371	1.3307 [1])	—	—

[1]) Uebersättigt.

Tabelle II. Erniedrigung des Gefrierpunktes des Benzols durch verschiedene Substanzen.

Substanz	Procentgehalt	Moleküle auf 100 C_6H_6	Depression	Moleculardepression
Phosphortrichlorid PCl_3 = 137.07	0.0918	0.0516	0.0344°	0.667°
	0.1811	0.1030	0.0631	0.683
	0.2234	0.1271	0.0765	0.602
	0.3048	0.1735	0.1061	0.6115
	0.3683	0.2097	0.1344	0.6409
	0.5469	0.3120	0.1972	0.6321
	0.7123	0.4070	0.2550	0.6287
	1.3389	0.7699	0.4888	0.6345
	2.0392	1.1809	0.7532	0.6378
	2.8533	1.6662	1.0654	0.6394
Aether $C_4H_{10}O$ = 73.84	0.0455	0.0479	0.0352	0.735
	0.0620	0.0653	0.0459	0.703
	0.1239	0.1307	0.0868	0.6641
	0.1852	0.1954	0.1312	0.6714
	0.2834	0.2993	0.2021	0.6753
	0.3621	0.3827	0.2566	0.6705
	0.6869	0.7284	0.4810	0.6604
	1.0570	1.1250	0.7376	0.6556
	1.4682	1.5692	1.0212	0.6508
Azobenzol $(C_6H_5)_2N_2$ = 181.68	0.0740	0.0318	0.0236	0.742
	0.3209	0.1378	0.0923	0.670
	0.6341	0.2731	0.1831	0.6704
	2.4739	1.0857	0.7176	0.6609
	3.5198	1.5614	1.0356	0.6633
	3.5538	1.5734	1.0408	0.6615
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ = 122.75	0.0732	0.0464	0.0326	0.703
	0.3234	0.2055	0.1408	0.6715
	0.6340	0.4005	0.2639	0.6589
	2.5132	1.6334	1.0372	0.6350

Substanz	Procentgehalt	Moleküle auf 100 C_6H_6	Depression	Moleculardepression
Phenol C_6H_6O = 93.78	0.0586	0.0486	0.0199°	0.409°
	0.1296	0.1076	0.0453	0.421
	0.1940	0.1612	0.0644	0.400
	0.2435	0.2024	0.0816	0.403
	0.3507	0.2919	0.1183	0.405
	0.4763	0.3968	[0.1526]	[0.3839]
	0.9255	0.7746	0.3014	0.3891
	1.3492	1.1340	0.4266	0.3762
	1.4130	1.1884	0.4408	0.3709
	1.8988	1.5963	0.5855	0.3668
Chloroform $CHCl_3$ = 119.08	0.1281	0.0838	0.0565	0.667
	0.5087	0.3339	0.2237	0.670
	0.9852	0.6498	0.4349	0.6693
	3.8681	2.6275	1.7122	0.6513
Schwefelkohlenstoff CS_2 = 73.89	0.0425	0.0447	0.0352	0.787
	0.1939	0.2044	0.1351	0.6532
	0.3795	0.4009	0.2598	0.6476
	1.5101	1.6136	1.0055	0.6231
Essigäther $C_4H_8O_2$ = 87.8	0.0567	0.0503	0.0406	0.807
	0.2281	0.2025	0.1440	0.711
	0.4454	0.3962	0.2744	0.6926
	1.7959	1.5864	1.0610	0.6688
Aceton C_3H_6O = 57.87	0.0341	0.0458	0.0364	0.795
	0.1454	0.1957	0.1338	0.689
	0.2901	0.3910	0.2637	0.6744
	1.1544	1.5692	1.0099	0.6436
Phosphorpentachlorid PCl_5 = 207.81	0.1305	0.0489	0.0541	1.106
	0.5296	0.1992	0.1766	0.8865
	1.0326	0.3904	0.3002	0.7689
	2.5885	0.9943	0.6909	0.6949

Bei wässrigen Lösungen zeigt die Moleculardepression im allgemeinen eine Verminderung mit wachsender Stärke der Lösung, doch lässt sich bemerken, dass bei den ersten drei Beispielen dieser Verminderung ein geringes Anwachsen vorausgeht, während in den schon veröffentlichten Versuchen mit Alkohol und Aether ein ähnliches, aber sehr merkliches Anwachsen stattfindet. Die allgemeine Verminderung ist sehr markirt beim Pyrogallol und noch mehr beim Phenol, sodass die bei der Aufzeichnung dieser Resultate erhaltenen Figuren denjenigen ausserordentlich gleichen, welche bei den Elektrolyten erhalten werden — von denen Oxalsäure als ein Beispiel dienen mag — obgleich die Grösse der Depression in diesen zwei Fällen abnorm gering ist statt abnorm gross, wie sie bei den Elektrolyten ist. Sicherlich liegt kein Grund zu der Schlussfolgerung vor, dass die Moleculardepression in irgend einem dieser Fälle constant ist, selbst bei den allerverdünntesten Lösungen. Die Resultate sind nicht zahlreich genug, um irgend welche etwa existirenden Krümmungswechsel anzuzeigen.

In Tabelle III habe ich versucht, die Lage und den Betrag der Krümmung zu zeigen, welche bei all' meinen Bestimmungen zu Tage tritt, wenn die Depressionen nach der Molecularzusammensetzung aufgezeichnet und die so erhaltenen Figuren mit einer geraden Linie verglichen werden, welche den Nullpunkt mit den Werthen für die Lösungen von 1.3 Mol. in 100 H_2O oder, wo das nöthig ist, mit denen für irgend eine schwächere Lösung verbindet, in welch' letzterem Fall die in der zweiten Columne gegebenen Zahlen zum Zweck einer rohen Vergleichung in der dort angegebenen Weise multiplicirt werden müssen.

Im allgemeinen ist die Krümmung grösser bei Elektrolyten als bei Nichtelektrolyten, doch giebt es viele Ausnahmen, besonders die von Natrium und Calciumchlorid, und das Maximum liegt in der Regel näher am Nullpunkt als am anderen Ende der Reihe, vornehmlich bei Elektrolyten.

Die Grösse der Moleculardepression schwankt bei denjenigen Nichtelektrolyten, welche ich geprüft habe, bei den stärksten Lösungen (1.3 Mol.) von 1.16° (Rohrzucker) bis 0.94° (Pyrogallol), oder um 18 pCt., während diese Schwankung bei den schwächsten Lösungen (0.02 Mol.) kaum geringer ist, denn hier liegen die Werthe zwischen 1.16° (Phenol) und 1.00° (Aether), also ein Unterschied von 16 pCt.

Wie man sieht, liefern diejenigen Substanzen, welche in starken Lösungen die grössten Werthe geben, nicht mit Nothwendigkeit auch in schwachen Lösungen die höchsten Zahlen.

Eine Vergleichung meiner Resultate mit den durch die van 't Hoff'sche Gleichung gegebenen Werthen ist schon veröffentlicht worden, dieselbe zeigte, dass für starke Lösungen (1.3 Mol.) die beobachteten Werthe kleiner waren als die berechneten (Maximum 10 pCt.,

Tabelle III.

Werth und Lage des Maximums der Krümmung in den die Gefrierpunktsdepression darstellenden Figuren.

Lösungsmittel: Wasser			Lösungsmittel: Benzol		
Substanz	Werth	Lage	Substanz	Werth	Lage
Schwefelsäure [7])	$0.0036^0 \times 2$	0.2 Mol.	Naphtalin	0.006^0	0.06 Mol.
Chlornatrium [4])	0.007×1.6	0.2 »	Azobenzol	0.004	0.3 »
Kupfersulfat	0.053	0.3 »	Nitrobenzol	0.015	0.4 »
Chlorcalcium [5])	0.004 -0.02×2.4	0.025 » 0.3 »	Chloroform	0.01	0.5 »
			Schwefelkohlenstoff	0.011	0.4 »
Calciumnitrat [6])	0.02×2.4	0.15 »	Phosphortrichlorid	0	— »
Oxalsäure [1])	0.048×1.9	0.3 »	Phosphorpentachlorid [3])	0.04×1.3	0.2 »
Harnstoff	0.016	0.7 »			
Zucker	-0.025	0.9 »			
Pyrogallol	0.034	0.6 »			
Alkohol	0.004	0.4 »	Alkohol	0.071	0.8 »
Aether	0.017	0.6 »	Aether	0.010	0.4 »
Aceton	0.015	0.6 »	Aceton	0.013	0.3 »
Essigäther	0.026	0.7 »	Essigäther	0.012	0.2 »
Phenol [2])	0.011×2.6	0.25 »	Phenol	0.017	0.8 »

[1]) Von der Verbindungslinie des Nullpunkts und der Depression für 0.7 Moleküle.
[2]) » » » » » » » » » 0.5 »
[3]) » » » » » » » » » 1.0 »
[4]) » » » » » » » » » 0.8 »
[5]) » » » » » » » » » 0.55 »
[6]) » » » » » » » » » 0.55 »
[7]) » » » » » » » » » 0.8 »

Durchschnitt 2.3 pCt.) während sie für die schwächeren Lösungen (0.02 Mol.) grösser waren als die berechneten (Maximum des Ueberschusses 9 pCt., Durchschnitt 3.5 pCt. [1]), so dass also nur eine be-

[1]) Nach Einführung einer sehr geringen Correction in Folge der jetzt vorliegenden vollständigen Resultate beim Harnstoff.

In den Columnen 6 und 8 von Tabelle I (Diese Berichte XXIV, 1471) sind die theoretischen Werthe als 1.0419 und 1.0448 statt 1.0448 und 1.0467 angegeben, doch enthalten dieselben keine Fehler in den relativen Werthen der beobachteten und berechneten Depressionen, welche dort angegeben sind.

stimmte Concentration existirt, bei welcher die zwei Reihen von Werthen übereinstimmen, woraus sich mit grosser Wahrscheinlichkeit ergiebt, dass die Abweichung um so grösser werden würde, je mehr man diesen Concentrationsgrad vergrösserte oder verringerte. Es mag noch erwähnt werden, dass bei Ableitung der Mittelwerthe der Rohrzucker nicht mit eingeschlossen worden ist, denn obgleich derselbe gewöhnlich als eine typische Substanz angesehen wird, so verhält er sich doch sicherlich sehr exceptionell, indem er eine starke Zunahme statt einer Abnahme der Moleculardepression mit wachsender Concentration zeigt.

Bei Benzollösungen (Tabelle II) sind die Resultate ähnlich denen bei wässrigen Lösungen; auch hier stimmen die beobachteten Werthe nur bei einer Concentration mit den berechneten überein, die ersteren sind zu klein bei Anwendung starker (1.6 Mol.) Lösungen (Maximum 23.8 pCt., Durchschnitt 6.4 pCt.[1]) und zu gross bei schwachen (0.05 Mol.) Lösungen (Maximum 21.4 pCt., Durchschnitt 7 pCt.)

Phosphorpentachlorid und Phenol verhalten sich offenbar anormal: das erstere zeigt eine Moleculardepression, welche mit wachsender Verdünnung rasch wächst und sich dem doppelten Werth nähert, Phenol dagegen giebt eine Depression, welche nur 60 pCt. der normalen beträgt, und da dieselbe durchweg fast constant bleibt, so ist ein solcher Werth schwer erklärlich.

Die Depressionen bilden, wenn man sie nach der Molecularzusammensetzung aufzeichnet, in nahezu allen Fällen Figuren, welche mit zunehmender Concentration mehr oder weniger aufwärts gekrümmt sind; in einigen Fällen sind die ersten Theile dieser Figuren im Vergleich mit dem experimentellen Fehler dem Anscheine nach geradlinig, doch macht die allgemeine Form der Resultate es höchst wahrscheinlich, dass auch diese Theile eine Krümmung aufweisen würden, wenn man die Genauigkeit der Bestimmungen vergrössern könnte. Nur in einem Fall, nämlich beim Phosphortrichlorid, wo jedoch der Fehler aussergewöhnlich gross ist, ist die Figur durchweg eine gerade Linie.

Die Grösse der Krümmung, sowie die Lage der Maximalkrümmung ist durch die Zahlen in der zweiten Hälfte von Tabelle III illustrirt; die Nähe dieses Maximums an dem Nullende lässt die Resultate in ihrer allgemeinen Gestalt denjenigen sehr ähnlich erscheinen, welche bei Elektrolyten in wässriger Lösung erhalten werden. Die ausserordentliche Grösse der Krümmung Aethylalkohol ist sehr bemerkenswerth.

Ob die Krümmung in derselben Richtung (d. h. wachsende Moleculardepression mit wachsender Verdünnung) sich fortsetzen würde,

[1]) Alkohol wurde bei Feststellung des Durchschnittes für die stärkere Lösung in meiner früheren Mittheilung (diese Ber. XXIV, 1472) nicht mit eingeschlossen.

wenn noch schwächere Lösungen untersucht würden, mag vielleicht etwas zweifelhaft erscheinen, wenn man die Verhältnisse beim Naphtalin in Betracht zieht; hier nämlich sind solche schwächeren Lösungen untersucht worden und die Moleculardepression zeigt eine Verringerung mit einer Verdünnung über 0.06 Mol. hinaus. Aehnliche Resultate wurden auch in einigen Fällen bei wässrigen Lösungen erhalten.

Die Resultate beim Chloroform zeigen die Möglichkeit eines Krümmungswechsels bei etwa 0.6 Mol. an, und die mit Phenol erhaltenen Werthe deuten auf einen solchen bei 0.3 bis 0.8 Mol., doch sind die Bestimmungen in keinem von beiden Fällen zahlreich genug, um einen thatsächlichen Beweis zu liefern.

Es scheint keine Uebereinstimmung in der Wirkung derselben gelösten Substanz auf verschiedene Lösungsmittel zu bestehen; so giebt Phenol in Benzol sehr kleine Werthe, in Wasser ziemlich grosse, Essigäther giebt ziemlich hohe Werthe mit Benzol und mittlere Werthe mit Wasser, und die grosse Verminderung der Moleculardepression mit wachsender Stärke, welche der Alkohol in Benzollösung aufweist, fehlt gänzlich bei den wässrigen Lösungen des Alkohols.

---

370. J. Traube: Ueber Molecularvolumina gelöster Stoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das specifische Gewicht einer normalen wässrigen Chlornatriumlösung ist bei 25° (auf 4° bezogen) nach Reyher [1]) = 1.03789. Wird von den in 1 Liter der Lösung enthaltenen 1037.89 g das Molecular-gewicht des Chlornatriums, in g = 58.5, subtrahirt, so erhält man die in 1000 ccm der Lösung enthaltene Gewichtsmenge Wasser, = 979.4 g. Diese Zahl, dividirt durch das specifische Gewicht des Wassers bei 25°, ergiebt die Anzahl ccm, welche das in 1 Liter der Lösung enthaltene Wasser einnimmt, = 982.2 ccm, vorausgesetzt, dass das Wasser in der Lösung denselben Raum inne hat, wie im homogenen Zustande. Unter dieser Voraussetzung ist 1000 — 982.2 = 17.8 ccm das Molecularvolumen des gelösten Chlornatriums.

Diese zunächst »hypothetischen« Molecularvolumina bezw. Werthe, welche zu denselben in nächster Beziehung stehen, sind schon von verschiedenen Seiten berechnet worden, so von Nicol [2]), Favre und Valson [3]), Groshans [4]), Gerlach [5]) und G. C. Schmidt [6]). Die

---

[1]) Reyher, Zeitschr. für physik. Chemie II, 744 (1888).
[2]) Nicol, Phil. Mag. [5] 16, 121 (1883) und 18, 179 (1884).
[3]) Favre und Valson, Compt. rend. 79, 968 und 1037 (1874).
[4]) Groshans, Wied. Ann. 20, 493 (1883).
[5]) Gerlach, Fresen. Zeitschr. anal. Chem. 28, 300 u. 483 (1889).
[6]) Schmidt, Wien. Sitzber. IIb, 99, 51 (1890).

auch von mir benutzte Formel, um die Molecularvolumina aus den Gewichtsprocenten zu berechnen, findet sich bei Schmidt.

Nicol hat durch Untersuchung einer Reihe von Salzlösungen, welche gleiche Molekelzahl auf eine constante Wassermenge enthielten, den Beweis erbracht, dass die Differenz der Molecularvolumina [1]) von Salzen mit derselben Säure und denselben beiden Basen (bez. einer Base mit zwei verschiedenen Säuren) constant ist.

Mit Bezug auf eine gelegentliche Bemerkung von Arrhenius [2]) hat alsdann Schmidt zu zeigen versucht, welche nahen Beziehungen zwischen jenen constanten Unterschieden im Molecularvolumen und der Hypothese der elektrolytischen Dissociation bestehen.

Mir scheint, Schmidt hat seinen Zweck nicht völlig erreicht, denn Ostwald [3]) bemerkt gelegentlich, »dass die fraglichen Grössen doch nicht einfach als Molecularvolume der gelösten Stoffe aufgefasst werden können; denn bei einzelnen Stoffen, wie z. B. Kupfersulfat, werden sie negativ etc.[4]).

Gerade jener Umstand, wonach für eine Reihe solcher Salze, welche sich auch nach anderer Richtung unregelmässig verhalten, die Berechnung zu negativen Werthen der Molecularvolumina führt, veranlasste mich, aus dem grossen Material vorliegender specifischen Gewichtsbestimmungen die zuverlässigsten herauszugreifen und die Berechnung der zunächst hypothetischen Molecularvolumina zu Grunde zu legen.

Die Veröffentlichung der mehrere Tausend umfassenden Werthe muss hier natürlich unterbleiben. Im Folgenden seien zunächst die Werthe der Molecularvolumina = v_m für einige Verbindungen vom Typus RCl bezw. RNO_3 zusammengestellt; d bezeichnet die zugehörigen Differenzen $R(NO_3 . Cl)$, p die gelösten Gewichtsprocente. Die specifischen Gewichte der Lösungen sind den Bestimmungen von Gerlach, Kolb, Kremers, Kohlrausch und Schütt [5]) entnommen. Die specifischen Gewichte der festen Salze entlehnte ich

[1]) Nicol bezog die von ihm gefundenen Gesetzmässigkeiten zwar meist nicht auf das Molecularvolumen des Salzes, sondern auf das Molecularvolumen der Lösung, das Resultat ist aber in beiden Fällen dasselbe.

[2]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. I, 643 (1887).

[3]) Ostwald, ibid. VI, 91 (1890).

[4]) Jene Worte Ostwald's stehen in einem gewissen Gegensatz zu einer früheren Bemerkung desselben Autors, Lehrb. Allgem. Chem. I, 387 (1885). Ostwald sagt u. a. hier in Bezug auf die Molecularvolumina gelöster Stoffe: »Hier liegen für einen fleissigen Rechner Schätze, die nur gehoben zu werden brauchen.«

[5]) Vergl. Gerlach's Tabellen Fresen. Zeitschr. anal. Chemie 8, 245 (1869) und 27, 271 (1888); Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 37 (1879); Schütt, Zeitschr. physik. Chem. 5, 356 (1890).

in allen Fällen so weit als möglich den Arbeiten von Retgers[1], die übrigen den Tabellen von Landolt-Börnstein.

KNO_3			KCl	$NaNO_3$			NaCl	NH_4NO_3			NH_4Cl
p	v_m	d	v_m	p	v_m	d	v_m	p	v_m	d	v_m
2	37.1	10.4	26.7	5	29.0	11.0	18.0	5	46.9	10.0	36.9
3	37.5	10.5	27.0	10	29.8	10.9	18.9	10	47.5	10.0	37.5
5	38.3	10.7	27.6	20	31.2	10.8	20.4	15	47.9	9.8	38.1
10	39.2	10.7	28.5	25	31.7	10.6	21.1	20	48.4	9.9	38.5
15	40.0	10.8	29.2	100	37.6	10.6	27.0	25	48.8	9.8	39.0
20	40.6	10.7	29.9					100	46.4	11.2	35.2
100	48.0	10.5	37.5								

Diese Tabellen enthalten gegenüber den Ergebnissen von Nicol's Arbeiten nichts wesentlich Neues. Sie zeigen nur, dass die Constanz der Differenzen auch bewahrt bleibt, wenn man Lösungen von gleichem Procentgehalt auf einander bezieht. Ich will jedoch ausdrücklich hervorheben, dass es voraussichtlich richtiger ist, wie Nicol, Lösungen mit gleicher Molekelzahl auf eine constante Menge Wasser oder vielleicht auch mit gleicher Molekelzahl auf ein constantes Volumen der Lösung zu beziehen. Da aber die zuverlässigsten Werthe meist für Gewichtsprocente angegeben sind und ich auf Grund verschiedener Erfahrungen im Interesse der Genauigkeit eine Umrechnung nicht für wünschenswerth hielt, so bezog ich meist Lösungen mit gleichem Procentgehalt auf einander.

In folgender Tabelle finden sich die Differenzen der Werthe für eine Anzahl Kalium- und Natriumsalze (K—Na)R. Die Literatur ist dieselbe wie oben.

K—Na	Cl	Br	J	Fl	ClO_3	BrO_3	JO_3	H_2PO_4	$C_2H_3O_2$	OH	$\frac{1}{2}CO_3$	$\frac{1}{2}SO_4$	$\frac{1}{2}C_2O_4$	$\frac{1}{2}C_4H_4O_6$
5	9.6	—	—	9.2[2]	10.3	9.9[2]	10.4[2]	—	11.2	9.9	8.6	9.5	9.4[2]	—
10	9.6	9.4	—	—	—	—	—	11.5	10.8	9.1	8.1	9.0	—	—
20	9.5	10.7	11.8	—	—	—	—	—	10.9	7.9	—	—	—	10.9
30	—	10.5	11.6	—	—	—	—	—	11.3	7.3	—	—	—	10.3
100	10.5	10.5	11.2	8.2	9.5	5.9	8.7	—	—	8.7	8.8	6.3	—	—

[1]) Retgers, Zeitschr. physik. Chem. 3, 293—309, 4, 197—202, 5, 438—444, 6, 230—236.

[2]) Die Werthe für Fluorid, Bromat, Jodat und Oxalat beziehen sich auf einen Procentgehalt von 3.3, 6, 7.5 bezw. 4.2. Ich sah in allen Fällen von der Ausführung irgend welcher Extrapolationen bei der Aufstellung der specifischen Gewichte ab, da sich herausgestellt hatte, dass die in Gerlach's Tabellen enthaltenen extrapolirten Werthe häufig sehr bedeutende Fehler enthielten.

Man erkennt hier, dass nicht immer, wie dies oben der Fall ist, die Constanz der Differenzen durch alle Concentrationen bewahrt bleibt; die Uebereinstimmung wird aber um so grösser, je grösser die Verdünnung ist; und vor Allem wird unser Vertrauen zu der Bedeutung der für verdünnte Lösungen aufgestellten Werthe der Molecularvolumina gestärkt, wenn wir die Differenzen mit den oft sehr ungleichen Differenzen der entsprechenden Werthe der festen Salze vergleichen, ein Umstand, der bei den Salzen anderer Metalle oft noch in erheblicherem Maasse hervortritt.

Ein Vergleich der Lithium- und Ammoniumsalze mit den Kalium- und Natriumsalzen führt im Wesentlichen zu den nämlichen Gesetzmässigkeiten, auch ein Vergleich der entsprechenden Salze der übrigen Metalle führt — häufig — zu nahezu constanten Differenzen. — Anders aber, wenn wir die Kalium- oder Natriumverbindungen auf die entsprechenden Werthe der Säuren beziehen.

In folgender Tabelle habe ich die Differenzen der Werthe v_m für eine Anzahl Säuren und Natriumverbindungen zusammengestellt; unter i finden sich daneben die bekannten Coëfficienten, welche als Maass der elektrolytischen Dissociation, oder, um mich besser eines von Fitzgerald [1]) vorgeschlagenen Ausdruckes zu bedienen, als Maass der »Jonisation« angesehen werden. Beide Werthe beziehen sich hier auf Normallösungen, die Concentrationen, für welche beide Werthe berechnet werden, werden in Klammern daneben gesetzt. Wie man sieht, konnten leider zuweilen die Werthe d und i nicht auf den gleichen Verdünnungsgrad bezogen werden. Die Molecularvolumina wurden fast sämmtlich berechnet aus Werthen der Arbeiten von Reyher, Le Blanc, Lauenstein und mir [2]), die Werthe i bestimmte ich mit Hülfe des Leitvermögens aus Arbeiten von Ostwald und Walden [3]).

H—Na	d	i	
Chlorwasserstoffsäure .	1.0	1.82	(1/2)[4])
Bromwasserstoffsäure .	0.3	1.84	(»)
Jodwasserstoffsäure . .	1.2	1.85	(20% : 1/2)

[1]) Vergl. Zeitschr. für physik. Chem. 7, 400 (1891). Die Motivirung für die Wahl dieses Ausdruckes folgt in einer demnächstigen Mittheilung. Bis dahin möge man annehmen, die Begriffe: Jonisation und elektrolytische Dissociation seien identisch.

Vergl. Reyher, Zeitschr. für physik. Chem. II, 744 (1888); Le Blanc, ibid IV, 557 (1889); Lauenstein, ibid. IX, 420 (1892) und Traube, Ann. Chem. Pharm. 265, 27 (1891).

[3]) Vergl. Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. I. Aufl. II, 856 u. f.; Walden, Zeitschr. für physik. Chem. I, 529 (1887) und II, 49 (1888).

[4]) Die Werthe 1, 1/2, 1/4 und 1/8 beziehen sich auf normale Lösungen.

H—Na	d	i	
Chlorsäure	0.9	1.88	(1/2)
Ueberchlorsäure . . .	0.8	1.88	(1 : 1)
Salpetersäure	0.4	1.87	(1/2)
Jodsäure	1.4	1.51	(20% : 1/2)
Schwefelsäure	2. 5.9	2.08	(1)
Trichloressigsäure . . .	1.0	1.68	(14%/16% : 1/2)
Dichloressigsäure . . .	8.5	1.30	(20%/15% : 1/2)
Chloressigsäure . . .	10.6	1.058	(31%/13% : 1/2)
Oxalsäure	2. 8.9	1.37	(1/4)
Arsensäure	12.4	1.24	(1/8)
Phosphorsäure	6.4	1.18	(1 : 1/2)
Ameisensäure	9.3	1.020	(1/2)
Essigsäure	12.1	1.006	(»)
Propionsäure	12.7	1.005	(»)
Buttersäure	14.1	1.004	(»)
Milchsäure	13.1	1.016	(»)
Malonsäure	2. 12.8	1.075	(1/4)
Bernsteinsäure	2. 12.4	1.016	(»)
Aepfelsäure	2. 13.6	1 035	(»)
Weinsäure	2. 10.1	1.041	(1/8)

Die obige Tabelle bedarf keines Commentars; es ergeben sich daraus sehr nahe Beziehungen des Molecularvolumens zur Jonisation. Bedenkt man, dass ein Theil der Werthe des Molecularvolumens jedenfalls noch erhebliche Fehler enthalten dürfte, der Jonisationsgrad der Natriumsalze in 1/2 oder 1/4 normalen Lösungen auch nicht immer gleich gross ist, ferner die Concentrationen für i und d nicht immer dieselben sein konnten, so kann es als durchaus wahrscheinlich angesehen werden, dass eine vollständige Parallelität der Werthe d und i stattfindet.

Nur sei noch bemerkt, dass sich ganz dieselben nahen Beziehungen zwischen Jonisation und Molecularvolumen wiederfinden, wenn wir die Salze der alkalischen Erden, der Schwermetalle, auf die Natriumsalze, oder freien Säuren und ebenso die Basen auf die betr. Salze beziehen.

Der überaus nahe Zusammenhang zwischen Jonisation und Molecularvolumen zeigt sich aber auch noch nach verschiedenen anderen Richtungen.

So ist es bekannt, dass verschiedene Lösungsmittel auf denselben Stoff verschieden stark jonisirend einwirken. Ein vortreffliches Bei-

spiel dieser Art finden wir bei Perkin[1]). Chlorwasserstoffsäure löst sich ziemlich erheblich in Isoamyloxyd; da diese Lösung die Elektricität nur sehr wenig leitet, so ist hier die Chlorwasserstoffsäure als nicht jonisirt anzusehen. Demgemäss findet man für eine 10.68 procentige Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Isoamyloxyd das Molecularvolumen bei $\frac{15^0}{15^0} = 27.9$ ccm, während sich aus dem aus den Tabellen von Kolb[2]) entlehnten spec. Gewicht das Molecularvolumen der in Wasser gelösten Chlorwasserstoffsäure für gleiche Concentration zu 18.8 ccm berechnet. Dieses Beispiel könnte noch um verschiedene andere vermehrt werden. Umgekehrt dürfen Stoffe, welche in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, annähernd gleichen Jonisationsgrad zeigen, auch keine erheblichen Unterschiede in Molecularvolumen aufweisen.

So berechne ich aus den Angaben von Perkin für eine 14.48 procentige alkoholische Lösung von Ammoniak bei $\frac{8^0}{8^0}$ das Molecularvolumen = 24.3; eine wässrige Lösung von gleicher Concentration ergiebt nach Carius[3]) $v_m = 24.1 \ldots$ Quecksilberchlorid hat nach den Angaben von Schröder[4]) in 4.7 procentiger Lösung bei 20° sowohl in wässriger wie alkoholischer Lösung das Molecularvolumen = 48.6 ccm. Auch hier lassen sich noch zahlreiche Beispiele hinzufügen. Endlich führt in vielen Fällen bei der Untersuchung organischer Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln die Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung zu sehr verschieden grossen Moleculargewichten desselben Stoffes. Man führt diese Erscheinungen zurück nicht auf eine Jonisation, sondern auf die Bildung und Zusetzung complexer Molecüle. Auch in all diesen zahlreich von mir untersuchten Fällen ergeben sich nahe Beziehungen zwischen dieser »wirklichen Dissociation« und dem Molecularvolumen.

Schliesslich will ich noch einen Punkt andeuten, welcher gleichfalls die so innigen Beziehungen von Jonisation und Molecularvolumen erkennen lässt.

Wenn wir nämlich, für ein beliebiges einbasisches Kalium oder Natriumsalz, für ein gleiches Concentrationsintervall, etwa von 5 : 20 oder 40 pCt. die Zunahme des Molecularvolumens = Δv_m fest-

---

[1]) Perkin, J., Chem. Soc. Trans., N. F. 55, 640 (1889).

[2]) vgl. Landolt-Börnstein's Tabellen.

[3]) ibidem.

[4]) Schröder, diese Berichte XIX, 161 (1886).

stellen[1]) so ergeben sich Differenzen, welche sich nicht wesentlich in ihrer Grösse unterscheiden[2]). Aehnliches zeigt sich auch für die stärkeren Mineralsäuren, dagegen ist Δv_m entsprechend der geringeren Jonisation wesentlich geringer bei den schwachen Säuren und Basen.

So findet man zwischen 5 und 20 pCt. Δv_m für KCl, KNO_3 bezw. $KC_2H_3O_2 = 2.3$; 2.3 bezw. 2.1 ccm.

Für HCl und HNO_3 berechnen wir zwischen 5 und 40 pCt. $\Delta v_m = 3.1$ bezw. 3.7 ccm. Dagegen ist Δv_m für die auch bei grossen Verdünnungen nur wenig jonisirte Essigsäure zwischen 5 und 40 pCt. nur = 1.4.

Aehnlich wie Essigsäure verhalten sich Ameisensäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Ammoniak u. s. w.

Im Anschluss hieran ist noch eine bemerkenswerthe weitere Feststellung zu erwähnen. Nämlich, wenn wir die Werthe Δv_m für ein- und zweibasische Kali- und Natronsalze, oder auch freie starke Mineralsäuren in Bezug auf ein gleiches Concentrationsintervall vergleichen, so findet man den Werth Δv_m für das Salz einer zweibasischen Säure, auf gleiche Aequivalente bezogen, wesentlich grösser. Während zwischen 5 und 20 pCt. für einbasische Kaliumsalze Δv_m zwischen 2.1 und 2.3 gefunden wurde, finden wir die bez. Werthe Δv_m für $\frac{1}{2} K_2CrO_4$ und $\frac{1}{2} K_2CO_3 = 3.3$ und 4.5; für $\frac{1}{2} K_2SO_4$ ist Δv_m schon = 3.7 für das Concentrationsintervall von 1 : 10 pCt. Diese Beobachtungen müssen noch weiter verfolgt werden; vielleicht führen dieselben zu einer einfachen Basicitätsbestimmung der Säuren.

Die vorstehenden Mittheilungen zeigen nun nach den verschiedensten Richtungen die innigen Beziehungen, welche zwischen dem Molecularvolumen der gelösten Substanz und dem jeweiligen Jonisations- bezw. Dissociationsgrade bestehen.

In der That, lösen wir einen flüssigen oder festen Stoff in einer Flüssigkeit, so lassen sich im Allgemeinen die gesammten Vorgänge bei diesem Lösungsprocess zurückführen auf Jonisations- bezw. Dissociationserscheinungen. Es sind verschiedene Fälle möglich:

1. die Molekeln beider Stoffe behalten in der Lösung dieselbe Grösse, wie im homogenen Zustande;

2. das Lösungsmittel wirkt jonisirend bezw. dissociirend auf die Molekeln des zu lösenden Stoffes;

---

[1]) Diese Werthe stehen bekanntlich in nächster Beziehung zur Contraction: wie überhaupt die verschiedenen Gesetzmässigkeiten, welche in Bezug auf die Contractionsgrössen festgestellt wurden, sowie ferner die von Valson und Bender bezw. Ostwald festgestellten Regelmässigkeiten für Dichte und Volumen der Lösungen sämmtlich in den hier für das Molecularvolumen aufgestellten Beziehungen ihre Erklärung finden.

[2]) Bei diesen Betrachtungen sind die krystallwasserhaltigen Stoffe auszunehmen; siehe weiter unten.

3. der zu lösende Stoff wirkt jonisirend bezw. dissociirend auf die Molekeln des Lösungsmittels;

4. Sowohl der Jonisations- bezw. Dissociationsgrad des Lösungsmittels als auch gelösten Stoffes wird beim Lösungsprocess geändert.

Im Falle 1 wird weder eine Contraction noch Dilatation eintreten, d. h. das Molecularvolumen der in Lösung befindlichen Stoffe ist gleich dem Molecularvolumen der Stoffe im homogenen Zustande.

Dagegen wird im Falle 2, 3 und 4 die Aenderung des Jonisationsgrades sich auch in einer Aenderung des Molecularvolumens kundgeben.

Nun aber kommt bei der Herstellung verdünnter Lösungen nur der Fall 2 in Betracht, denn der Dissociations- bezw. Jonisationszustand des Wassers bezw. Lösungsmittels kann in diesem Falle gleich gesetzt werden dem Dissociations- bezw. Jonisationszustande im homogenen Lösungsmittel, folglich ist die oben gemachte Voraussetzung richtig, unter welcher die Berechnung der Werthe v_m erfolgte, folglich sind die von uns abgeleiteten Werthe die wahren Molecularvolumina der gelösten Stoffe.

Dieser Satz gilt nur für verdünnte Lösungen.

Je concentrirter die Lösung wird, um so mehr wird der Einfluss der zunehmenden Dissociation der complexen Wassermolekeln auf die Grösse des Molecularvolumens im Allgemeinen zu berücksichtigen sein; auf die Berechnung und Grösse der hier in Betracht kommenden Correctionen will ich hier nicht näher eingehen.

Nun noch einige Worte über den Einwand Ostwald's.

Für eine 5procentige Lösung von Natriumhydrat[1]) berechnen wir bei 15° den Werth $v_m = -5.7$ ccm, für wasserfreies Zinksulfat[2]) finden wir bei gleichem Procentgehalt und Temperatur $v_m = +0.5$ und bei weiterer Verdünnung wird dieser Werth negativ, endlich ist für Aluminiumsulfat in 5procentiger Lösung nach den Angaben von Reuss[3]) das Molecularvolumen = — 31.7 ccm bei 15° C.

Hierher gehört ferner die Inconstanz der Differenzen des Molecularvolumens vieler Salze. Ich berechne beispw. für 10procentige Lösungen die Differenzen der Werthe v_m für $2KCl - MgCl_2 = 37.0$, dagegen für $K_2SO_4 - MgSO_4 = 32.9$ und für $K_2CrO_4 - MgCrO_4 = -2.2$. Für $K_2CrO_4 - Na_2CrO_4$ finde ich die Differenz 38.2, eine Zahl, die demnach weitab liegt von der sonst beobachteten Differenz für Kalium- und Natriumverbindungen.

---

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 41 (1879).
[2]) Gerlach, Fresen. Zeit. 8, 260 (1869).
[3]) Diese Berichte XVII, 2890 (1884).

Nun aber wurde von uns bei der Unterscheidung obiger 4 Fälle beim Lösungsprocess ein Fall nicht berücksichtigt, nämlich der Eintritt einer Verbindung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff.

Alle diejenigen Salze, welche nun obige Anomalien zeigen, haben im festen Zustande einen bestimmten Krystallwassergehalt, und die Erklärung dieser scheinbaren Regellosigkeiten ergiebt sich sogleich, wenn wir einen Blick auf die folgenden Zahlen werfen:

$(NH_4)_2SO_4$		$ZnSO_4$		$ZnSO_4 + 7H_2O$ [1])	
p	v_m	p	v_m	p	v_m
1	57.2	2.80	0.5	5	126.6
5	58.4	5.61	0.6	10	126.7
10	60.3	8.42	2.4	15	128.5
15	62.3	11.22	3.4	20	129.5
20	64.1	16.83	6.3	30	132.4
30	67.4	22.44	8.2	40	134.3
40	70.7	28.05	11.4	50	137.5
50	72.9	33.66	13.9	60	140.0
100	74.5	100	46.3	100	142.8

Während krystallwasserfreie Salze sich — mit wenigen Ausnahmen — wie das Ammoniumsulfat verhalten, ist für die krystallwasserhaltigen Salze das Verhalten des Zinksulfats typisch; d. h. für das Molecularvolumen des Salzes in der gesättigten Lösung berechnet sich ein durchaus verschiedener Werth als für das Molecularvolumen des festen wasserfreien Salzes; dagegen wird, ganz analog den nicht mit Krystallwasser krystallisirenden Salzen das Molecularvolumen des Salzes in der gesättigten Lösung meist nahezu = demjenigen des festen Salzes, sobald wir annehmen, dass die Lösung das krystallisirte Salz enthält. Das Hyratwasser in Lösung hat dasselbe Volumen, wie das Krystallwasser im festen Zustande[2]).

Die negativen Werthe der Molecularvolumina und die Inconstanz der Differenzen verschwinden, sobald der Contraction des Krystallwassers Rechnung getragen wird. Keineswegs aber ist anzunehmen, wie dies von Ostwald geschieht, dass mit zunehmender Verdünnung — im Allgemeinen — die krystallwasserhaltigen Molekeln zerfallen, es zeigt sich dagegen, wie auch nicht anders zu erwarten ist, mit Zu-

---

[1]) vgl. Gerlach's Tabellen S. 258 u. 260 (1869); die spec. Gewichte der festen Salze wurden von Retgers bezw. Clarke bestimmt.

[2]) Zu diesem Schluss ist auch Schneider gelangt; Sitzber., Wien. Akad. 99, 186 (1891); die übrigen Schlüsse Schneider's kann ich nur theilweise annehmen.

nahme der Temperatur ein Zerfall der krystallwasserhaltigen Molekeln und damit verschwinden auch die negativen Molecularvolumina und sonstigen Anomalien.

Für wasserfreies Aluminiumsulfat in 5 procentiger Lösung berechne ich bei 15, 25, 35 und 45° die Molecularvolumina — 31.7; — 4.4, + 8.4 und + 43.8 ccm.

Ich muss es mir leider versagen, hier auf die zahlreichen Ergebnisse einzugehen, zu denen diese Betrachtungen führen, sobald man dieselben auf das Gebiet der organischen Stoffe ausdehnt, und andererseits auf die Berechnung der Atomvolumina der Elemente. Die einfachen Beziehungen, welche dann zum Vorschein kommen, lassen noch mehr die Bedeutung der Molecularvolumina in verdünnten Lösungen hervortreten.

Da ich dies Gebiet nach den verschiedensten Richtungen in Angriff genommen habe, darf ich wohl bitten, mir dasselbe für einige Zeit zu überlassen.

Berlin, Technische Hochschule.

---

371. Heinrich Biltz: Ueber die Jodwasserstoffadditionsproducte der Nitrile.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Die Eigenthümlichkeit der Nitrile, Halogenwasserstoff zu addiren, ist eine schon von Gautier, Engler und Anderen beobachtete, aber noch wenig untersuchte Erscheinung. Die zufällige Bemerkung, dass aromatische Nitrile, vornehmlich das Benzonitril, äusserst leicht mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure prächtige, krystallisirte und ziemlich beständige Additionsproducte liefern, bestimmte mich dazu, diese Körper etwas näher zu untersuchen, um so mehr, als die Untersuchung von Additionsproducten ein gewisses theoretisches Interesse besitzt. Hat sich doch bisher fast stets herausgestellt, dass derartige lockere Additionsproducte nicht rein äusserliche Vereinigungen von in sich unveränderten Molekülen sind, sondern dass durch das Zusammentreten der Componentalmoleküle ein neues complicirteres Molekül von neuer Constitution entsteht. So ist der durch Vereinigung von Chlorwasserstoff und Ammoniak entstandene Körper kein Complex zweier Moleküle, sondern ein einheitliches Molekül, in dem die vier Wasserstoffatome und das Chloratom gleichmässig an das Stickstoffatom geknüpft sind; durch Addition von Blausäure an Benzaldehyd entsteht

das allerdings leicht zersetzliche, aber vollkommen einheitliche Mandelnitril, dessen Constitution durch den leichten Uebergang in Mandelsäure bewiesen ist.

Auch für die Additionsproducte von Halogenwasserstoffsäuren an Nitrile nahmen schon Pinner und Klein[1]) eine einheitliche Constitution an, indem sie sie als Amidchloride[2]) etc. auffassten.

Nachdem die Körperklasse der durch Behandeln von Amiden mit Phosphorpentachlorid entstandenen Amidchloride durch die eingehenden Untersuchungen O. Wallach's[3]), nachdem die Thiamide, die Additionsproducte von Schwefelwasserstoff an Nitrile, durch Bernthen's[4]) schöne Arbeit klar gelegt worden sind, lag diese Erklärung für die Halogenwasserstoffadditionsproducte der Nitrile nahe, um so mehr, als sich dieselben fast stets in der Weise bilden, dass ein Molekül des Nitrils zwei Moleküle der Säure addirt. Aber ein Beweis ist bisher dafür noch nicht gebracht. Durch die Untersuchung des Reactionsproductes von Phenol auf das Benzonitriljodhydrat gelang es mir, mit grosser Wahrscheinlichkeit darzuthun, dass diesem die Constitution eines Amidjodids zukommt. Demnach bilden sich die Amidjodide — und diese habe ich zunächst untersucht — durch Sprengung der dreifachen Stickstoff-Kohlenstoffbindung der Nitrile und Anlagerung von zwei Jodatomen an das Kohlenstoffatom, von zwei Wasserstoffatomen an das Stickstoffatom.

$$X . C \vdots N + 2\,HJ = X . CJ_2 . NH_2.$$

Wie schon angegeben, bilden sich die Amidjodide, namentlich die aromatischen leicht, wenn man die entsprechenden Nitrile im flüssigen oder fein gepulverten Zustand mit einem Ueberschuss von concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure von 75—80 pCt. Jodwasserstoffgehalt zusammenbringt. Unter mehr oder minder heftiger Erwärmung tritt zunächst Lösung ein und bald scheidet sich das Jodhydrat und zwar in manchen Fällen schön krystallinisch aus. Die Analyse zeigt, dass sich stets je ein Molekül Nitril mit zwei Molekülen Jodwasserstoff vereinigt.

Die Amidjodide sind, soweit die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, gelbe oder bräunliche, eventuell rothe, selten weisse feste Körper, die bei höherer Temperatur — etwa 100—140° — unter Zersetzung schmelzen. Bei der Destillation zerfallen sie in ihre Com-

---

[1]) A. Pinner, Fr. Klein, diese Berichte X, 1891, 1877.

[2]) Dass dem Additionsprodnct von 1 Mol. Salzsäure an 1 Mol. Propionitril die Zusammensetzung eines Imidchlorids zukommt, haben A. Michael und J. T. Wing (Amer. chem. Journ. 7, 71, diese Berichte XVIII, R. 378, 1888) nachgewiesen.

[3]) O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 1. 1876.

[4]) A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 290. 1876.

ponenten, welche sich im Destillat jedoch theilweise wieder vereinigen. Wasser entzieht den Amidjodiden meist sofort Jodwasserstoff unter Rückbildung des Nitrils; nur selten tritt dabei Verseifung des letzteren zum Säureamid oder zur Säure ein; eine derartige Verseifung habe ich bei den drei von mir untersuchten Nitrilen der Fettreihe, dem Acetonitril, dem Propionitril und dem Bernsteinsäurenitril beobachtet, jedoch bei keinem der aromatischen Nitrile. Manche Amidjodide, vornehmlich die sich von aromatischen Nitrilen ableitenden, werden durch kaltes Wasser nicht vollkommen zerlegt — wie ja schon im Hinblick auf die leichte Bildung dieser Körper mit wässriger Jodwasserstoffsäure vorausgesetzt werden konnte — sondern gaben erst beim Behandeln mit warmem Wasser allen Jodwasserstoff ab. Durch Titration mit Natronlauge kann man dann den im Amidjodid enthalten gewesenen Jodwasserstoff leicht quantitativ bestimmen.

Auch mit anderen Lösungsmitteln wie Eisessig, Alkohol, Aether etc. tritt Dissociation ein. In Schwefelkohlenstoff und Benzol sind die Amidjodide meist unlöslich.

Im Allgemeinen scheint die Bindung zwischen Nitril und Halogenwasserstoff in den Amidjodiden weniger fest zu sein als in den Bernthsen'schen Thiamiden, wenigstens gelang es mir bisher nicht, das Jod durch den Anilinrest zu ersetzen und so zu den Amidinen zu gelangen. Versuche, die ich speciell mit dem Benzamidjodid und dem Phenylacetamidjodid Anilin gegenüber anstellte, um zum Benzenylphenylamidin[1]), $C_6H_5C(\ddot{N}.C_6H_5)-NH_2$, zu gelangen, nahmen nicht den gewünschten Verlauf. Möglich, dass unter bestimmten, bisher noch nicht aufgefundenen Bedingungen diese Reaction doch noch zum Ziele führt.

Beim Stehen an feuchter Luft zersetzen sich die Amidjodide langsam, wobei sie unter starkem Rauchen Jodwasserstoff abgeben und Nitril hinterbleibt, letzteres meist durch etwas ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbt. In absolut trocknem Zustand sind sie in trockner Atmosphäre längere Zeit haltbar. Immerhin hat es seine Schwierigkeit, ein für die Analyse geeignetes Material zu erhalten, da die Präparate zumeist entweder noch nicht völlig trocken oder schon etwas zersetzt sind. Es sind das dieselben Schwierigkeiten, die Wallach bei der Untersuchung der Amidchloride gehabt hat. Hierdurch erklären sich die zuweilen recht erheblichen Differenzen in den Analysen, die jedoch nicht wesentlich in Betracht kommen, da es sich nur darum handelt, die Zahl von Molekülen Jodwasserstoff festzustellen, die mit einem Molekül Nitril in Reaction getreten sind. Auch habe ich keine

[1]) A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 350. 1876.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen ausgeführt, da bei der leichten Rückbildung von Nitril nicht daran zu zweifeln ist, dass in der quantitativen Vertheilung der genannten Elemente im Additionsproduct keine Veränderung vor sich gegangen ist. In einigen Versuchen wurde die Ausbeute an Nitril beim Zerlegen des trockenen Amidjodides quantitativ verfolgt und die erwartete Ausbeute gefunden.

Benzamidjodid.

Ein Benzamidchlorid darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen[1]). Dagegen lässt sich die entsprechende Jodverbindung auf das Leichteste darstellen. Es wurden 10 g Benzonitril schnell in 47 g etwa 70 pCt. wässriger Jodwasserstoffsäure gegossen: beim Umschütteln entsteht unter schwacher Erwärmung eine klare hellbräunliche Lösung, die in etwa einer Minute plötzlich zu einem dicken Brei gelber Krystalle erstarrt. Dieser wurde auf eine Thonplatte gestrichen und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nach 12 Stunden wurde die ziemlich trockne Masse vom Thon abgekratzt und in einem Schälchen im Vacuum aufbewahrt. In diesem Zustand sieht das Product rein citronengelb aus; die Ausbeute beträgt 60—80 pCt. der berechneten. Wird jede Feuchtigkeit fern gehalten, so hält sich das Präparat monatelang ohne jede Zersetzung, andernfalls scheidet sich bald Jod ab und Benzonitril wird frei. Analyse:

	Gefunden			Ber. für $C_6H_5CH_2NH_2$
HJ	71.32	71.67	71.70	71.31 pCt.

Das trockne Präparat schmilzt unter Zersetzung bei etwa 135 bis 140°. Im Allgemeinen ist die Benzonitrilverbindung beständiger als die entsprechenden Verbindungen anderer Nitrile. Beim Destilliren zerfällt sie in ihre Componenten, die sich im Destillat theilweise wieder zum Benzonitriljodhydrat vereinigen. In Essigsäure, Benzol, Aether löst sich Benzamidjodid nur schwer, leichter in absolutem Alkohol, stets aber unter Zersetzung. Auch in Phenol löst es sich beim Erwärmen leicht und reichlich, wobei jedoch ebenfalls theilweise Zersetzung eintritt und Jodwasserstoff entweicht. Beim Abkühlen krystallisirt ein Theil des Jodhydrats wieder aus.

Während das Chlor der substituirten Amidchloride sehr reactionsfähig ist und z. B. unter Einwirkung von Anilin gegen dessen Rest ausgetauscht werden kann, wird aus den Amidjodiden durch Anilin einfach Jodwasserstoff abgespalten und das Nitril bildet sich zurück. Zahlreiche Versuche, die unter wechselnden Bedingungen mit Benzonitril und Anilin angestellt wurden, führten zu keinem Resultat. Weder mit Anilin für sich, noch auch in Verdünnungsmitteln bei verschie-

[1]) W. Henke, Ann. Chem. Pharm. 106. 276. 1858.
O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 20. 1876.

denen Temperaturen, noch auch mit dem Jodhydrat desselben konnte Benzenylphenylamidin erhalten werden; vielmehr bildet sich und zwar quantitativ, wie in einigen Fällen speciell nachgewiesen wurde, alles Benzonitril wieder zurück. Ebenso wenig gelang es ein Reactionsproduct mit *o*-Toluidin, Phenylhydrazin oder gasförmigem Ammoniak zu erhalten.

Benzonitriljodhydrat auf Phenol.

Erhitzt man 10 g trocknes Benzonitriljodhydrat mit 30 g wasserfreiem Phenol auf 120—130°, wobei in der ersten Zeit ein langsamer Jodwasserstoffstrom entweicht, so erhält man eine tief dunkelrothe Masse; aus dieser hat sich etwa 1 g kleiner farbloser Krystalle, die durch Waschen mit Aether leicht gereinigt werden können, ausgeschieden. Dieselben erwiesen sich nach Reactionen und Analyse als Jodammonium. Auf Zusatz von verdünnter Natronlauge färbt sich die abgegossene Masse prächtig purpurviolet, bald jedoch verblasst die Farbe und geht in ein schmutziges Blutroth über. Durch Ausäthern liess sich hieraus zuweilen noch ein wenig Benzonitril, meist etwas Phenylbenzoat und, falls die angewandten Präparate nicht ganz trocken gewesen waren, auch etwas Benzamid, durch Verseifung von Benzonitril entstanden, isoliren. Dieses wurde aus einer Mischung von Chloroform und wenig Ligroïn umkrystallisirt und schmolz bei 125.5—126°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CONH_2$
C	69.59	69.43 pCt.
H	5.96	5.78 »
N	11.94	11.57 »

Aus der alkalischen Lösung wurde das gelöste Phenol nebst dem Farbstoff durch Säurezusatz ausgefällt; ersteres wurde durch Wasserdampf abgeblasen, letzterer nochmals durch wenig Natronlauge gelöst und nach dem Filtriren mit Salzsäure ausgefällt. So erhielt man den Farbstoff als eine harzige dunkel- bis zinnoberrothe Masse, die sich bei einigem Stehen als Kruste zu Boden setzte. Leider erwies sich die Reinigung des Farbstoffes, seine Ueberführung in analysirbare Derivate als äusserst schwierig, und ist einstweilen noch nicht geglückt. Zum Theil konnte er von harzigen Beimengungen durch Behandeln mit warmer Natriumbisulfitlösung, worin er löslich, jene aber schwer löslich sind, befreit werden. Aus dem Filtrat fiel er beim Uebersättigen mit Salzsäure und Erwärmen als rothe klebrige Masse wieder aus.

Nach seinem Verhalten zeigt der Farbstoff nun die grösste Aehnlichkeit mit dem von O. Doebner[1]) erhaltenen Benzaurin. Wie

[1]) O. Doebner, diese Berichte XII, 1462; Ann. Chem. Pharm. 217, 223, 1883.

dieses ist er in Wasser und Benzol schwer, leicht in Alkohol, Aether, und Eisessig mit gelber Farbe löslich. Mit Alkalien löst es sich rothviolet, doch verblasst die Farbe beim Stehen bald und zwar bei etwa gleich concentrirten Lösungen der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate gleich schnell und unter gleichen Farbabtönungen. Die Identität beider gelang mir schliesslich durch die spectroskopische Untersuchung festzustellen.

1. Die gelbe alkoholische Lösung beider Farbstoffe zeigt eine Auslöschung des Blau und Grün bis etwa zur Wellenlänge 5270.

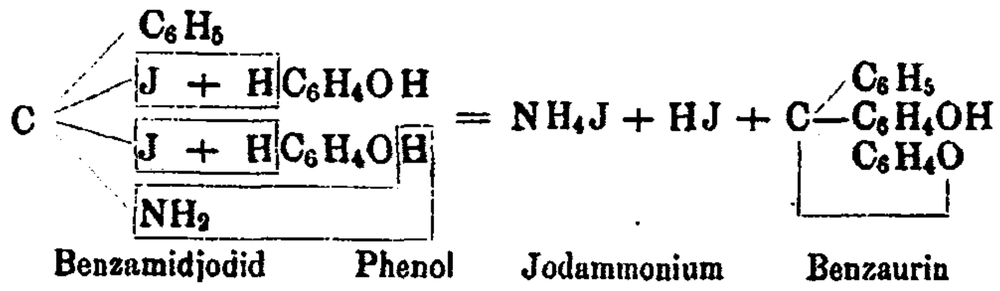
2. Auf Zusatz von wenig alkoholischem Kali färbt sich die Lösung violetroth und zeigt nun ein prächtiges Absorptionsband zwischen den Wellenlängen 5200—5500 mit einem Maximum von 5320.

3. Die wässrige alkalische Lösung zeigt ebenfalls ein prächtiges Absorptionsband zwischen den Wellenlängen 5270 und 5600 mit einem Maximum bei 5400. Jedoch verschwindet dieses Absorptionsband sehr bald, wie ja auch die Farbe der wässrigen alkalischen Lösung sehr unbeständig ist.

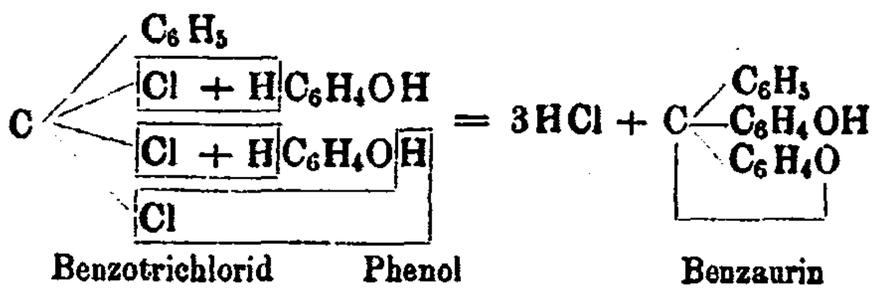
Bei sämmtlichen spectroskopischen Vergleichungen wurden mit einem Vergleichsprisma die Spectren der beiden Farbstoffe neben einander beobachtet und so die absolute Uebereinstimmung mit Sicherheit festgestellt.

Hiernach scheint mir jeder Zweifel an der Verschiedenheit beider Körper ausgeschlossen zu sein, trotzdem es, wie gesagt, mir bisher nicht gelungen ist, ein krystallisirendes Derivat darzustellen, immerhin habe ich die Hoffnung nicht aufgegeben und werde seiner Zeit der Gesellschaft über die Fortsetzung meiner Versuche berichten.

Die Bildung von Benzaurin ist nun, wenn man die Jodhydrate der Nitrile als Amidjodide auffasst, leicht verständlich; ist sie doch dann völlig analog der bisher bekannten Bildung des Farbstoffes aus Benzotrichlorid mit Phenol.



Benzamidjodid Phenol Jodammonium Benzaurin



Benzotrichlorid Phenol Benzaurin

Dem als Nebenproduct beobachteten Benzamid verdankt der Farbstoff auf jeden Fall seine Bildung nicht; dieses giebt nämlich unter den gleichen Bedingungen selbst bei dreissigstündigem Erhitzen mit Phenol auf 125° keine Spur des Farbstoffes.

Daraus folgt, dass dem Benzonitriljodhydrat und demgemäss auch den übrigen Nitriljodhydraten die Constitution von Amidjodiden zukommt; in bester Uebereinstimmung steht mit dieser Auffassung die Erscheinung, dass sich stets sowohl bei den fetten wie bei den aromatischen Nitrilen zwei Moleküle Jodwasserstoff an ein Molekül Nitril anlagern. Die abweichend zusammengesetzten Additionsproducte 2HCN, 3HCl und 2HCN, 3HBr, Claisen und Matthews[1]), bedürfen sicher einer anderen Erklärung, wogegen die Körper Gautier's und Gal's HCNHJ[2]), HCNHBr[3]), HCNHCl[4]) offenbar als Imidjodide, -bromide, -chloride aufzufassen sind, zumal für den letzteren diese Constitution durch Michael und Wing[5]) nachgewiesen worden ist.

p-Tolamidjodid.

Ebenso wie Benzonitril giebt *p*-Tolunitril mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter nicht unbeträchtlicher Wärmeentwicklung ein Amidjodid. Dasselbe ist citronengelb, ebenso unbeständig gegen Feuchtigkeit wie jenes, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 115 bis 120°; durch Wasser wird es in Nitril und Jodwasserstoff gespalten. In Aether löst es sich und hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers im Vacuum unverändert zurück. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $CH_3 . C_6H_4 . CJ_2NH_2$
HJ	68.62	68.63 pCt.

m-Tolamidjodid.

m-Tolunitril wurde nach Sandmeyer's Methode aus *m*-Toluidin dargestellt. Es stellt ein gelbliches Oel von starkem, aber angenehmen, reinen Nitrilgeruch dar. Der Siedepunkt konnte nicht ganz genau bestimmt werden, da mir nur eine geringe Menge Substanz zur Verfügung stand; ungefähr liegt derselbe bei 212—214°. Die Reinheit des Präparates wurde durch die Analyse bestätigt.

	Gefunden	Ber. für $CH_3C_6H_4CN$
C	82.34	82.05 pCt.
H	6.28	6.00 »
N	11.62	11.95 »

[1]) L. Claisen und F. Matthews, diese Berichte XVI, 309.

[2]) A. Gautier, Bull. soc. chim. IV, 88. 1865; Ann. Chem. Pharm. **138**, 36. 1866.

[3]) Gall, Compt. rend. 61, 643, 1865; Ann. Chem. Pharm. 138, 38. 1866.

[4]) A. Gautier, Ann. Chem. Pharm. **142**, 287. 1867.

[5]) A. Michael und J. T. Wing, Americ. Chem. Journ. 7, 71.

Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure giebt *m*-Tolunitril nach kurzem Stehen ein stroh- bis citronengelbes Additionsproduct. Analyse:

		Gefunden		Ber. für $CH_3C_6H_4CJ_2NH_2$
HJ	66.68	66.91	66.88	68.63 pCt.

o-Tolamidjodid.

Viel weniger leicht reagirt das *o*-Tolunitril mit Jodwasserstoff. Mischt man beides miteinander, so entsteht zunächst eine klare Lösung, bald bilden sich beim Abkühlen zwei Schichten, deren eine aus überschüssiger durch etwas Jod braun gefärbter Jodwasserstoffsäure besteht; die andere — an Volumen fast doppelt so gross als das angewandte Nitril — wird bei häufigem Umschütteln schleimig und erstarrt beim Abkühlen in einer Eis-Kochsalzmischung. Das abgepresste *o*-Tolamidjodid ist citronengelb gefärbt. Nachdem es mit etwas Schwefelkohlenstoff von ein wenig ausgeschiedenem Jod befreit ist, schmilzt es unter Zersetzung bei etwa 98°. Wie die Analysen zeigen, ist eine Reindarstellung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Analyse:

		Gefunden		Ber. für $CH_3C_6H_4CJ_2NH_2$
HJ	66.13	61.24	58.14	68.63 pCt.

p-Nitrobenzamidjodid.

Um festzustellen ob die negative Nitrogruppe im Kern der Addition von Jodwasserstoff ein Hinderniss bietet, wurde die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Nitrobenzonitrile untersucht. *p*-Nitrobenzonitril wurde in stark durch eine Eiskochsalzmischung abgekühlte Jodwasserstoffsäure eingetragen. Nach kurzem Stehen schied sich der neue Körper aus. Derselbe wurde auf Thon im Vacuumexsiccator getrocknet. Das so getrocknete Präparat wurde, um es von etwas ausgeschiedenem Jod zu befreien, mehrfach mit Benzol angerieben, durch Decantiren von der jodhaltigen Lösung getrennt und wieder getrocknet. So stellt es ein rothbraunes amorphes Pulver dar. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $NO_2C_6H_4CJ_2NH_2$
HJ	66.50	63.37 pCt.

Der zu hohe Gehalt an Jodwasserstoff erklärt sich dadurch, dass stets, auch bei Fernhaltung jeder Erwärmung, ein geringer Theil des Nitrobenzonitrils in Amidobenzonitril reducirt wird, dieses aber als Base noch ein weiteres Molekül Jodwasserstoffsäure bindet. Hierdurch erklärt sich zugleich die nicht unbeträchtliche Jodabscheidung. Ein zweites Präparat, welches 8 Tage im Vacuumexsiccator aufbewahrt worden war, hatte wie die Analyse zeigte, schon Jodwasserstoff verloren. Analyse:

0.2788 g Substanz brauchten 13.3 ccm $^1/_{10}$ Stickstoff-Natronlauge, enthielten also 0.17089 g Jodwasserstoff, d. h. 61.29 pCt.

Dass in der That eine Reduction der Amidogruppe als Nebenreaction vor sich geht, zeigten einige Versuche, bei denen nicht abgekühlt wurde. Unter starker Erwärmung ging das *p*-Nitrobenzonitril in Lösung und aus dem bald darauf sich abscheidenden Jodhydrat konnte leicht durch Ausäthern aus alkalischer Lösung das Amidobenzonitril vom Schmelzpunkt 84—85°[1]) gewonnen werden, welches sich als Base durch die Bildung eines schön krystallisirenden Chlorhydrats erwies. Dagegen wurde bei einem zweiten Versuch mit einem unter Abkühlung hergestellten Präparat nur verändertes *p*-Nitrobenzonitril vom Schmp. 146° zurückgewonnen.

m-Nitrobenzamidjodid.

In gleicher Weise wie *p*-Nitrobenzonitril giebt auch die Metaverbindung leicht ein Amidjodid. Dieses scheidet sich bei starkem Abkühlen der Mischung von Nitril mit kalter Jodwasserstoffsäure aus der zuerst entstehenden Lösung aus und zeigt nach dem Auswaschen mit Benzol eine Olivfarbe.

Mit verdünnter Natronlauge zerlegt, liess es verändertes Nitrobenzonitril vom Schmelzpunkt 115—116° zurück. Die Analyse machte zunächst einige Schwierigkeiten. Erst als ein unter sehr starker Abkühlung hergestelltes und sorgfältig mit Benzol gewaschenes Präparat verwandt wurde, konnte ich Zahlen erhalten, die einigermaassen auf die Amidformel stimmten. Analyse:

	Gefunden		Ber. für $NO_2C_6H_4CJ_2NH_2$
HJ	67.81	67.93	63.37 pCt.

Bei einigen Versuchen, bei denen weniger gut gekühlt wurde, konnte das Entstehen einer geringen Menge eines säurelöslichen Nebenproductes nachgewiesen werden; wahrscheinlich verdankt dasselbe ebenso wie bei der Paraverbindung sein Entstehen einer Reduction zum Amid. Dieser Nebenprocess wurde nicht näher verfolgt.

o-Nitrobenzamidjodid.

o-Nitrobenzamidjodid scheidet sich in glänzenden bräunlichen Blättchen aus einer stark abgekühlten Mischung von 70 pCt. Jodwasserstoffsäure und *o*-Nitrobenzonitril aus. Alles sonst bei der Metaverbindung Gesagte gilt auch hier. Analyse:

	Gefunden		Ber. für $NO_2C_6H_4CJ_2NH_2$
HJ	66.96	66.55	63.37 pCt.

Acetamidjodid, Propionamidjodid.

Engler[2]) hatte beobachtet, dass die Nitrile der Essig- und Propionsäure mit Jodwasserstoff verseift werden. Ich konnte diese An-

[1]) O. Griess, diese Berichte VIII, 861. 1875.
[2]) Engler, Ann. Chem. Pharm. **149**, 297, 1869.

gabe bestätigen, indem ich beim Stehenlassen von concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure mit den genannten Nitrilen Acetamid resp. Propionamid und die entsprechenden Säuren erhielt. Dagegen [1]) entstehen die Amidjodide beider Säuren, wenn auch in nicht sehr bedeutender Ausbeute, leicht, wenn man stark durch Eiskochsalzmischung gekühlte Jodwasserstoffsäure in reichlichem Ueberschuss mit den Nitrilen unter Umschütteln mischt. Wird jede Erwärmung ausgeschlossen, so erstarrt die Masse bald zu einem dicken Brei prächtiger, weisser Krystallblättchen; diese müssen ohne Verzug auf Thon abgesaugt und im Vacuumexsiccator völlig trocken aufbewahrt werden, da sie gegen Feuchtigkeit sehr unbeständig sind.

Das Acetamidjodid und Propionamidjodid bilden prachtvolle, rein weisse fedrige Blättchen, die sich bei längerem Stehen schwach gelblich färben. Analyse.

Acetamidjodid.

	Gefunden	Ber. für $CH_3CJ_2 . NH_2$
HJ	85.65	86.20 pCt.

Propionamidjodid.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_5CJ_2NH_2$
HJ	82.11	82.31 pCt.

Bernsteinsäureamidjodid.

Bernsteinsäurenitril lässt sich leicht nach den Angaben Pinner's [2]) durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Cyankalium in absulut alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur und Fractionirung des Filtrats im Vacuum mittels des Brühl'schen Apparates zur Vacuumfractionirung gewinnen. Hierbei erzielt man eine Ausbeute von etwa 66 pCt. Das gewonnene Product siedet bei 60 mm Druck bei 185°; Pinner fand den Siedepunkt bei 158—160° unter einem Druck von 20 mm.

So stellt das Nitril eine halbfeste bröcklige, amorphe Masse von schwach gelblich-bräunlicher Farbe dar. Mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure in Berührung gebracht, überzieht es sich zunächst mit einer gelblichen, undurchsichtigen flockigen Schicht, löst sich sammt dieser aber bald unter sehr starkem Erwärmen und Aufkochen auf, wobei eine reichliche Jodwasserstoffentwicklung vor sich geht. Aus der Lösung konnte nur Bernsteinsäure vom Schmelzp. 181° gewonnen werden.

[1]) Dass gasförmige Jod- und Bromwasserstoffsäure äusserst lebhaft auf Aceto- und Propionitril unter Bildung einer weissen, sehr hygroskopischen, krystallinischen Masse einwirkt, hatte auch Gautier (Ann. Chem. Pharm. **142**, 289, 1867) beobachtet, die Reaction aber für complicirter, als sie in der That ist, gehalten und sie nicht weiter untersucht.

[2]) A. Pinner, diese Berichte XVI, 360, 1883.

Das Nitril wird also durch die Säure verseift, wobei jedoch das Amid als Zwischenproduct nicht isolirt werden konnte.

Dagegen bildet sich das Amidjodid leicht, wenn man eine stärkere Erwärmung vermeidet, also das Bernsteinsäurenitril in kleinen Portionen zu der am besten mit Eis gekühlten Säure giebt. Hierbei scheidet sich der neue Körper in mattgelblichen Flocken aus. Sobald alles Nitril verschwunden ist, saugt man auf Thon im Vacuumexsiccator ab, da bei längerem Stehen leicht Verseifung, die übrigens auch so nur schwer ganz zu vermeiden ist, eintritt. Wie die Amidjodide der Essigsäure und Propionsäure ist auch das Bernsteinsäureamidjodid eine äusserst hygroskopische Substanz. Es scheint demnach, als ob den aromatischen Amidjodiden eine grössere Beständigkeit als den Amidjodiden der Fettreihe zukommt. Analyse.

	Gefunden		Ber. für $(CH_2CJ_2NH_2)_2$
HJ	82.63	81.85	86.49 pCt.

Trotz der Unbeständigkeit des Bernsteinsäureamidjodids bei längerer Einwirkung von Wasser und beim Zusammenbringen mit heissem Wasser lässt es sich aus wässriger Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbad zum Theil krystallinisch zurückerhalten.

Phenylacetamidjodid.

Interessant ist, dass das den Fettkörpern näher als die Tolunitrile stehende Benzylcyanid ebenso leicht und reichlich mit concentrirter Jodwasserstoffsäure ein Amidjodid giebt, wie die rein aromatischen Nitrile. Dies scheidet sich unter unbedeutender Erwärmung schwach graubräunlich gefärbt aus der Mischung aus. Ebenso wie die Benzonitrilverbindung wird es durch trocknes Ammoniakgas in Benzylcyanid und Jodwasserstoff gespalten. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CH_2CJ_2NH_2$
HJ	67.81	68.63 pCt.

Terephtalsäureamidjodid.

Das weisse, bei 219° schmelzende Terephtalsäurenitril giebt mit concentrirter Jodwasserstoffsäure sofort einen feinkörnigen tief dunkelroth gefärbten Niederschlag. Durch Wasser wird dieser sofort entfärbt, indem unverändertes Nitril ungelöst bleibt. Bei dem grossen Farbenunterschied des Nitrils und seiner Jodwasserstoffverbindung konnte man recht gut beobachten, dass beim Lösen der Verbindung Dissociation eintritt. Sämmtliche Lösungen sind nämlich farblos oder schwach gelblich gefärbt, so die in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform. Durch Anilin und ebenso durch getrocknetes Ammoniakgas wird Jodwasserstoff abgespalten und Terephtalsäurenitril in Freiheit gesetzt.

Durch Brom entsteht eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende brombaltige Verbindung. Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_4(CJ_2NH_2)_2$
HJ	77.95	77.84	80.09 pCt.

Zimmtsäureamidjodid.

Auch die Nitrile ungesättigter Säuren geben leicht mit Jodwasserstoff ein Amidjodid. Zimmtsäurenitril erstarrt mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bald zu einer dunkelgelbbraunen Masse, die auf Thon abgepresst ein dunkelgelbes krümliges Amidjodid hinterlässt. Dieses schmilzt bei etwa 105 — 110° unter Zersetzung. In Ligroïn wie in Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht in Chloroform. Durch Wasser wird das Amidjodid in Jodwasserstoff und Zimmtsäurenitril zerlegt. Interessant ist dabei, dass die Kohlenstoff-Doppelbindung nicht gesprengt wird, sondern nur die dreifache Stickstoff-Kohlenstoffbindung der Nitrilgruppe. Bei der Destillation tritt Zersetzung ein: Jod wird in Freiheit gesetzt, ein dadurch dunkelrothbraun gefärbtes Oel destillirt über, das zum Theil beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die Krystalle bestehen aus wiedergebildetem Zimmtsäureamidjodid. Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_5CH:CH.CJ_2NH_2$
HJ	65.77	66.14	66.49 pCt.

α-Naphtoësäureamidjodid.

Ebenso wie das *o*-Tolunitril giebt auch das *α*-Naphtonitril nur schwierig ein Jodhydrat. Beim Mischen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure entstehen zunächst zwei Schichten, deren eine nach längerem Umschütteln schleimig wird und sich später, namentlich nach Zusatz von weiteren Mengen Jodwasserstoffsäure zu Klümpchen zusammenballt. Schliesslich entsteht eine krümelige Masse. Diese enthält aber noch unverändertes Naphtonitril eingeschlossen und lässt sich völlig erst nach dem Abziehen der wässrigen Schicht durch andauern. des Durchkneten mit Jodwasserstoffsäure in das Amidjodid überführen. Dieses stellt eine amorphe gelbliche Masse dar, die ziemlich unbeständig ist; schon bei vierundzwanzigstündigem Aufbewahren im Vacuumexsiccator tritt nicht unbeträchtliche Zersetzung ein. Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_7CJ_2NH_2$
HJ	63.15	62.58	62.59 pCt.

β-Naphtoësäureamidjodid.

Im Gegensatz zum *α*-Naphtonitril giebt die isomere Verbindung mit wässriger Jodwasserstoffsäure sofort ein gelbliches Additionsproduct, welches gegen Wasser ziemlich beständig ist und erst an warmes Wasser allen Jodwasserstoff abgiebt. Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_7CJ_2NH_2$
HJ	59.60	59.87	62.59 pCt.

Triphenylacetonitril.

Auffallender Weise gab das Triphenylacetonitril mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter keinen Bedingungen ein Additionsproduct. Höchst wahrscheinlich verhindert die grosse Anzahl negativer Gruppen die Anlagerung.

Mandelnitril und Jodwasserstoff.

Auch das Mandelnitril verbindet sich nicht mit concentrirtem Jodwasserstoff. Zahlreiche Versuche, ein Additionsproduct zu erhalten, führten auch, als mit sehr starker Abkühlung gearbeitet wurde, zu keinem Resultat.

Die im Vorigen beschriebene Bildung von Amidjodiden scheint eine allgemeine Reaction aller Nitrile zu sein; nur die beiden letzterwähnten Körper, das Mandelnitril und das Triphenylacetonitril zeigten diese Reaction nicht. Vornehmlich zur Trennung und Reinigung kleiner Mengen Nitril wird es zuweilen von Vortheil sein, die Jodhydrate derselben darzustellen und durch Absaugen auf Thon von den nicht in Reaction getretenen Beimengungen zu trennen. Durch Zersetzen mit Wasser können die Nitrile alsdann in Freiheit gesetzt werden. In einigen Fällen habe ich mich im Laufe dieser Arbeit der eben genannten Methode mit gutem Erfolg bedient. Zum Beispiel gelang es leicht, aus einer stark verdünnten Lösung von Benzonitril in Benzol durch Ausschütteln mit wenig concentrirter Jodwasserstoffsäure das Nitril als Amidjodid vom Benzol zu trennen.

Ueber weitere Derivate von Nitrilen mit Halogenwasserstoffsäuren hoffe ich in späterer Zeit berichten zu können.

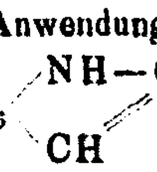
Greifswald, Universitätslaboratorium.

372. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung von Aminbasen auf Glyoxalnatriumbisulfit.

(Eingegangen am 6. August.)

Vor einigen Jahren [1]) zeigte ich, dass bei der Einwirkung von Anilin und von α- oder β-Naphtylamin auf Glyoxalnatriumsulfit wesentlich verschieden constituirte Verbindungen gebildet werden. Im ersteren Falle entsteht das Anilid der Anilidoessigsäure, C_6H_5NH

[1]) Diese Berichte XXI, 111.

. CH_9 . $CONHC_6H_5$; analoge Verbindungen werden aus *o*- und *p*-Toluidin erhalten. Dagegen bildet sich bei Anwendung von Naphtylamin die Sulfosäure des Naphtindols $C_{10}H_6$  , welche sich leicht in das Oxindol und Isatin der Naphtalinreihe überführen lässt.

Diese früher beschriebenen Versuche lassen sich auf mannigfache Weise variiren; man kann sie einmal auf secundäre Basen, dann auf Aminbasen der Fettreihe ausdehnen.

In vorliegenden Zeilen ist ein erster Schritt zu einer solchen Erweiterung geschehen; sie zeigen, dass sich Benzylamin dem Glyoxalnatriumsulfit gegenüber ähnlich wie Anilin verhält, das heisst, es wird ein substituirtes Glycocollamid gebildet. Mono-Aethyl-β-Naphtylamin hingegen reagirt unter Schliessung des Indolringes.

Aethyl-β-Naphtindolsulfosäure.

Zur Herstellung dieser Verbindung resp. ihres Natronsalzes bringt man die gleichen Molekülen entsprechenden Quantitäten von Monoäthyl-β-Naphtylamin und von Glyoxalnatriumsulfit in verdünnt alkoholischer Lösung [1]) zusammen und erwärmt einige Tage lang auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct scheidet sich zum grössten Theil aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht analysenrein erhalten werden.

Man bekommt auf diese Weise farblose oder schwach gelblich gefärbte Nädelchen, welche mässig löslich in heissem Wasser, ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser sind; von Alkohol werden sie nur schwer aufgenommen.

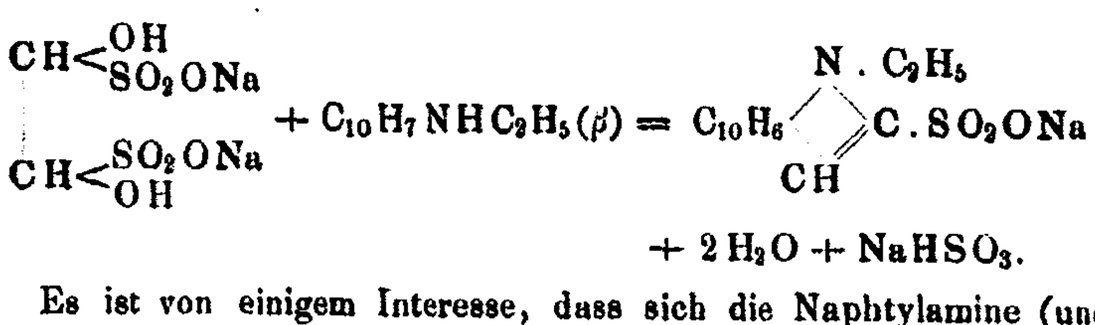
Die Analyse des schwefel- und natriumhaltigen Körpers ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{12}NSO_3Na$
C	57.06	56.2	56.56 pCt.
H	4.5	4.38	4.04 »
N	4.77	—	4.71 »
Na	7.5	—	7.74 »

Das physikalische und chemische Verhalten der Substanz ist völlig analog demjenigen des α- oder β-naphtindolsulfosauren Natrons; so spaltet sie beim Behandeln mit concentrirter warmer Salzsäure schweflige Säure ab und geht in eine schwefelfreie Verbindung, wahrscheinlich das Aethyl-β-Naphtoxindol, $C_{10}H_6$, über.

[1]) Ein Theil der Substanzen kann auch in der Flüssigkeit suspendirt sein.

Dies Verhalten und die Ergebnisse der Analyse lassen es unzweifelhaft erscheinen, dass die Reaction zwischen Aethylnaphtylamin und der Bisulfitverbindung des Glyoxals wie folgt verlaufen ist:



$$CH<\begin{matrix}OH\\SO_2ONa\end{matrix} \\ CH<\begin{matrix}SO_2ONa\\OH\end{matrix} + C_{10}H_7NHC_2H_5(\beta) = C_{10}H_6<\begin{matrix}N\,.\,C_2H_5\\CH\end{matrix}>C\,.\,SO_2ONa + 2H_2O + NaHSO_3.$$

Es ist von einigem Interesse, dass sich die Naphtylamine (und vielleicht auch andere Basen, welche mehrere Ringsysteme enthalten) von allen anderen Aminbasen durch diese Reaction scharf unterscheiden.

Benzylamid der Benzylamidoessigsäure.

Die Einwirkung des Benzylamins auf Glyoxalnatriumsulfit vollzieht sich am leichtesten, wenn man letztere Verbindung in möglichst wenig heissem Wasser löst, dann 3—4 Mol. Gew. der Base hinzufügt und während 15—20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit Salzsäure übersättigt. Hierbei fällt das schwerlösliche Chlorhydrat der neuen Base aus, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten wird. Das zur Analyse verwendete Product krystallisirte in farblosen Blättchen; es war schwerlöslich in kaltem Wasser, mässig löslich in Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O\,.\,HCl$
C	66.08	66.08 pCt.
H	7.2	6.54 »
N	9.3	9.65 »
Cl	12.3	12.22 »

Durch Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung des Chlorhydrates wird die freie Base ölig gefällt.

Ein stricter Beweis für die Constitution der Verbindung steht noch aus, jedoch lässt die analoge Umsetzung des Anilins es als höchst wahrscheinlich erscheinen, dass die Base, $C_{16}H_{18}N_2O$, wie folgt aus Glyoxalnatriumsulfit und Benzylamin entstanden ist:

$$NaO\,.\,SO_2\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,SO_2\,.\,ONa + 2C_6H_5CH_2\,.\,NH_2 = \\ C_6H_5CH_2\,.\,NH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,NH\,.\,CH_2C_6H_5 + 2NaHSO_3 + H_2O$$

Freiburg i/B. Universitätslaboratorium von Prof. Baumann.

373. L. Berend und E. Thomas: Ueber Ketone der Chinolinreihe.

(Eingegangen am 15. August.)

Es sind bis jetzt nur wenige Ketone der Chinolinreihe bekannt geworden und zwar das Methyloxychinolinketon und das Phenyloxychinolinketon von Friedlaender und Gohring [1]), ferner das Bz-1-Benzoylchinaldin von Geigy und Königs [2]) und das Bz-3-Benzoylchinaldin von Hinz [3]).

Wir versuchten nach der Skraup'schen Methode aus *p*-Amidoacetophenon das *p*-Acetylchinolin darzustellen; es gelang unter den vorgeschriebenen Bedingungen nicht, da offenbar die Schwefelsäure bei der Reactionstemperatur sulfonirend und oxydirend wirkt, wie es Krekeler [4]) auch am Acetophenon selbst beobachtet hat.

Aus *p*-Benzoylanilin oder *p*-Amidobenzophenon lässt sich sehr leicht das Benzoylchinolin gewinnen, über dessen Eigenschaften und Abkömmlinge der Eine (B) an anderer Stelle ausführlich berichten wird.

Nach der Doebner'schen Methode erhielten wir nach einigen kleinen Abänderungen der gegebenen Vorschrift eine befriedigende Ausbeute an *p*-Acetylchinaldin. Dasselbe siedet ohne Zersetzung bei 318—320° (uncorr.). Aus Wasser, in dem es in der Kälte sehr schwer löslich ist, krystallisirt es in zarten, seideglänzenden Nadeln, die bei 92° glatt schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}NO$
C	77.87	77.84 pCt.
H	5.62	5.94 »
N	7.56	7.57 »

Das Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base in gelben, prismatischen Nadeln aus, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Das Krystallwasser wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade bestimmt.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$
H_2O	6.46	6.48 pCt.

[1]) Diese Berichte XVI, 1838.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2406.
[3]) Ann. d. Chem. **242**, 323.
[4]) Diese Berichte XIX, 678.

Die Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$
Pt	24.6	24.9 pCt.

Das Pikrat, $C_{12}H_{11}NO \cdot C_6H_3OH(NO_2)_3$, krystallisirte aus heissem Wasser in Form gelber, glänzender prismatischer Nadeln. Schmelzpunkt 208—211° C. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}NO \cdot C_6H_3OH(NO_2)_3$
C	52.02	52.04 pCt.
H	3.85	3.61 »

Mit Phenylhydrazin giebt das *p*-Acetylchinolin ein Hydrazon, das aus verdünntem Alkohol in Form von röthlichgelben prismatischen Nadeln sich ausscheidet. Schmelzpunkt 193° C.

Wir beabsichtigen alle einigermaassen leicht darzustellenden aromatischen Amidoketone in Chinolinderivate überzuführen und das Verhalten der Ketogruppe gegen Phenylhydrazin, Hydrazin, Hydroxylamin, Cyanwasserstoff u. s. w. zu studiren.

Kiel, im August 1892.

---

374. Emil Fischer und Karl Landsteiner: Ueber den Glycolaldehyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Wenn man die einfachen Zuckerarten als Aldehyd- oder Ketonalkohole definirt, so ist als Anfangsglied der Reihe der Aldehyd der Glycolsäure zu betrachten. Ueber die Existenz desselben liegen bisher nur einige recht unsichere Angaben von Abeljanz[1]) vor. Er erhitzte den von Lieben ausführlich studirten Bichloräther mit Wasser auf 115—120° und suchte die Producte der Reaction durch Destillation der entstandenen farblosen, homogenen Lösung zu isoliren. Da er in dem Destillat nach wochenlangem Stehen an der Luft neben Monochloressigsäure auch Glycolsäure fand, so schloss er daraus auf

[1]) Ann. Chem. Pharm. 164, 197.

das Vorhandensein des Glycolaldehyds. Wenn diese Beweisführung schon an und für sich recht bedenklich erscheint, so wird sie vollends hinfällig durch die Beobachtung, dass der Glycolaldehyd mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig ist. Trotzdem haben wir einige Versuche über die Spaltung des Bichloräthers durch Wasser angestellt. Kocht man denselben mit der achtfachen Menge Wasser unter Luftabschluss mehrere Stunden am Rückflusskühler, so entsteht eine klare, farblose Flüssigkeit, welche einen stechenden Geruch, ähnlich dem Chloraldehyd, besitzt. Werden durch Kochen der Lösung die chlorhaltigen, flüchtigen Producte entfernt, so müsste der Glycolaldehyd zum grössten Theil in der rückständigen Flüssigkeit enthalten sein. Wir haben aber keine Spur davon finden können. Wird dagegen Bichloräther im geschlossenen Rohr mit der achtfachen Menge Wasser einige Stunden auf 115—120° erhitzt, so ist die Flüssigkeit schon schwach braun gefärbt und nach Entfernung der flüchtigen, chlorirten Körper reducirt die rückständige Flüssigkeit die Fehling'sche Lösung noch ziemlich stark. Aber auch hier liess sich durch Phenylhydrazin der Glycolaldehyd nicht mit Sicherheit nachweisen. Ferner will Abeljanz den Glycolaldehyd durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf den sogenannten Beta-Hydroxylchloräther erhalten haben. Aber hier benutzte er zur Isolirung des Productes die Extraction der Lösung mit Aether und erhielt dabei einen Syrup, der wiederum bei monatelangem Stehen an der Luft Glycolsäure lieferte. Da nun der Glycolaldehyd aus der wässrigen Lösung durch Aether auch nicht spurenweise aufgenommen wird, so hat Abeljanz offenbar einen ganz anderen Körper unter den Händen gehabt. Ein zweiter, kaum erfolgreicherer Versuch, den Aldehyd zu gewinnen, wurde von Pinner[1]) ausgeführt, welcher das von ihm entdeckte Glycolacetal zum Ausgangspunkt wählte. Die Zerlegung desselben durch Säuren findet aber erst unter Bedingungen statt, wo der Glycolaldehyd gewiss zum grössten Theil zerstört wird. Nach den früheren Erfahrungen über das Verhalten des Acroleïnbromids gegen Basen schien es uns nun aussichtsvoller, den Glycolaldehyd mit Hülfe des Bromaldehyds zu bereiten. Der letztere wird in der That von kaltem Barytwasser sofort unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt und liefert ein Product, welches zwar noch nicht in reinem Zustand isolirt werden konnte, aber nach seinem gesammten Verhalten der Aldehyd der Glycolsäure sein muss. Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung ausserordentlich stark, liefert mit Phenylhydrazin in gelinder Wärme das Osazon des Glyoxals und wird durch Bromwasser in Glycolsäure verwandelt. Der für den Versuch nöthige Bromaldehyd, welcher bis jetzt unbe-

[1]) Diese Berichte V, 150.

kannt geblieben ist, wurde aus dem Monobromacetal durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure gewonnen. Aehnlich der Glycerose wird der Glycolaldehyd durch verdünntes Alkali polymerisirt und liefert nach Art der Aldolcondensation einen Zucker $C_4H_8O_4$, die erste synthetische Tetrose. Dieselbe wurde in Form ihres Osazons isolirt und das letztere ist wahrscheinlich identisch mit dem Phenylerythrosazon[1]) welches aus dem Oxydationsproducte des Erythrits früher erhalten wurde.

Die Reihe der Zuckerarten ist nunmehr vollständig vom ersten Glied bis zu den Nonosen und sämmtliche Körper mit Ausnahme der Pentosen können synthetisch bereitet werden. Sollte es gelingen, die künstliche Tetrose, welche wahrscheinlich ein Aldehyd ist, zu isoliren, so würde man durch Blausäureaddition auch synthetisch zu den Pentosen gelangen.

Bromaldehyd.

Als Ausgangsmaterial diente das Bromacetal, welches von Pinner[2]) durch Eintropfen von Brom in Acetal gewonnen wurde. Da bei seinem Verfahren der frei werdende Bromwasserstoff die Reaction störend beeinflusst, so haben wir denselben während der Operation durch Zusatz von Basen unschädlich zu machen gesucht. Dementsprechend wurden 100 g Acetal mit 42 g gefälltem reinem Calciumcarbonat vermischt und zu dem gut gekühlten Gemenge 136 g Brom tropfenweise zugegeben. Die weitere Behandlung ist die von Pinner angegebene. Die Flüssigkeit wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen und dann fractionirt. Die bei der zweiten Rectification zwischen 164—172° (Faden im Dampf) siedende Fraction wurde für die späteren Versuche verwendet. Die Ausbeute an diesem Producte betrug durchschnittlich 50 pCt. des angewendeten Acetals und war mehr als doppelt so gross, wie beim Verfahren von Pinner. Für die Spaltung des Acetals diente die gleiche Methode, wie sie Natterer[3]) beim Chloracetal benutzt hat. Die Bromverbindung wurde mit der berechneten Menge wasserfreier Oxalsäure im Oelbade erhitzt. Bei ungefähr 135° beginnt die Reaction, wobei die Oxalsäure sich löst und der Bromaldehyd zu destilliren beginnt. Man steigert allmählich die Temperatur des Oelbades auf 150°, bis die Destillation beendet ist. Die Operation dauert bei Mengen von 100 g vier bis fünf Stunden. Das Rohproduct wird fractionirt. Der von 80—105° übergehende Theil enthält den Bromaldehyd neben viel Wasser und geringen Mengen complicirterer Bromverbindungen.

---

[1]) Fischer und Tafel, diese Berichte XX, 1090.
[2]) a. a. O.
[3]) Monatsh. f. Chemie 3, 442.

Die Ausbeute an diesem Producte entspricht etwa 35 pCt. des verwendeten Bromacetals. Auf die völlige Reinigung des Bromaldehyds haben wir angesichts der Schwierigkeiten, welche Natterer beim Chloraldehyd zu überwinden hatte, verzichtet. Der Körper ist eine farblose dickliche Flüssigkeit, von heftigem, stark zu Thränen reizenden Geruch. Er löst sich in Wasser unter Rücklassung einer kleinen Menge eines Oels. Er reducirt die Fehling'sche Lösung sehr stark. Seine wässrige Lösung wird auf Zusatz von Phenylhydrazin alsbald getrübt und scheidet nach kurzer Zeit einen gelben, dicken flockigen Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

Glycolaldehyd. (Aethanolal)[1]).

10 Theile Bromaldehyd (die eben erwähnte von 80—105° siedende Fraction) werden in Wasser gelöst, vom abgeschiedenen Oel filtrirt, dann zu 250 g einer Lösung, welche 13 g reines krystallisirtes Barythydrat theils gelöst theils suspendirt enthält und auf 0° abgekühlt ist, unter starkem Umschütteln allmählich zugegeben und das Gemisch eine halbe Stunde stehen gelassen. Die Flüssigkeit bleibt dabei farblos und der Geruch des Bromaldehyds verschwindet beinahe vollständig. Zur Entfernung des Baryts wird die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und dann mit Bleicarbonat neutralisirt. Dadurch wird die überschüssige Schwefelsäure und der grösste Theil des Bromwasserstoffs entfernt und das Filtrat ist eine verdünnte Lösung des Glycolaldehyds, welche noch etwas Bromblei und die Verunreinigungen des ursprünglichen Bromaldehyds enthält. Eine ungefähre Schätzung der letzteren gestattet folgender Versuch. In dem Bromaldehyd wurde einerseits die Gesammtmenge des Broms und andererseits die Quantität, welche durch Barytwasser als Bromwasserstoff abgespalten wird, bestimmt. Die letztere betrug 70 pCt. der ersteren. Die wässerige Lösung des Glyocaldehyds reducirt die Fehling'sche Lösung schon bei Zimmertemperatur und färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gerade wie eine Zuckerlösung gelb. Durch Aether wird derselben keine Spur des Aldehyds entzogen. Destillirt man dieselbe bei gewöhnlichem Druck, so geht nur eine sehr kleine Menge des Glycolaldehyds über. Die Hauptmenge bleibt im Rückstande, erfährt aber bei fortschreitender Concentration eine theilweise Zersetzung, welche sich durch Gelbfärbung verräth. Will man dies verhindern, so wird die Lösung im Vacuum eingedampft, wobei ebenfalls eine kleine Menge des Aldehyds abdestillirt. Versetzt man die Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin, so entsteht nur eine schwache Trübung,

[1]) Nach den Beschlüssen des Genfer Congresses für die Reform der chemischen Nomenclatur.

während der Bromaldehyd unter denselben Bedingungen einen starken Niederschlag liefert.

Erwärmt man aber das Gemisch im Brutofen auf 40°, so scheidet sich im Lauf von 24 Stunden eine reichliche Menge von bräunlich gefärbten Blättchen ab, welche mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt die Zusammensetzung, den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des Glyoxalphenylosazons[1]) besassen.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_4$	Gefunden
N	23.53	23.31 pCt.

Die Entstehung des Osazons findet also hier unter den gleichen Verhältnissen statt, wie bei der Glycerose oder auch bei den gewöhnlichen Zuckerarten, welche ebenfalls schon bei einer Temperatur von 40°, wenn auch etwas langsamer, in Osazone verwandelt werden.

Durch Bromwasser wird der Glycolaldehyd, ähnlich den gewöhnlichen Zuckerarten zu Glycolsäure oxydirt. 11 g des rohen Bromaldehyds wurden in der zuvor beschriebenen Weise in Glycolaldehyd verwandelt und die Lösung nach dem Ausfällen des Baryts mit 14 g Brom versetzt. Das letztere löste sich ziemlich rasch und aus der Flüssigkeit entwickelte sich eine nicht unbeträchtliche Menge von Kohlensäure. Nachdem die Mischung zwei Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde das überschüssige Brom weggekocht und die Lösung nach dem Erkalten mit Bleicarbonat neutralisirt. Aus dem Filtrat wurde zunächst das Blei durch Schwefelwasserstoff, der Bromwasserstoff durch Silberoxyd und endlich das in Lösung gegangene Silber wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt. Als jetzt die Lösung durch Kochen mit Calciumcarbonat neutralisirt und stark eingedampft war, schied sich der glycolsaure Kalk als farblose Krystallmasse ab. Die Ausbeute betrug 2 g. Das lufttrockne Salz verlor durch Trocknen bei 120° 25.37 pCt. Wasser und besass dann die Zusammensetzung $(C_2H_3O_3)_2Ca$.

	Berechnet	Gefunden
Ca	21.05	20.94 pCt.

Verwandlung des Glycolaldehyds in Tetrose.

Versetzt man die auf 0° abgekühlte verdünnte wässrige Lösung des Glycolaldehyds, aus welcher das Baryt und der grösste Theil des Bromwasserstoffs, wie oben beschrieben, entfernt ist, mit soviel Natronlauge, dass die Lösung 1 pCt. Natriumhydroxyd enthält und lässt bei 0° 15 Stunden stehen, so ist der Glycolaldehyd verschwunden; denn die Flüssigkeit reducirt jetzt Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht mehr oder nur sehr schwach. Für die Erkennung der Tetrose

[1]) Diese Berichte XVII, 575.

diente das Osazon. Um dasselbe zu gewinnen, wird die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert, dann mit Phenylhydrazin (der halben Menge des ursprünglich angewendeten Bromaldehyds) und der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde beginnt trotz der starken Verdünnung die Abscheidung des Osazons in gelben Nadeln, welche meistens in ein dunkles Harz eingebettet sind. Zur Vervollständigung der Reaction muss man 8—10 Stunden erhitzen. Nach dem Erkalten wird die dunkle Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, dann zur Entfernung des Harzes mit wenig Aether verrieben und abermals abgesaugt. Zur völligen Entfernung der dunklen Producte wird das Präparat mit viel Wasser ausgekocht. Dabei geht das Osazon, allerdings recht schwer, in Lösung und scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten in gelben, mikroskopisch feinen Nädelchen ab. Das Product wurde für die Analyse nochmals aus heissem Wasser und dann aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{16}N_4H_{18}O_2$		Gefunden
C	64.43	63.91 pCt.
H	6.04	6.27 »
N	18.79	18.53 »

Die Substanz ist dem früher beschriebenen Phenylerythrosazon ausserordentlich ähnlich. Sie schmilzt gleichzeitig mit demselben beim raschen Erhitzen zwischen 166—168°, krystallisirt aus Benzol in denselben zu Büscheln vereinigten feinen Nadeln und zeigt auch in den Löslichkeitsverhältnissen keine merkbare Verschiedenheit. Wir halten es demnach für sehr wahrscheinlich, dass die beiden Producte identisch sind.

Leider war es bisher nicht möglich, aus dem Osazon den Zucker zu regeneriren, da die Spaltung in Phenylhydrazin und Oson hier nicht glatt von statten geht.

375. Emil Fischer und A. J. Stewart: Ueber aromatische Zuckerarten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Um die Methoden, welche in der Fettgruppe zum Aufbau von kohlenstoffreicheren Zuckern gedient haben, auf die aromatische Gruppe zu übertragen, war zunächst die Synthese einer zur Lactonbildung befähigten phenylirten Oxysäure erforderlich. Diese Eigenschaften durfte man von der noch unbekannten Phenyltrioxybuttersäure erwarten. Der Versuch hat die Voraussetzung bestätigt; denn die Säure verwandelt sich schon beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung in das schön krystallisirende Lacton und das letztere liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam den Aldehyd $C_6H_5.CHOH.CHOH.CHOH.COH$. Entsprechend der Nomenclatur der einfachen Zucker nennen wir den letzteren »Phenyltetrose«.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass dieser erste aromatische Zucker durch Anlagerung von Blausäure in die kohlenstoffreichere Oxysäure verwandelt werden kann. Nur der Mangel an Material hat uns bis jetzt verhindert, den Versuch auszuführen.

Desgleichen darf man erwarten, die Phenyltrioxybuttersäure, welche als eine racemische Verbindung betrachtet werden muss, in die optischen Componenten zerlegen zu können.

Für die Gewinnung der Phenyltrioxybuttersäure sind wir von dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds $C_6H_5CH:CH.CHOH.CN$ ausgegangen. Dasselbe addirt sehr leicht zwei Atome Brom und dieses Product liefert bei der Verseifung unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff das Lacton der Phenylbromdioxybuttersäure. Nach den Erfahrungen von Fittig und seinen Schülern über die Bildung der Lactone aus gebromten Säuren halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass dem vorliegenden Lacton die Structurformel $C_6H_5CH.CHBr.CHOH.CO.O$ zukommt.

Aus dem gebromten Lacton entsteht endlich durch Kochen mit Barytwasser die Phenyltrioxybuttersäure. Bevor dieser Weg gefunden war, versuchten wir die bereits bekannte Phenyloxycrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CHOH.COOH$ auf ähnliche Art in die Trioxysäure zu verwandeln, gelangten aber dabei zu ganz anderen Resultaten.

Die Verbindung wird in Chloroform-Lösung von Brom energisch angegriffen, liefert aber kein Additions- sondern ein Substitutionsproduct, die Phenylbromoxycrotonsäure $C_{10}H_9BrO_3$. Diese verliert bei der Behandlung mit Soda das Brom und verwandelt sich in die Verbindung $C_{10}H_{10}O_4$. Letztere hat zwar die gleiche Zusammensetzung wie das oben erwähnte Lacton der Phenyltrioxybuttersäure,

ist aber nach ihrem ganzen Verhalten eine Ketonalkoholsäure, für welche vorläufig die Wahl zwischen den Formeln $C_6H_5 . CH_2 . CO . CHOH . COOH$ oder $C_6H_5 . CO . CH_2 . CHOH . COOH$ bleibt.

Phenylbromdioxybuttersäure.

Um das Nitril der Säure zu bereiten, löst man 100 g Zimmtaldehydcyanhydrin, welches aus rohem Zimmtöl nach der Vorschrift von Pinner [1]) leicht erhalten wird, in 500 g Chloroform und lässt zu der stark gekühlten Flüssigkeit langsam 100 g Brom zufliessen; dasselbe wird sofort fixirt und gegen Ende der Operation scheidet sich das Phenyldibromoxybutyronitril als Krystallbrei ab. Zur völligen Abscheidung desselben fügt man zu dem Gemisch das doppelte Volum Petroläther und filtrirt die gelbe krystallinische Masse auf der Saugpumpe.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und beträgt demnach das Doppelte vom angewandten Zimmtaldehydcyanhydrin. Aus heissem Chloroform, Ligroïn oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet das gebromte Nitril farblose kleine, meist büschelförmig verwachsene Nadeln, welche sich gegen 130° dunkel färben und beim raschen Erhitzen gegen 140° unter lebhafter Gasentwickelung schmelzen.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 80° getrocknet.

Ber. für $C_{10}H_9Br_2ON$		Gefunden
C	37.61	37.39 pCt.
H	2.82	3.31 »

Die Verseifung des Nitrils kann durch Erwärmen mit Mineralsäuren bewerkstelligt werden, wobei nicht allein das Cyan in Carboxyl übergeht, sondern gleichzeitig unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine Lactongruppe entsteht. Der Vorgang entspricht also der empirischen Gleichung: $C_{10}H_9Br_2ON + 2H_2O = C_{10}H_9O_3Br + NH_3 + HBr$.

Die besten Resultate gab folgendes Verfahren: Das Nitril wird mit der zwanzigfachen Menge zwanzigprocentiger Salzsäure zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierbei verwandelt sich ein erheblicher Theil der Substanz in ein dunkles unlösliches Harz.

Die heiss filtrirte Lösung scheidet dann beim Abkühlen das unreine Lacton der Phenylbromdioxybuttersäure zunächst als Oel aus, welches aber beim 24stündigen Stehen in der Kälte zu einer schwach gelben krystallinischen Masse erstarrt.

Dieselbe wird filtrirt und mit der 10fachen Menge heissem Wasser ausgekocht, wobei ein Oel zurückbleibt. Das Filtrat wird

---

[1]) Diese Berichte XX, 2354.

noch heiss mit wenig Thierkohle behandelt. Aus der Lösung fällt dann beim Abkühlen das gebromte Lacton in farblosen verfilzten Nadeln aus.

Für die Analyse wurde das Präparat nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

	Ber. für $C_{10}H_9BrO_3$	Gefunden
C	46.69	46.78 pCt.
H	3.50	3.60 »
Br	31.12	30.59 »

Das Lacton schmilzt bei 137° (uncorr.) ohne Zersetzung; in der 10fachen Menge siedenden Wassers ist es vollkommen löslich und krystallisirt sofort beim Abkühlen wieder aus. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und heissem Chloroform und ziemlich schwer in Petroläther. Seine wässerige Lösung reagirt neutral.

Die Ausbeute an reinem Lacton beträgt nur 12 pCt. vom angewandten Nitril, das entspricht 15 pCt. der Theorie.

Die übrigen Producte der Reaction, welche der Hauptmenge nach das oben erwähnte dunkle Harz bilden, wurden nicht weiter untersucht.

Phenyltrioxybuttersäure.

Durch Basen wird das vorige gebromte Lacton leicht in die Salze der Phenyltrioxybuttersäure verwandelt. Die Isolirung der letzteren wird am bequemsten bei Anwendung von Baryumhydroxyd.

Man löst gleiche Moleküle vom gebromten Lacton und Barythydrat getrennt in warmem Wasser, vermischt die beiden Lösungen und kocht 10 Minuten lang. Jetzt wird der Baryt in der Wärme genau mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat nach dem Erkalten vorsichtig bis zum völligen Ausfällen des Bromwasserstoffs mit Silberoxyd behandelt, dann rasch filtrirt, das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbad stark eingedampft.

Die in der Flüssigkeit enthaltene Phenyltrioxybuttersäure geht dabei zum Theil in das Lacton über und das letztere scheidet sich beim Abkühlen krystallinisch ab.

Dasselbe wird abfiltrirt und aus heissem Wasser oder Aether umkrystallisirt. Die saure Mutterlauge liefert beim wiederholten Abdampfen immer neue Mengen des Lactons. Die Ausbeute an letzterem betrug bei den beiden ersten Krystallisationen 37 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde ein aus Aether umkrystallirtes und bei 100° getrocknetes Präparat benutzt.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$		Gefunden	
C	61.85	61.62	61.41 pCt.
H	5.16	5.61	5.33 »

Das Lacton schmilzt nicht ganz scharf zwischen 115—117° (uncorr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es reagirt völlig neutral; in Alkohol und heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem Wasser dagegen ziemlich schwer löslich; denn aus der 10procentigen Lösung fällt es bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit zum grössten Theil aus und bildet dann feine farblose Nadeln. In Aether ist es ebenfalls ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in derselben Form.

Die concentrirte warme wässerige Lösung scheidet die Verbindung beim Abkühlung zunächst als Oel ab, welches aber bald krystallinisch erstarrt.

Durch Basen wird das Lacton sehr leicht in die Salze der Phenyltrioxybuttersäure verwandelt. Von diesen ist die Silberverbindung am schönsten; sie fällt sofort als krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Natriumsalzes und kann bei einiger Vorsicht aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Sie bildet dann farblose, glänzende prismatische oder tafelförmige feine Krystalle, welche sich am Licht färben und durch längeres Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Silber zersetzt werden.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_5Ag$		Gefunden
Ag	33.85	34.05 pCt.

Das Natriumsalz ist in Wasser und auch in Alkohol sehr leicht, in Aether dagegen nicht löslich und krystallisirt ziemlich leicht.

Charakteristisch für die Phenyltrioxybuttersäure ist das Phenylhydrazid; es bildet sich sehr leicht, wenn man das Lacton oder auch die freie Säure in wässeriger Lösung mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet sich das Hydrazid schon in der Wärme, zunächst als Oel aus, welches aber beim Abkühlen bald erstarrt.

Dasselbe kann sehr leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt werden.

Es bildet dann farblose kleine Prismen oder Platten, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Ber. für $C_{16}H_{18}O_4N_2$		Gefunden
C	63.57	63.26 pCt.
H	5.96	6.39 »

Der Schmelzpunkt des Hydrazids ist nicht ganz scharf; dasselbe sintert gegen 160° und schmilzt vollständig bis 167°; in der sich bald gelb färbenden Flüssigkeit beobachtet man eine langsame Gasentwicklung.

Es löst sich in Wasser und Alkohol selbst in der Hitze ziemlich schwer und krystallisirt beim Erkalten sehr leicht; in Aether ist es fast unlöslich. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid die bekannte Rosafärbung der Hydrazide.

Phenyltetrose.

Die Reduction des Phenyltrioxybuttersäurelactons geht etwas langsamer von Statten, als bei den aliphatischen Lactonen und erfordert mehr Natriumamalgam. 5 g Lacton werden in 30 g Alkohol und 40 g Wasser warm gelöst und die Flüssigkeit durch Eis gekühlt. Man trägt dann allmählich 100 g 2½ procentiges Amalgam ein, wobei die Lösung fortwährend stark gekühlt und durch häufigen Zusatz von Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten wird. Die Operation dauert etwa ¾ Stunden. Die Lösung wird nun vom Quecksilber getrennt, filtrirt und mit soviel Natronlauge versetzt, dass sie nach ½ Stunde noch alkalisch reagirt. Dies geschieht, um das unveränderte Lacton in Natronsalz zu verwandeln.

Jetzt neutralisirt man in der Kälte genau mit Schwefelsäure und verdampft im Vacuum auf dem Wasserbad bis zur Trockene. Der Rückstand wird mit wenig warmem absolutem Alkohol ausgezogen und das übrig bleibende Natriumsulfat abfiltrirt. Aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Aether der grösste Theil des Phenyltrioxybuttersauren Natriums ab. Um den Rest desselben zu entfernen, wird das Filtrat verdampft und der Syrup mit Aether ausgezogen, worin das Natriumsalz unlöslich ist.

Beim Verdampfen des Aethers bleibt die rohe Phenyltetrose als farbloser Syrup, welcher noch nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie reducirt die Fehling'sche Lösung beim Kochen ziemlich stark. Für die Analyse diente das schön krystallisirende Phenylhydrazon. Dasselbe fällt sofort aus der concentrirten wässrigen Lösung des Zuckers durch essigsaures Phenylhydrazin als gelbes Oel, welches aber bald erstarrt. Die Ausbeute betrug etwa 20 pCt. des angewandten Lactons.

Es wurde filtrirt, mit kaltem Wasser und Aether gewaschen und aus viel heissem Benzol umkrystallisirt.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 90° getrocknet.

Ber. für $C_{16}H_{18}O_3N_2$		Gefunden
C	67.13	66.90 pCt.
H	6.29	6.66 »
N	9.79	9.75 »

Das Hydrazon ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten rasch in feinen glänzenden Blättchen. In Aether und Benzol ist es ebenfalls schwer, dagegen in Alkohol ziemlich leicht löslich. Es schmilzt nicht ganz constant gegen 154°. Die Anfangs hellrothe Flüssigkeit färbt sich bald dunkelbraun und entwickelt dann Gasblasen.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe, welche bald immer dunkler wird.

In concentrirter Salzsäure (1.19 spec. Gew.) löst es sich in der Kälte leicht: nach wenigen Augenblicken krystallisirt aus der Lösung salzsaures Phenylhydrazin, während die Phenyltetrose regenerirt wird.

Phenylbromoxycrotonsäure.

Die Phenyloxycrotonsäure, welche aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds zuerst von Matsmoto[1]) dargestellt und später von Peine[2]), Pinner[3]) und Biedermann[4]) untersucht wurde, löst sich sehr leicht in der zehnfachen Menge Chloroform. Versetzt man diese Lösung mit der berechneten Menge Brom und erwärmt gelinde auf dem Wasserbad, so beginnt alsbald eine lebhafte Reaction, welche durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser gemässigt wird.

Die Flüssigkeit entfärbt sich bald und entwickelt viel Bromwasserstoff. Beim Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein Syrup, welcher beim Vermischen mit wenig Ligroïn zu einem Brei von farblosen Krystallen erstarrt. Das Product wird durch Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther gereinigt.

Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der Theorie. Für die Analyse diente ein bei 70° getrocknetes Präparat.

Ber. für $C_{10}H_9BrO_3$		Gefunden
C	46.69	46.35 pCt.
H	3.50	3.82 »
Br	31.12	31.60 »

[1]) Diese Berichte VIII, 1145.
[2]) Diese Berichte XVII, 2113.
[3]) Diese Berichte XX, 2354.
[4]) Diese Berichte XXIV, 4074.

Die Verbindung schmilzt nicht constant von 95—100°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, viel schwerer in Petroläther und sehr wenig in Wasser. Sie reagirt stark sauer. Durch Alkalicarbonat wird sie schon in der Kälte verwandelt in die Verbindung $C_{10}H_{10}O_4$, welche eine Ketongruppe enthält und dem entsprechend als:

Phenylketooxybuttersäure

bezeichnet werden kann. Die Reaction entspricht der empirischen Gleichung:

$$C_{10}H_9BrO_3 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + HBr.$$

Schüttelt man die gebromte Säure mit der zwanzigfachen Menge Wasser, welchem 10 pCt. krystallisirte Soda zugesetzt waren, bei Zimmertemperatur, so geht sie sofort in Lösung.

Nach 12 Stunden ist die Reaction beendet und die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt; dieselbe wird dann mit Schwefelsäure übersättigt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein Syrup zurück, welcher beim Anrühren mit Petroläther krystallinisch erstarrt. Das Product wird filtrirt und wiederholt aus der concentrirten ätherischen Lösung durch Zusatz von Petroläther ausgefällt, bis die Krystalle kein Brom mehr enthalten; oder man reinigt dasselbe durch Krystallisation aus warmem Wasser.

Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Bromkörpers.

Für die Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$		Gefunden
C	61.85	61.72 pCt.
H	5.16	5.3 »

Die Säure schmilzt bei 118° (uncorr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in Petroläther und heissem Wasser.

Die wässrige Lösung reagirt stark sauer.

Die Säure zeigt das Verhalten der Ketonalkohole; sie reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb.

In wässriger Lösung giebt sie mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte ein schwach gelbes amorphes Product, welches in Wasser unlöslich ist.

Mit Hydroxylamin erzeugt sie ein krystallisirtes Oxim. Um das letztere zu bereiten, löst man die Säure in der zehnfachen Menge kalten Wassers unter Zusatz der gerade hinreichenden Menge Natronlauge, fügt einen kleinen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin hinzu, erwärmt gelinde und versetzt nach dem Abkühlen wiederum

mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Nach vierstündigem Stehen wird die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und wiederholt ausgeäthert. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein Syrup. Derselbe wird in wenig Wasser gelöst und die Flüssigkeit über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, wobei sich das Oxim in harten, schwach gelben Krystallen abscheidet. Dieselben wurden von der anhaftenden Mutterlauge getrennt und wiederum in wenig heissem Wasser gelöst; beim längeren Stehen scheidet sich jetzt das Oxim in wohlausgebildeten harten, farblosen Krystallen ab, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_4N$ besitzen.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_4N$		Gefunden
C	57.41	57.80 pCt.
H	5.26	5.38 »
N	6.70	7.05 »

Die Verbindung schmilzt bei 125° (uncorr.), ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt sauer und reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Kocht man sie mit verdünnter Salzsäure, so entsteht eine Flüssigkeit, welche wiederum stark reducirt, offenbar weil die Verbindung unter Rückbildung von Hydroxylamin gespalten wird.

Durch Kaliumpermanganat wird die Ketonsäure in verdünnter kalter Lösung sofort angegriffen und liefert dabei reichliche Mengen Benzoësäure; die letztere entsteht auch beim Schmelzen mit Aetzkali.

Durch Natriumamalgam wird die Ketonsäure leicht reducirt und liefert eine neue syrupförmige Säure, welche nach der Analyse des Silbersalzes, sowie des Phenylhydrazids die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4$ hat. Dieselbe ist isomer mit der von Biedermann beschriebenen Phenyldioxybuttersäure und wir nennen sie deshalb vorläufig:

Phenyl-isodioxybuttersäure.

Zur Bereitung derselben löst man die Ketonsäure unter Zusatz von wenig Natronlauge in der zehnfachen Menge Wasser, kühlt ab und trägt $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam ein. Beim kräftigen Schütteln wird dasselbe rasch verbraucht und der Wasserstoff anfangs völlig fixirt.

Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt.

Man filtrirt dann, übersättigt mit Schwefelsäure und extrahirt mehrmals mit Aether. Beim Verdunsten bleibt die neue Säure als farbloser Syrup. Dieselbe ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und wurde bisher nicht krystallisirt erhalten.

Neutralisirt man die wässrige Lösung mit Ammoniak und fügt Silbernitrat hinzu, so fällt das Silbersalz als farbloser Niederschlag aus. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und wegen seiner Lichtempfindlichkeit im dunklen Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet

Ber. für $C_{10}H_{11}O_4Ag$		Gefunden
C	39.60	39.56 pCt.
H	3.63	3.80 »
Ag	35.64	35.59 »

Das Phenylhydrazid entsteht, wenn man ein Theil Säure mit einem Theil Phenylhydrazin und fünf Theilen Alkohol 7 Stunden am Rückflusskühler kocht, und scheidet sich aus der erkalteten rothgefärbten Flüssigkeit bei mehrtägigem Stehen in hellgelben Krystallen ab.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es kleine farblose zu Büscheln vielfach verwachsene Nadeln. Die Ausbeute an reinem Product ist ziemlich schlecht; sie betrug durchschnittlich 30 pCt. der angewandten syrupförmigen Säure.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Ber. für $C_{16}H_{18}O_3N_2$		Gefunden
C	67.13	66.91 pCt.
H	6.29	6.79 »
N	9.79	9.71 »

Das Hydrazid schmilzt bei 161—162° (uncorr.) mithin 29° höher, als die isomere von Biedermann beschriebene Verbindung; es löst sich in Wasser und Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte dagegen schwer.

Biedermann giebt seiner Phenyldioxybuttersäure mit Rücksicht auf die leichte Lactonbildung und die Entstehung aus Phenyloxycrotonsäure die Formel $C_6H_5 . CHOH . CH_2 . CHOH . COOH$.

Ob die vorliegende Verbindung damit structur- oder stereo-isomer ist, bleibt vor der Hand unentschieden.

376. Arthur W. Crossley: Ueber das optische Verhalten des Dulcits und seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Während der Dulcit in wässriger Lösung auch bei Zusatz von Borax stets optisch inactiv befunden wurde, beobachtete Bouchardat[1]) bei zwei von ihm entdeckten Derivaten, dem Diacetyldulcit und insbesondere bei dem Tetracetyldulcitan ein deutliches Drehungsvermögen.

Durch diese Angaben wurde van't Hoff[2]) veranlasst, den Dulcit für ein optisch actives System anzusehen, dessen Drehungsvermögen allerdings erst in den Derivaten zum Vorschein kommt.

Vor Kurzem haben nun E. Fischer und J. Hertz[3]) den Beweis geliefert, dass der Dulcit gerade so wie die Schleimsäure ein auch in geometrischer Beziehung symmetrisches Molekül hat und deshalb optisch inactiv ist. Sie sprachen zugleich die Vermuthung aus, dass die abweichenden Resultate von Bouchardat durch eine Verunreinigung des angewandten Dulcits veranlasst worden seien. Dass dem in der That so ist, beweisen die folgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer angestellt habe. Für dieselben wurde der käufliche Dulcit viermal aus der $1^1/_2$fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt und optisch geprüft.

Eine Auflösung von 1 g in 20 ccm kalt gesättigter Boraxlösung zeigte im 2 Decimeter-Rohr keine Drehung unter Bedingungen, wo eine Ablenkung von 0.03° hätte beobachtet werden müssen.

Diacetyldulcit.

Die Verbindung wurde genau nach der Vorschrift von Bouchardat dargestellt und mehrmals aus warmem Wasser umkrystallisirt. Sie schmolz bei 174.5° (uncorr.). Für die optische Probe wurde 1 g in 10 ccm heissem Wasser gelöst und die Flüssigkeit zur Verhütung der Krystallisation bei 70° untersucht. Sie zeigte im 2 Decimeter-Rohr keine wahrnehmbare Drehung.

Bouchardat verwandte eine Lösung von 1.26 g in 10 ccm und fand eine Ablenkung von 12′ nach rechts, woraus er die specifische Drehung $[a]j = +47'$ oder 0.8° berechnet.

Tetracetyldulcitan.

Diese Verbindung hat Bouchardat als amorphe Masse analysirt und optisch geprüft. Er fand das specifische Drehungsvermögen als Mittel von zwei Versuchen

$$[a]j = +6.31°.$$

---

[1]) Annal. chim. phys. [4] 27, 145.

[2]) Dix années dans l'histoire d'une théorie, p. 60.

[3]) Diese Berichte XXV, 1247.

Da dieser Werth bei Weitem der höchste ist, welcher bei den Dulcitderivaten beobachtet wurde, so musste die Wiederholung des Versuches am sichersten zur Entscheidung der Frage führen.

Das Präparat wurde ebenfalls nach der Vorschrift dargestellt, aber nicht durch Bleioxyd und Schwefelwasserstoff, sondern durch Schütteln mit wenig Thierkohle in ätherischer Lösung entfärbt.

Zur optischen Untersuchung kamen zwei Proben des farblosen dicken Syrups. Das eine Mal wurden 2 g in 4 ccm Alkohol und das andere Mal 2.6 g in 5 ccm gelöst.

In einer Schicht von 1 Decimeter zeigten beide Flüssigkeiten keine Drehung. Da unter den Bedingungen des Versuchs eine Ablenkung von 0.03° der Beobachtung nicht hätte entgehen können und da ferner die Lösungen mehr als 30 pCt. der Substanz enthielten, so liegt es auf der Hand, dass auch diese Verbindung als optisch inactiv anzusehen ist. Hierdurch ist die einzige Schwierigkeit, welche der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch thatsächliche Angaben in der Zuckergruppe bisher bereitet wurde, glücklich beseitigt.

---

377. Edward M. Chaplin: Ueber einige Hydrazide der Camphersäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Welche Ansicht man auch über die Constitution der Camphersäure haben mag, ihre grosse Aehnlichkeit mit der Phtalsäure wird Niemand leugnen wollen.

Dass dieselbe auch in dem Verhalten gegen die aromatischen Hydrazine zu Tage tritt, zeigen die folgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung von Herrn. Prof. Emil Fischer vor längerer Zeit begonnen habe.

Ueber den gleichen Gegenstand ist vor Kurzem eine Mittheilung der Herrn Haller[1]) erschienen. Derselbe erhielt durch Erhitzen von Camphersäuremethylester mit Phenylhydrazin ein Hydrazid $C_{16}H_{20}N_2O_2$ und stellt dasselbe dem Phtalylhydrazin an die Seite.

Dieselbe Verbindung habe ich aus dem Camphersäureanhydrid und der Camphersäure selbst erhalten. Sie ist später unter dem Namen Campherylphenylhydrazin beschrieben. Beim Paratolylhy-

[1]) Compt. rend. 64, 1519.

drazin verläuft die Wirkung des Camphersäureanhydrids insofern etwas anders, als man zunächst nur wenig von dem Hydrazid $C_{17}H_{32}N_2O_2$, sondern als Hauptproduct eine Verbindung $C_{17}H_{24}N_2O_3$ erhält. Letztere betrachte ich als das Analogon der Phenylhydrazinphtalsäure und gebe ihr deshalb die Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\,.\,N_2H_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\\COOH\end{matrix}$. Bei höherer Temperatur verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in $C_{17}H_{22}N_2O_2$ über.

Campherylphenylhydrazin.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Camphersäureanhydrid werden mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Das Product ist eine gelbbraune amorphe Masse, welche beim Abkühlen in einer Kältemischung bald erstarrt. Verreibt man jetzt dieselbe mit wenig Alkohol, so wird sie völlig krystallinisch und durch Waschen mit Aether lässt sich der beigemengte gelbe Farbstoff leicht entfernen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man dann farblose diamantglänzende flächenreiche Krystalle von der Formel $C_{16}H_{20}N_2O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	70.25	70.58 pCt.
H	7.62	7.35 »
N	10.57	10.29 »

Die Verbindung schmilzt bei 118° (uncorr.) (Haller fand 119°). Sie ist in heissen Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn erheblich schwerer löslich. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie und löst sich in geringer Menge. Mit Schwefelsäure und Eisenchlorid zeigt sie die bekannte Hydrazidreaction nicht. In kalten Alkalien ist sie ebenfalls unlöslich; beim Kochen wird sie aber ziemlich rasch aufgelöst und verwandelt sich durch Aufnahme von Wasser in eine Säure. Dieselbe fällt beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure als farblose amorphe Masse. Löst man sie in wenig warmem Chloroform, so scheiden sich beim längeren Stehen der Lösung schöne farblose Krystalle ab, welche von der Mutterlauge getrennt an der Luft sehr rasch zu einem Pulver zerfallen. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet hat die Substanz die Zusammensetzung $C_{16}H_{24}N_2O_4$ und entsteht also aus dem Campherylphenylhydrazin durch die Aufnahme von 2 Mol. Wasser

	Gefunden	Berechnet
C	62.38	62.33 pCt.
H	7.82	7.79 »
N	8.63	9.09 »

Die Säure ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und schmilzt bei 91—92°. Ihre alkalische Lösung reducirt in gelinder Wärme die

Fehling'sche Lösung sehr stark. Beim mehrstündigen Kochen mit Alkali wird sie unter Rückbildung von Camphersäure zersetzt und beim längeren Erhitzen auf 108° regenerirt sie das Campherylphenylhydrazin.

Derivate des Campherylphenylhydrazins.

Aehnlich dem Phtalylphenylhydrazin wird die Campherylverbindung durch Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung und durch salpetrige Säure je nach den Bedingungen in ein Mononitro- oder Dinitroderivat übergeführt.

Mononitroverbindung $C_{16}H_{19}N_3O_4$.

Suspendirt man das fein gepulverte Campherylphenylhydrazin in der 10fachen Menge 50procentiger Essigsäure und leitet bei 0° gasförmige salpetrige Säure ein, bis die Lösung grün bleibt, so ist die Nitrirung nach etwa 2 Stunden beendet. Das krystallinische Product wird filtrirt und aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Berechnet
C	60.14	60.56 pCt.
H	6.39	5.99 »
N	13.57	13.25 »

Die Substanz bildet hellgelbe Nadeln, welche bei 157° schmelzen. Dieselbe ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter aber in Aether.

Dinitroverbindung $C_{16}H_{18}N_4O_6$.

Dieselbe entsteht, wenn man in eine Lösung des Campherylphenylhydrazins in heissem Eisessig, überschüssige salpetrige Säure einleitet. Bein Erkalten fällt die Verbindung ebenfalls in gelben Nadeln aus, welche beim raschen Erhitzen gegen 192° unter Zersetzung schmelzen und selbst in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
C	53.02	53.03 pCt.
H	5.86	5.24 »
N	15.31	15.46 »

Acetylverbindung $C_{16}H_{19}N_2O_2(C_2H_3O)$.

Dieselbe entsteht beim mehrstündigen Kochen des Campherylphenylhydrazins mit der $2^1/_2$fachen Menge Essigsäureanhydrid. Wird später die Lösung wiederholt mit Alkohol verdampft, bis das Anhydrid verjagt ist und schliesslich der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, so scheidet sich beim längeren Stehen die Acetylverbindung in ziemlich derben prismatischen Krystallen aus. Die Substanz schmilzt bei 107° und hat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_2O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	68.27	68.79 pCt.
H	7.10	7.00 »
N	8.82	8.92 »

Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie und löst sich in kleiner Menge auf.

Paratolylhydrazincamphersäure $CH_3 . C_6H_4 . N_2H_2 . CO . C_8H_{14} . COOH$. Erwärmt man *p*-Tolylhydrazin und Camphersäureanhydrid in molecularem Verhältniss auf 130°, so findet alsbald eine Reaction statt und die Masse erstarrt nach etwa 15 Minuten krystallinisch. Dieselbe wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet prismatische Tafeln, welche gegen 193° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	67.39	67.1 pCt.
H	8.36	7.89 »
N	9.33	9.21 »

Die Säure löst sich in heissem Wasser und Petroläther sehr schwer, in Aether etwas leichter, in Alkohol und warmem Chloroform sehr leicht, sie zeigt die Hydrazidreaction. Beim Erhitzen auf 200° verliert sie Wasser und verwandelt sich in das Campheryltolylhydrazin. Letzteres entsteht auch als Nebenproduct bei der Darstellung der vorigen Verbindung und findet sich in der alkoholischen Mutterlauge.

Campherylparatolylhydrazin. Dasselbe wird am bequemsten durch dreistündiges Erhitzen von Camphersäure und *p*-Tolylhydrazin in molecularem Verhältniss auf 150° dargestellt und ebenso gereinigt, wie die Phenylverbindung. Es ist dem letzteren sehr ähnlich, krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei 146°.

	Gefunden	Berechnet
C	71.10	71.33 pCt.
H	7.94	7.69 »
N	9.84	9.79 »

378. A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens: Ueber die Bildung von Furfurol aus Glycuronsäure und deren Derivaten sowie aus Eiweissstoffen.

(Eingegangen am 3. August.)

Nachdem in neuerer Zeit die Zuckerarten mit 5 Atomen Kohlenstoff, die Penta-Glycosen oder Pentosen, d. h. Arabinose und Xylose, $C_5H_{10}O_5$, aus recht verschiedenen Stoffen hergestellt sind, ist die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf dieselben gerichtet worden, und es mehren sich die Anzeichen, dass die Pentosen auch noch aus weiteren Stoffen herzustellen sind. So haben Salkowski und Jastrowitz[1]) vor Kurzem darauf aufmerksam gemacht, dass zuweilen im Harn ein Zucker vorkommt, der ein Osazon liefert, welches nahezu denselben Schmelzpunkt, 159°, zeigt wie Arabinosazon und Xylosazon.

Im Hinblick hierauf möge erlaubt sein, über Untersuchungen, welche schon vor längerer Zeit in meinem Laboratorium ausgeführt, aber bis jetzt ausser in Andeutungen in Zeitschriften nur in zwei Dissertationen[2]) niedergelegt sind, zu berichten, indem wir uns vorbehalten, sie zu vervollständigen, sobald uns das seltene Material wieder zu Gebote stehen wird.

Wir sind durch die Freundlichkeit des Hrn. Geh. Rath Külz in Marburg, welcher uns schöne Präparate von Glycuronsäure-Anhydrid, Urochloralsäure und Euxanthinsäure geschickt hat, in den Stand gesetzt worden, die betr. Versuche auszuführen, und sprechen diesem Herrn unseren besten Dank aus.

A. Untersuchung von Glycuronsäure und ihren Derivaten.

Mehrfach haben wir über den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Pentosen durch Destillation mit Salzsäure und Bestimmung des entstandenen Furfurols berichtet[3]), und es ist hierbei kurz darauf hingewiesen, dass auch die Glycuronsäure Furfurol liefert, und dass sie sich in Betreff der Furfurolausbeute ähnlich den Pentosen verhält, und ebenso haben wir kurz mitgetheilt, dass die Glycuronsäure sich auch gegen Phloroglucin genau so verhält wie die Pentosen, denn sie giebt[4]) mit dem Phloroglucin-Reagenz dieselbe Röthung und dieselbe Spectralreaction wie Arabinose und Xylose.

---

[1]) Diese Berichte XXV, Ref. S. 586.

[2]) Inaug.-Dissert. von A. Günther, Göttingen 1891 und von G. de Chalmot, Göttingen 1891.

[3]) Diese Berichte XXIV, 3575.

[4]) Diese Berichte XXIII, 1752, Ann. Chem. Pharm. 254, 533 Anm.

a) Glycuronsäure-Anhydrid.

In 2 Versuchen destillirte Günther je 0.5 g schön krystallisirtes Glycuronsäure-Anhydrid mit Salzsäure.

Es trat sehr starke Röthung auf, als ein Tropfen des Destillates auf Anilinacetatpapier fiel, und beim Titriren wurden folgende Zahlen erhalten.

Phenylhydrazinacetatlösung	Wirkungswerth von 1 ccm	Furfurol	
		g	pCt.
5.4 ccm	0.04278 g	0.23102	46.2
5.8 «	0.03947 »	0.22893	45.8

Die Glycuronsäure liefert also, obgleich sie eine ganz andere Formel besitzt als Arabinose und Xylose, doch annähernd dieselbe Menge Furfurol wie letztere.

b) Euxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_3$.

Diese Säure zerfällt bekanntlich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zu Euxanthon und Glycuronsäure, von welcher letzteren (als Anhydrid berechnet) 1 Theil aus 2.295 Theilen Euxanthinsäure entsteht.

0.35 g Euxanthinsäure lieferten de Chalmot beim Destilliren mit Salzsäure 0.0364 g Furfurol-Hydrazon, woraus sich nach de Chalmot's Berechnung 0.0438 g oder 12.5 pCt. Furfurol ergeben. Da 1 Theil Glycuronsäure aus 2.295 Theilen Euxanthinsäure entsteht, so hat die Glycuronsäure der Euxanthinsäure $12.5 \times 2.295 = 28.7$ pCt. Furfurol geliefert.

c) Urochloralsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$.

Die Urochloralsäure, welche von Külz aus dem Harn von Hunden, welchen Chloral gegeben war, gewonnen worden ist, zerfällt bekanntlich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Urochloralsäure,}}{C_8H_{11}Cl_3O_7} = \underset{\text{Trichloräthyl-alkohol,}}{C_2H_3Cl_3O} + \underset{\text{Glycuronsäure-anhydrid,}}{C_6H_8O_6}$$

wobei aus 1.85 Theilen Urochloralsäure 1 Theil Glycuronsäure-Anhydrid entsteht.

0.25 g Urochloralsäure lieferten de Chalmot 0.0338 g Hydrazon, woraus sich 0.0424 g oder 17 pCt. Furfurol berechnen.

Aus dem Glycuronsäure-Anhydrid der Urochloralsäure sind also 17×1.85 oder 31.4 pCt. Furfurol gewonnen.

Leider besitzen wir von den seltenen Präparaten nichts mehr zur Wiederholung der obigen Versuche, die letzteren zeigen jedoch, dass,

sowie die freie Glycuronsäure, auch ihre Derivate beträchtliche Mengen Furfurol liefern. Ueber die genauen procentischen Ausbeuten geben Versuche mit so kleinen Mengen keinen genügenden Aufschluss.[1])

d) Harn.

Im Anschluss an obige Versuche hat de Chalmot auch normalen Menschenharn auf Furfurolbildung geprüft.

200 ccm normaler Harn wurden im Wasserbade fast zur Trockne gedampft und darauf mit 100 ccm Salzsäure von 1.6 spec. Gewicht destillirt. Anfänglich zeigte das Destillat deutliche Furfurolreaction, bald verschwand diese jedoch, und Hydrazonfällung entstand nicht, folglich war weniger als 0,025 g Furfurol entstanden.

200 ccm dieses Harns enthalten folglich, wenn überhaupt, weniger als 0.04—0,05 g Glycuronsäure (oder auch Pentosen).

Weitere Versuche mit verschiedenen auch pathologischen Harnarten müssen nachfolgen.

B. Untersuchung von Eiweissstoffen.

Die Frage, ob aus Eiweissstoffen künstlich Kohlenhydrat entstehen kann, ist bekanntlich keine abgeschlossene, und von jeher ist von Interesse gewesen, zu versuchen, ob es möglich ist, durch Reactionen oder Umsetzungen obige Umwandlung oder aber die Existenz von Kohlenhydratgruppen in Eiweissstoffen nachzuweisen.

Einen Beitrag zu dieser Frage haben Wehmer und Tollens[2]) vor einigen Jahren dadurch geliefert, dass sie nachwiesen, dass es nicht möglich ist, aus Caseïn oder Fibrin durch Erhitzen mit Salzsäure bemerkbare Mengen Lävulinsäure oder lävulinsaures Silber zu erhalten, denn hiedurch ist bewiesen, dass weder dauernd noch vorübergehend irgend erhebliche Mengen eines eigentlichen Hexa-Kohlenhydrates (Dextrose, Lävulose, Galactose) aus den untersuchten Eiweissstoffen entstehen, denn, wären einigermaassen bemerkbare Mengen dieser Zuckerarten im obigen Eiweissen enthalten, oder mit Salzsäure daraus entstanden, so würden sie, wie es sonst immer geschieht, nachweisbare Quantitäten Lävulinsäure geliefert haben.

Da nun die im Uebrigen den Hexa-Glycosen so ähnlichen Pentosen, wenn man sie mit Salzsäure erhitzt, nicht Lävulinsäure liefern, so war durch jene Versuche die Gegenwart von Pentosen nicht aus-

---

[1]) De Chalmot's Methode ist kürzlich von Dr. Flint und mir etwas modificirt, im übrigen wieder als gut erkannt worden. Mittelst einer modificirten Methode sollen die obigen Versuche wiederholt werden. Tollens.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **243**, 329; diese Berichte XIX, 707.

geschlossen, und dies umsoweniger, da der Stoff, welcher aus ihnen beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht, das Furfurol, als Zersetzungsproduct der Eiweissstoffe aufgeführt wird, und besonders v. Udransky[1]) mit Nachdruck auf diese Furfurolbildung aus Eiweissstoffen mit Säuren hingewiesen hat.

Wir haben die von v. Udranski nur qualitativ mit Hülfe der sehr empfindlichen Farbenreaction ausgeführten Versuche über Furfurolbildung nach unseren Methoden der Destillation mit Salzsäure quantitativ angestellt und sind hierbei zu dem Resultate gekommen, dass zwar Furfurol aus Eiweissstoff entsteht, dass dies jedoch nur sehr geringe nicht zu bestimmende Spuren sind:

Günther hat 2 Mal je 5 g, und 2 Mal je 2 g Caseïn aus Milch mit Salzsäure destillirt.

De Chalmot hat 2 Mal je 5 g im Laboratorium bereitetes, möglichst gereinigtes, von Neuem mit destillirtem Wasser gekochtes und mit Alkohol ausgewaschenes Caseïn mit Salzsäure destillirt; de Chalmot hat ferner 2 Mal je 5 g völlig von Kohlenhydrat befreites Pferdefleischpulver[2]) mit Salzsäure destillirt.

In allen diesen Fällen gaben zwar die ersten destillirenden Tropfen deutliche, wenn auch schwache Röthung mit Anilinacetatpapier, aber dies hörte bald auf. Als die gesammelten Destillate entsäuert und mit Phenylhydrazinacetat versetzt wurden, entstand kein Hydrazon-Niederschlag, und eine Bestimmung war nicht möglich.

Da nun Furfurol aus Eiweissstoffen nur in sehr geringen Mengen entsteht, so scheinen uns Theorien, welchen die Furfurolbildung zu Grunde liegt, verfrüht, und für die Annahme von merklichen Mengen von Pentose-Gruppen in Eiweissstoffen (Caseïn und Fleisch sind in dieser Hinsicht von uns untersucht) liegt ebensowenig Positives vor wie für die Annahme von erheblichen Mengen von Hexa-Kohlenhydraten in Eiweissstoffen (Caseïn und Fibrin).

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 12, 377.

[2]) Auch dies mühsam zu bereitende Präparat ist uns von Hrn. Geh. Rath Külz freundlichst gesandt worden (s. Külz, Beiträge z. Kenntniss des Glycogens. Marburg 1891, S. 15.

379. Heinrich Goldschmidt und Eugen Zanoli: Ueber die Oxime des Furfurols, Thiophenaldehyds und Oenanthols.

(Eingegangen am 3. August.)

Vorliegende Arbeit ist ausgeführt worden, um festzustellen, ob sich nicht von gewissen Aldehyden, welche bei der directen Oximirung Synaldoxime liefern, auch die zugehörigen Antialdoxime gewinnen lassen. Für das Furfurol und das Thiophenaldehyd ist auch wirklich die Existenz isomerer Oxime nachgewiesen worden. Was das Oenanthol, welches als Repräsentant der Aldehyde der Fettreihe zur Untersuchung gelangte, anbetrifft, so ist es wenigstens wahrscheinlich gemacht, dass auch von diesem Körper zwei Aldoxime deriviren. Zu einem unzweifelhaften Resultat sind wir indessen in diesem einen Punkt noch nicht gelangt.

1. Die isomeren Furfuraldoxime.

Schon Odernheimer[1]), welcher zuerst die Einwirkung von Hydroxylamin auf Furfurol studirte, beschreibt zwei verschiedene Furfuraldoxime. Das eine, unscharf zwischen 49 und 56° schmelzende, soll nach seiner Angabe aus Furfurol und Hydroxylamin, das mittels Soda aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzt war, entstehen. Kocht man die alkoholische Lösung dieses Oxims mit salzsaurem Hydroxylamin, so soll es in ein bei 89° schmelzendes Isomeres übergehen. Spätere Beobachter erhielten aber stets nur den letztern Körper, so dass das Vorliegen eines Isomeriefalls bezweifelt wurde. Nach unserer Untersuchung können wir einerseits bestätigen, dass man nach Odernheimer's Vorschrift zur Bereitung des niedrig schmelzenden Furfuraldoxims gewöhnlich nicht dieses, sondern das höher schmelzende erhält. Trotzdem existirt aber das niedrig schmelzende Oxim von Odernheimer. Es lässt sich mit grösster Leichtigkeit gewinnen, wenn man Furfurol in eine stark alkalische Hydroxylaminlösung einträgt und das entstandene Oxim mittels Kohlensäure ausfällt. Der Körper hat die Zusammensetzung eines Furfuraldoxims, ist aber keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge des bei 89° schmelzenden Furfuraldoxims mit einem bei 73—74° schmelzenden Isomeren, wie unsere Versuche mit Sicherheit ergeben haben. Das höher schmelzende, schon bekannte Oxim ist, wie schon aus der Arbeit von Werner[2]) hervorgeht und durch neue Versuche bewiesen wird, das

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2988.

[2]) Diese Berichte XXIII, 2336.

Furfursynaldoxim $C_4H_3O.\overset{\cdot\cdot}{C}H$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}OH$, das bei 73—74° schmelzende hingegen Furfurantialdoxim $C_4H_3O.\overset{\cdot\cdot}{C}H$ / $HO\overset{\cdot\cdot}{N}$. Dies geht, wie weiter unten gezeigt wird, aus seinem chemischen Verhalten hervor.

Darstellung und Eigenschaften des Furfursynaldoxims.

Das Furfursynaldoxim lässt sich durch Erwärmen einer alkoholischen Furfurollösung mit salzsaurem Hydroxylamin darstellen. Indessen ist diese Methode nicht vortheilhaft, da durch die frei werdende Salzsäure ein Theil des Furfurols verändert wird. Besser lässt es sich erhalten, wenn man Furfurol mit salzsaurem Hydroxylamin und der zur Neutralisirung der Salzsäure nöthigen Menge Soda behandelt. Das Oxim lässt sich auch aus Furfurantialdoxim nach der von Beckmann für die Umwandlung von Aldoximen angegebenen Methode bereiten, indem man in die ätherische Lösung des Antialdoxims Salzsäuregas einleitet und das ausfallende salzsaure Salz mit Sodalösung zerlegt. Wir haben das zu unseren Versuchen verwandte Präparat in der Weise bereitet, dass wir das von der Darstellung des Antialdoxims herrührende Gemenge der beiden Aldoxime in der angegebenen Weise successive mit Salzsäuregas und Soda behandelten.

Das Furfursynaldoxim stellt, aus heissem Ligroïn umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln vor. Es schmilzt bei 89° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Auch Wasser löst es, wenn auch nicht sehr leicht. Wir haben die Moleculargrösse des Körpers bestimmt, und zwar nach der Methode der Siedepunktserhöhung mit dem von Beckmann[1]) construirten Apparat. Als Lösungsmittel diente Aether (Constante = 21.1).

Moleculargrösse des Furfursynaldoxims,
Gewicht des Aethers = 29.1 g.

Gewicht der Substanz	Concentration	Siedepunktserhöhung	Moleculargewicht
0.1582	0.544	0.107	107.3
0.2786	0.957	0.196	103.1
0.7810	2.684	0.513	110.4

Berechnetes Moleculargewicht = 111.

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. 4, 543.

Methylirung des Furfursynaldoxims.

Wenn das bei 89° schmelzende Furfuraldoxim ein Synaldoxim ist, muss es als Hauptproduct der Methylirung einen Stickstoffäther $C_4H_3O.CH-N.CH_3$ (mit O-Brücke) liefern. Dies trifft auch zu. Die Methylirung wurde in der Weise ausgeführt, dass das Aldoxim in methylalkoholischer Lösung mit den berechneten Mengen Natriummethylat und Jodmethyl versetzt wurde, wobei eine Erwärmung der Mischung wahrzunehmen war. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen. Nach Zusatz von etwas Natronlauge wurde mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende weisse Krystallmasse wurde aus Aether, worin sie nicht allzu leicht löslich ist, umkrystallisirt. So wurden flache, durchsichtige, glänzende Nadeln erhalten, welche bei 56° schmolzen.

Lässt man die geschmolzene Masse wieder erstarren und bestimmt den Schmelzpunkt ein zweites Mal, so findet man ihn höher, zwischen 70 und 80°. Der Körper ist in Benzol, Alkohol und Chloroform leicht löslich, auch in Wasser löst er sich in nicht unbedeutenden Mengen. Die Analysen ergaben, dass nicht ein gewöhnlicher Methyläther vorlag, sondern die Verbindung eines solchen mit einem Molekül Wasser.

	Gefunden			Ber. für $C_6H_7NO_2 + H_2O$.
C	50.03	—	—	50.35 pCt.
H	6.34	—	—	6.29 »
N	—	10.16	9.78	9.78 »

Die Verbindung lässt sich aus Aether, Benzol oder Chloroform umkrystallisiren, ohne das Molekül Wasser zu verlieren. Auch beim Liegen an der Luft giebt es dasselbe nur sehr langsam ab. Hingegen lässt sich der wasserfreie Methyläther erhalten, wenn man die bei 56° schmelzende Substanz einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure liegen lässt, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7NO_2 + H_2O$.
H_2O	12.09	12.59 pCt.

Der wasserfreie Methyläther krystallisirt aus Chloroform, Benzol oder absolutem Aether in grossen, vierseitigen, durchsichtigen Platten, welche bei 91—92° schmelzen. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_7NO_2$
C	58.01	—	57.60 pCt.
H	5.93	—	5.60 »
N	—	11.18	11.20 »

Der Körper nimmt sehr leicht wieder ein Molekül Wasser auf. Man braucht ihn nur aus wasserhaltigem Aether umzukrystallisiren, um sofort wieder die bei 56° schmelzenden Nadeln zu erhalten.

Der Methyläther des Furfuraldoxims ist ein Stickstoffäther von der Formel $C_4H_3O.CH.N.CH_3$ (O). Das wird schon dadurch sehr wahrscheinlich, dass Werner[1]) bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf das bei 89° schmelzende Furfuraldoxim eine Benzylverbindung erhielt, für welche die Formel $C_4H_3O.CH.N.C_7H_7$ (O) nachgewiesen ist. Einen weiteren Beweis für das Vorliegen eines Stickstoffmethyläthers bietet die Fähigkeit des von uns erhaltenen Körpers, sich in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas zu einem salzsauren Salz zu vereinigen. Endlich spaltet sich der Aether beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Furfurol und eine die Fehling'sche Lösung leicht reducirende Substanz, offenbar β-Methylhydroxylamin, $CH_3.NHOH$.

Was den wasserhaltigen, bei 56° schmelzenden Körper anbelangt, so stellt derselbe möglicherweise eine Verbindung $C_4H_3O.CH<^{OH}_{N(CH_3)OH}$ vor, ähnlich den Verbindungen, welche die Stickstoffäther von Aldoximen mit manchen Metallsalzen einzugehen im Stande sind[2]).

Nach Versuchen, die Herr Dr. Röder angestellt hat, scheint es, wie wenn auch den Stickstoffalkyläthern anderer Aldoxime die Eigenschaft zukäme, sich mit Wasser zu verbinden, nur enthalten diese Hydrate meist das Wasser nur sehr lose gebunden, so dass sie es schon nach kurzem Liegen an der Luft verlieren. Die Aether des Furfuraldoxims bilden in dieser Beziehung eine Ausnahme.

Der Stickstoffmethyläther ist übrigens nicht das einzige Product, das bei der Methylirung des Furfursynaldoxims entsteht. In sehr kleinen Mengen entsteht auch ein Sauerstoffäther, ein Oel, dessen Geruch dem des entsprechenden Benzaldoximmethyläthers im hohen Grade ähnelt.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2336.

[2]) Goldschmidt und Kjellin, diese Berichte XXIV, 2808.

Benzylirung des Furfursynaldoxims.

Ueber die Benzylirung des Furfuraldoxims hat Werner (l. c.) einige Beobachtungen veröffentlicht. Er erhielt einen bei 88° schmelzenden Stickstoff-Benzyläther. Durch Ueberführung in das salzsaure Salz und Zerlegung desselben durch Sodalösung soll daraus eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 65° entstehen, die sich sehr leicht wieder in den höher schmelzenden Körper umlagert. Nach unseren beim Methyläther gewonnenen Erfahrungen schien es indessen wahrscheinlicher, dass die niedriger schmelzende Verbindung kein Isomeres des Benzyläthers war, sondern vielmehr ein Hydrat. Um dies festzustellen, wurden die Werner'schen Versuche wiederholt. Furfursynaldoxim wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Benzylchlorid vereinigt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde die Mischung in Wasser, das mit etwas Natronlauge versetzt war, gegossen, worauf mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein weisse Krystallmasse, die, aus Benzol umkrystallisirt, farblose glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 85° bildete. Hier lag offenbar der von Werner beschriebene Benzyläther vor, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$
N	7.03	6.97 pCt.

Wurde der Körper aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirt, so wurde er in langen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 63° schmolzen, Eigenschaften, welche auf den von Werner beschriebenen isomeren Benzyläther (Schmelzp. 65°) ziemlich stimmen. Dass aber kein Isomeres, sondern ein Hydrat vorlag, ging aus den Analysen, die mit frisch bereiteter, auf Thonplatten scharf abgepresster Substanz ausgeführt wurden, hervor.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{11}NO + H_2O$
H_2O (Vac. üb. H_2SO_4)	8.10	—	8.22 pCt.
N	—	6.59	6.39 »

Die entwässerte Substanz schmolz wieder bei 85°. Durch neuerliches Krystallisiren aus wasserhaltigem Aether sank der Schmelzpunkt wieder auf 63°.

Um ganz sicher festzustellen, dass der von Werner beschriebene, niedriger schmelzende Körper wirklich ein Hydrat des Benzyläthers ist, wurde die Substanz nach der Vorschrift Werner's dargestellt. In die ätherische Lösung des hochschmelzenden Benzyläthers wurde

Salzsäuregas eingeleitet. Das Chlorhydrat wurde mit Sodalösung zersetzt. Hierbei entstand eine bei 63° schmelzende Substanz, die beim Liegen über Schwefelsäure Wasser verlor.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2 + H_2O$
H_2O	8.43	8.22 pCt.

Folglich war auch bei diesem Versuch ein Hydrat des Benzyläthers und nicht ein Isomeres desselben entstanden.

Was die Constitution des Benzyläthers anbelangt, so ist derselbe nach Werner's Versuchen unzweifelhaft als Stickstoffäther, $C_4H_3O.CH.N.CH_2.C_6H_5$ anzusehen. Dem Hydrat kommt vielleicht die Formel $C_4H_3O.CH<\begin{matrix}O\\N(C_7H_7)OH\\OH\end{matrix}$ zu.

Furfursynaldoxim und Phenylcyanat [1]).

Das Verhalten der Synaldoxime einerseits, der Antialdoxime andrerseits gegen Phenylcyanat bietet, wie aus den Arbeiten von H. Goldschmidt [2]) und Beckmann [3]) hervorgeht, ein Mittel, diese beiden Körperklassen zu unterscheiden. Wenn Furfursynaldoxim in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylcyanat vereinigt wird, scheidet sich, wie dies bei allen Synaldoximen der aromatischen Reihe der Fall ist, sofort ein Additionsproduct aus.

Dasselbe ist hellgelb gefärbt und besteht aus mikroskopischen, durchsichtigen, schief abgeschnittenen Prismen. Der Körper beginnt

---

[1]) Da ich mehrere Anfragen von Fachgenossen erhalten habe, wie sich Phenylcyanat am besten darstellen lasse, so gebe ich hier die Verfahren, dessen ich mich zur Bereitung des Phenylcyanats und seiner Homologen bediene. Je 15 g Phenylurethan, welches Präparat seit einiger Zeit von Kahlbaum geliefert wird, werden in kleinen Retorten mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentoxyd gemengt. Die Mischung wird mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erhitzt und das Destillat mehrerer Portionen in einem Fractionirkolben aufgefangen. Einmaliges Destilliren genügt, um ein reines Präparat zu erhalten. Man erhält nach mehrfachen Ausbeutebestimmungen, welche Herr Zanoli vornahm, 52—53 pCt. der theoretischen Menge. Das *o*- und *p*-Tolylcyanat werden in gleicher Weise dargestellt, nur muss man in diesen Fällen natürlich zuerst die Tolylurethane bereiten. Die Ausbeute ist bei den Tolylcyanaten noch besser, als beim Phenylcyanat. So wurden z. B. aus 30 g *o*-Tolylurethan 15 g reines *o*-Tolylcyanat erhalten, entsprechend 67.3 pCt. der theoretischen Ausbeute. H. G.

[2]) Diese Berichte XXII, 3101; XXIII, 2163.

[3]) Diese Berichte XXIII, 3321.

bei ca. 65° zu sintern und ist bei 72° unter lebhaftem Aufschäumen völlig geschmolzen. Dunstet man die gleichfalls gelb gefärbte Lösung, aus der sich der Niederschlag abgeschieden hat, sofort ein, so bleibt dieselbe Verbindung zurück. Die Analyse des Niederschlags ergab, dass Carbanilidofurfursynaldoxim, $C_4H_3O.\overset{\cdot\cdot}{C}H$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}OCONH.C_6H_5$, vorliegt.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$
N	12.24	12.13	12.17 pCt.

Die Verbindung verhält sich gegen Natronlauge ähnlich wie das entsprechende erste Einwirkungsproduct von Benzsynaldoxim und Phenylcyanat. Die gelbe Substanz verschwindet schnell, und man erhält eine Flüssigkeit, in der ein weisser Körper suspendirt ist, und die anfangs Nitrilgeruch zeigt; doch wird sie bald geruchlos. Der weisse Körper erwies sich als Diphenylharnstoff. Durch Ausschütteln der durch Abfiltriren von demselben befreiten Lösung mit Aether wird ihr Anilin entzogen. Wird die Natronlauge durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt, so liefert neuerliches Extrahiren mit Aether Furfursynaldoxim. Säuert man dann mit Schwefelsäure an, so lässt sich der Flüssigkeit Brenzschleimsäure entziehen, die offenbar durch Verseifung des ursprünglich entstandenen Furfuronitrils entstanden ist. Das Carbanilidobenzsynaldoxim giebt bekanntlich bei gleicher Behandlung Diphenylharnstoff, Anilin, Benzsynaldoxim und Benzonitril.

Wie die analogen Derivate der aromatischen Synaldoxime lässt sich das Carbanilidofurfursynaldoxim nicht aufbewahren. Nach kurzer Zeit schon zerfällt es in Diphenylharnstoff und Furfuronitril.

Es ist auffällig, dass dieses erste Einwirkungsproduct von Phenylcyanat auf das Furfursynaldoxim gelb gefärbt ist, während die entsprechende Verbindung des Benzsynaldoxims weiss ist. Indessen hat es sich gezeigt, dass auch das *p*-Anissynaldoxim ein gelbliches Carbanilidosynaldoxim liefert[1]), und auch vom Thiophensynaldoxim wurde, wie weiter unten gezeigt wird, ein gelb gefärbtes Derivat erhalten.

Das hier beschriebene Additionsproduct von Cyanat und Furfursynaldoxim ist nicht das einzige, das beobachtet wurde. Schon wenn man bei der Darstellung des Körpers mit sehr concentrirten Lösungen arbeitet, so dass bei der Reaction merkliche Erwärmung stattfindet, nimmt man wahr, dass der ausfallende Niederschlag heller gefärbt ist

[1]) Diese Berichte XXIII, 2165.

und erst bei 83° schmilzt. Arbeitet man direct mit erwärmten Lösungen, so färben sich diese wohl im ersten Moment gelb, doch verschwindet die Färbung fast augenblicklich wieder, und beim Erkalten krystallisiren völlig farblose, sechsseitige Tafeln aus, welche bei 83° schmelzen. Dieselbe Substanz erhält man, wenn man den oben beschriebenen gelben Körper aus warmem Aether, Weingeist oder Benzol umkrystallisirt. Krystallisirt man die bei 83° schmelzende Verbindung wiederholt um, so erhält man glänzende, dicke Prismen vom Schmelzpunkt 98°. Ein derartiges Präparat wurde analysirt. Es zeigte die Zusammensetzung eines Carbanilidofurfuraldoxims.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$
N	12.37	12.17 pCt.

Dieser Körper ist beständiger, als der gelbe, immerhin erleidet er nach einiger Zeit gleichfalls Zerfall in Diphenylharnstoff und Furfuronitril. Wird er mit Natronlauge übergossen, so löst er sich nach und nach auf. Aus der Lösung wird durch Extraction mit Aether viel Anilin und nur sehr wenig Diphenylharnstoff gewonnen. Sättigt man nachher die Flüssigkeit mit Kohlensäure und extrahirt man dann von Neuem, so erhält man kleine Mengen eines Furfuraldoxims. Aus der schliesslich mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung lassen sich erhebliche Mengen von Brenzschleimsäure ausziehen. Die Verbindung verhält sich demnach genau so, wie das von Beckmann[1]) untersuchte zweite Carbanilidobenzsynaldoxim. Was der bei 83° schmelzende Körper ist, wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Das bei 98° schmelzende Product kann unter Umständen noch eine weitere Umwandlung erleiden. Kocht man es anhaltend mit Alkohol, so tritt zwar häufig nach einiger Zeit Zerfall in Diphenylharnstoff und Nitril ein. Mitunter aber — die Bedingungen liessen sich noch nicht genau feststellen — geht der Körper dabei in eine bei 138° schmelzende Verbindung über. Diese ist nichts anderes, als das Carbanilidofurfurantialdoxim, $\begin{matrix} C_4H_3O.CH \\ C_6H_5NH.COO:\ddot{N} \end{matrix}$, von dem weiter unten noch die Rede sein wird. Diese Verbindung ist übrigens schon einmal beschrieben worden, und zwar von Goldschmidt und Schulthess[2]).

In dieser Umwandlung liegt ein Uebergang des Synaldoxims in das Antialdoxim vor. Durch Salzsäure lässt sich dieselbe im Gegensatz zu den entsprechenden Benzaldehydderivaten nicht momentan be-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3325.

[2]) Diese Berichte XXII, 3103.

werkstelligen. Lässt man aber eine ätherische Lösung des bei 98° schmelzenden Körpers, die mit ein paar Tropfen Acetylchlorid versetzt ist, einige Tage stehen, so geht die Umlagerung vor sich. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Krystallmasse besteht nun aus feinen, weissen, verfilzten Nädelchen und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 138°.

Furfursynaldoxim und *p*-Tolylcyanat.

Versetzt man die Lösung des Aldoxims in Aether mit der berechneten Menge *p*-Tolylcyanat, so scheidet sich augenblicklich ein hellgelber Niederschlag aus. Derselbe besteht aus mikroskopischen, durchsichtigen Täfelchen. Er schmilzt bei 79—80° unter stürmischer Gasentwicklung. Nach dem Umkrystallisiren aus warmem Aether werden farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 96° erhalten. Die Analyse des frisch bereiteten gelben Körpers zeigte, dass Carbo-*p*-toluido-furfursynaldoxim, $\overset{C_4H_3O\,.\,CH}{\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}\,.\,OCONH\,.\,C_6H_4CH_3\,p}$, vorlag.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_3$
N	11.45	11.48 pCt.

Der Körper zersetzt sich sehr bald, indem er in ein Gemenge von *p*-Ditolylharnstoff und Furfuronitril übergeht. Bei der Spaltung mit verdünnter Natronlauge gab er etwas *p*-Ditolylharnstoff, Furfursynaldoxim, Anilin und eine kleine Menge Brenzschleimsäure.

Furfursynaldoxim und *o*-Tolylcyanat.

Werden äquivalente Mengen von Furfursynaldoxim und *o*-Tolylcyanat in ätherischer Lösung vereinigt, so färbt sich die Mischung gelb, scheidet aber zunächst keinen Niederschlag aus. Wenn ein grosser Theil des Aethers im Vacuum weggedunstet ist, scheiden sich kleine, hellgelbe, durchsichtige Prismen aus, welche bei 50° ohne Gasentwicklung schmelzen. Erst wenn die geschmolzene Masse bis gegen 100° erhitzt ist, tritt Zersetzung und Aufschäumen ein. Der Körper ist nach Bildungsweise und Analyse Carbo-*o*-toluido-furfursynaldoxim, $\overset{C_4H_3O\,.\,CH}{\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}\,.\,OCONH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\,o}$.

	Gefunden	Ber. für. $C_{13}H_{12}N_2O_3$
N	11.50	11.48 pCt.

Wird die Verbindung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 65°. Ob sich dieser

Körper und der entsprechende der *p*-Tolylreihe in die noch nicht bekannten Derivate der Antireihe überführen lassen, ist noch nicht festgestellt, doch sollen die darauf bezüglichen Versuche bald in Angriff genommen werden.

Furfurantialdoxim, $C_4H_3O.CH$ / $HO\ddot{N}$.

Schon eingangs ist erwähnt, dass das Furfurantialdoxim in dem von Odernheimer beschriebenen Product vom unscharfen Schmelzpunkt 49—56° enthalten ist. Um den Körper zu erhalten, verfährt man wie folgt: 31.4 g Natronhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst. Unter Kühlung wird dazu eine Lösung von 11 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm Wasser zugetropft. In die Mischung werden 10 g Furfurol in kleinen Portionen eingetragen, wobei Erwärmung zu vermeiden ist. Sobald das Furfurol gelöst ist, wird Kohlensäure bis zur Sättigung des Natrons eingeleitet. Dann wird mehrmals mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Oel erstarrt bald zu einer weissen Krystallmasse. Diese beginnt bei ca. 45° zu schmelzen und ist bei 63—65° vollständig verflüssigt. Nun wird er in viel heissem Ligroïn gelöst. Die sich zuerst ausscheidenden Krystalle werden wieder umkrystallisirt bis der Schmelzpunkt 73—74° erreicht ist, wozu gewöhnlich 4—5maliges Umkrystallisiren nöthig ist. Dann wird durch neuerliches Umkrystallisiren der Schmelzpunkt nicht mehr geändert. Man kann auch so verfahren, dass man das Rohproduct zunächst mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Ligroïn auskocht und dann den Rückstand mehrmals umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 73—74° erreicht ist.

Der neue Körper krystallisirt in langen, weissen, stark lichtbrechenden Nadeln, und ähnelt im Aussehen sehr dem Furfursynaldoxim, von dem er sich aber durch den Schmelzpunkt und gewisse Reactionen unterscheidet. Er ist in Aether, Benzol und Alkohol sehr leicht löslich, in Ligroïn weniger. Auch Wasser nimmt nicht unbedeutende Mengen auf. Die Analyse ergab, dass ein Furfuraldoxim vorlag.

	Gefunden			Ber. für $C_5H_5NO_2$
C	53.57	54.05	—	54.05 pCt.
H	4.49	—	—	4.50 »
N	—	—	12.38	12.61 »

Die Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Siedemethode in Aether bewies, dass der Verbindung die einfache Formel $C_5H_5NO_2$ zukommt.

Moleculargrösse des Furfurantialdoxims.
Gewicht des Aethers = 31.2 g.

Gewicht der Substanz	Concentration	Siedepunktserhöhung	Molecular-gewicht
0.3956	1.249	0.238	110.8
0.6822	2.187	0.420	109.9

Berechnetes Moleculargewicht = 111.

Dass der Körper wirklich ein Furfuraldoxim ist, geht, abgesehen von der Bildungsweise, daraus hervor, dass er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Furfurol und Hydroxylamin gespalten wird; dass er das Furfurantialdoxim ist, ergiebt sich zunächst daraus, dass er ein Carbanilidoproduct liefert, das in seinem Verhalten völlig dem Carbanilidobenzantialdoxim entspricht. Ferner lässt sich das neue Aldoxim gerade so in Furfursynaldoxim umwandeln, wie die Antialdoxime der Benzolreihe in die zugehörigen Synoxime übergehen.

Leitet man nämlich in die ätherische Lösung des bei 73 — 74° schmelzenden Aldoxims Salzsäuregas ein, so fällt ein weisses Chlorhydrat aus, das bei Behandlung mit Sodalösung das bei 89° schmelzende Furfursynaldoxim liefert. Die Ueberführung gelingt aber auch, wenn man die weingeistige Lösung des niedriger schmelzenden Furfuraldoxims mit etwas salzsaurem Hydroxylamin erwärmt. Eine weitere Ueberführung der Anti-Verbindung in die Syn-Verbindung ist weiter unten bei der Einwirkung von *p*- und *o*-Tolylcyanat angegeben. Die umgekehrte Umlagerung, die Verwandlung des Furfursynaldoxims in Furfurantialdoxim, ist bisher nur auf eine einzige Weise gelungen, nämlich mittels der Carbanilidoderivate. Wie schon oben erwähnt, geht Carbanilidofurfursynaldoxim unter gewissen Bedingungen in Carbanilidofurfurantialdoxim über, woraus man durch Einwirkung von Alkalien das Antialdoxim selbst gewinnen kann.

Werden gleiche Mengen des bei 73—74° und des bei 89° schmelzenden Furfuraldoxims vermischt, so beginnt die Mischung bei 49° zu schmelzen, und bei ungefähr 60° ist Alles verflüssigt. Schon dadurch ist die Nichtidentität der beiden Aldoxime dargethan. Noch deutlicher tritt diese aber durch ihr ganz verschiedenes Reagiren mit Phenylcyanat hervor.

Furfurantialdoxim und Phenylcyanat.

Carbanilidofurfurantialdoxim, $\begin{matrix} C_4H_3O\,.\,CH \\ C_6H_5NH\,.\,COON \end{matrix}$

Diejenige Reaction, durch welche das Furfurantialdoxim am besten charakterisirt ist, ist die mit Phenylcyanat. Werden äquivalente

Mengen Cyanat und Furfurantialdoxim in ätherischer Lösung zusammengebracht, so bleibt die Mischung farblos und klar. Wird Aether im Vacuum verdunstet, so bleibt ein dickes Oel zurück, das bald zu einer aus feinen Nädelchen bestehenden festen, weissen Masse erstarrt. Diese wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt. So werden feine, weisse, verfilzte Kryställchen erhalten, welche bei 138° unter Aufschäumen schmelzen. Hier liegt dieselbe Verbindung vor, welche aus Carbanilidofurfursynaldoxim erhältlich ist, und welche schon Goldschmidt und Schulthess (l. c.) beschrieben haben.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$
N	11.94	12.17 pCt.

Wird der Körper mit verdünnter Natronlauge übergossen, so löst er sich nach und nach auf. Der Flüssigkeit wird durch Aether Anilin entzogen. Aus der extrahirten Lösung läst sich durch Einleiten von Kohlensäure und neuerliches Ausschütteln mit Aether das bei 73—74° schmelzende Aldoxim gewinnen. Die Spaltung geht also in gleicher Weise vor sich, wie beim Carbanilidobenzantialdoxim. Die Verbindung ist sehr beständig. Im Gegensatz zu den Derivaten des Furfursynaldoxims liess sie sich monatelang aufbewahren, ohne sich zu verändern. Auch anhaltendes Kochen mit Alkohol bewirkt keine Zersetzung.

Verhalten des niedrig schmelzenden Furfuraldoxims von Odernheimer gegen Phenylcyanat.

Das niedrig schmelzende Furfuraldoxim von Odernheimer ist, da sich daraus durch häufiges Umkrystallisiren das Furfurantialdoxim isoliren lässt, jedenfalls ein Gemenge der isomeren Aldoxime. Dafür spricht auch, dass ein künstlich bereitetes Gemenge der beiden Isomeren bei 49° zu schmelzen beginnt. Einen neuen Beweis dafür bietet das Verhalten dieser Substanz gegen Phenylcyanat. Giebt man zu dem in wenig Aether gelösten Oxim die berechnete Menge Phenylcyanat zu, so scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus, von dem abfiltrirt wird. Der Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften des primären Carbanilidofurfursynaldoxims. Das Filtrat davon wurde eingedunstet. Der Rückstand schmolz zuerst zwischen 120 und 130°, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 138°. Folglich bestand er der Hauptsache nach aus Carbanilidofurfurantialdoxim. Das Odernheimer'sche Furfuraldoxim ist demnach sicher als ein Gemenge der Syn- und der Anti-Verbindung erkannt.

Furfurantialdoxim und *p*-Tolylcyanat.

Nach Analogie der Wirkung des Phenylcyanats war zu erwarten, dass das Antialdoxim auch mit *p*-Tolylcyanat ein Additionsproduct

liefern werde, das von dem des Synaldoxims verschieden sei. Auffallender Weise verhält sich aber *p*-Tolylcyanat anders; es giebt nämlich mit dem Antialdoxim genau dasselbe Einwirkungsproduct, wie mit dem Synaldoxim. Giesst man *p*-Tolylcyanat zu einer die äquivalente Menge enthaltenden ätherischen Lösung von Furfurantialdoxim, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und nach wenigen Augenblicken fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser schmilzt gegen 80° unter Aufschäumen, durch Umkrystallisiren aus warmem Aether geht er in einen in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 96° krystallisirenden Körper über. Bei der Zerlegung mit Natronlauge verhielt sich die Verbindung genau so, wie bei dem Einwirkungsproduct von *p*-Tolylcyanat und Furfursynaldoxim angegeben ist. Eine Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_3$
N	11.53	11.48 pCt.

Es konnte kein Zweifel darüber herrschen, dass hier Carbo-*p*-toluidofurfursynaldoxim vorlag. Die Vermuthung, dass vielleicht das angewandte Furfurantialdoxim sich in das Isomere umgelagert hätte, erwies sich als unrichtig, denn dasselbe Präparat gab beim Behandeln mit Phenylcyanat sofort das bei 138° schmelzende Product, war also wirklich reines Antialdoxim. Der Versuch wurde mit Präparaten verschiedener Darstellung wiederholt, gab aber immer dasselbe Resultat. Ebenso wurde auch aus dem niedrig schmelzenden Furfuraldoxim von Odernheimer, also einem Gemenge der beiden Isomeren, als einziges Einwirkungsproduct von *p*-Tolylcyanat des Carbo-*p*-toluidofurfursynaldoxim erhalten. Man ist daher zu der Annahme gezwungen, dass das Carbo-*p*-toluidofurfurantialdoxim nicht existenzfähig ist, sondern im Momente der Entstehung in das Derivat des Synaldoxims umgewandelt wird. Dies ist um so auffälliger, als von den Einwirkungsproducten des Phenylcyanats gerade das der Anti-Reihe das weitaus beständigere ist.

Furfurantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Um festzustellen, ob lediglich die Vergrösserung des Moleculargewichtes diese Umkehrung der Stabilitätsverhältnisse bedingt oder aber, ob die *p*-Stellung der Methylgruppe im Tolylrest das Ausschlaggebende ist, wurde das Verhalten des Furfurantialdoxims gegen *o*-Tolylcyanat studirt. Hierbei trat die gleiche Erscheinung auf. Beim Vermischen der Lösungen wurde Gelbfärbung ohne Ausscheidung eines Niederschlags beobachtet, genau so, wie bei der Reaction des Furfursynaldoxims, beim Verdunsten des Aethers schieden sich gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 50° auf, die auch sonst völlig das Verhalten des

Carbo-*o* toluidofurfursynaldoxims zeigten. Demnach scheint die Stellung der Methylgruppe keinen Einfluss auszuüben und lediglich die Vergrösserung des Moleculargewichtes die Umlagerung zu veranlassen.

Dieselben Verhältnisse wurden auch, wie unten mitgetheilt wird, bei den Thiophenaldoximen beobachtet. Um zu constatiren, ob allgemein die Antialdoxime mit Tolylcyanaten Derivate der Synaldoxime liefern, wurde das

Verhalten der isomeren Benzaldoxime gegen *p*-Tolylcyanat

untersucht. Das flüssige Benzantialdoxim wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge *p*-Tolylcyanat vereinigt und die klar gebliebene Mischung nach einigem Stehen im Vacuum vom Aether befreit. Die zurückbleibende Verbindung stellte, aus Benzol umkrystallisirt farblose Nadeln vom glatten Schmelzpunkt 121° vor. Schneller lässt sie sich erhalten, wenn man Aldoxim und Tolylcyanat in Benzollösung kurze Zeit erwärmt. Der Körper war nach Analyse und Eigenschaften Carbo-*p*-toluidobenzantialdoxim,

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$p\text{-}CH_3C_6H_4NH . COO\overset{\cdot\cdot}{N}.$$

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N	11.0	11.02 pCt.

Das feste Benzsynaldoxim gab beim Versetzen der ätherischen Lösung mit *p*-Tolylcyanat sofort einen weissen Niederschlag, der aus kleinen, bei 74—76° unter Aufschäumen schmelzenden Krystallen bestand. Diese Verbindung war Carbo-*p*-toluidobenzsynaldoxim,

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}OCONH . C_6H_4 . CH_3\text{-}p.$$

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N	11.07	11.02 pCt.

Nach Art der Synaldoximderivate ist der Körper leicht zersetzlich. Durch Umkrystallisiren aus Aether geht er in eine bei 88 bis 89° schmelzende Verbindung über.

Nach diesen Versuchen giebt jedes der beiden Benzaldoxime mit *p*-Tolylcyanat ein besonderes Additionsproduct. Die Antialdoxime der Benzolreihe verhalten sich also in dieser Hinsicht anders, als die der Furfuran- und Thiophenreihe.

Acetylirung des Furfurantialdoxims.

Durch Auflösen von Furfurantialdoxim in Essigsäureanhydrid wird ein öliges Acetylderivat erhalten. Dieses sollte nach Analogie

der acetylirten Antialdoxime der aromatischen Reihe, welche in dieser Hinsicht von Hantzsch [1]) untersucht sind, bei Einwirkung einer Sodalösung nicht in Furfuronitril übergehen. Indessen tritt diese Reaction doch ein. Erwärmt man nämlich den Acetylkörper mit Sodalösung, so ist intensiver Nitrilgeruch wahrnehmbar. Diese Erscheinung erklärt sich aber dadurch, dass das Acetylderivat selbst kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge von Acetylfurfurantialdoxim und Acetylfurfursynaldoxim ist. Behandelt man nämlich das Product der Acetylirung mit verdünnter Natronlauge und isolirt man dann das in der Lauge gelöste Aldoxim, so schmilzt dasselbe nicht mehr bei 73° bis 74°, sondern zwischen 49 und 60° also gerade, wie ein Gemenge der beiden isomeren Aldoxime. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bewirkt also eine partielle Umlagerung des Antialdoxims.

Methylirung des Furfurantialdoxims.

Die Antialdoxime der Benzolreihe geben, wie bekannt, bei der Alkylirung fast ausschliesslich Sauerstoffäther. Das Furfurantialdoxim verhält sich indessen etwas anders. Zwar liefert es beim Methyliren mehr an Sauerstoffäther, als das Synaldoxim, hingegen bildet sich auch viel Stickstoffmethyläther mehr, als dies bei aromatischen Antialdoximen der Fall ist. Die Methylirung wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf die holzgeistige Lösung des Oxims vorgenommen, wobei starke Erwärmung der Mischung zu beobachten war. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde der Sauerstoffäther isolirt. Dieser konnte nicht rein erhalten werden. Das von uns dargestellte ölige Product besass den angenehmen Geruch des Benzaldoximmethyläthers, zeigte aber keinen constanten Siedepunkt, sondern ging von 150—168° über. Es erwies sich als furfurolhaltig. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation konnte durch Ausziehen mit Chloroform das oben beschriebene Hydrat das *N*-Methylfurfursynaldoxims vom Schmelzpunkt 56° gewonnen werden, das durch die charakteristische Krystallform und die Analyse identificirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7NO_2 + H_2O$
N	9.65	9.78 pCt.

Beim Liegen über Schwefelsäure verlor der Körper Wasser und ging in den bei 90° schmelzenden wasserfreien Aether über. Antialdoxim und Synaldoxim liefern demnach ein und denselben Stickstoffäther. Dies stimmt auch mit Versuchen, welche Hr. Dr. Röder über die Stickstoffäther von Synaldoximen der Benzolreihe anstellte. Bei

[1]) Diese Berichte XXIV, 13.

den Stickstoffäthern scheint keine Stereoisomerie aufzutreten. Das einzige, bisher bekannte Beispiel einer derartigen Stereoisomerie, die beiden *N*-Benzyläther des Furfuraldoxims, ist durch die oben mitgetheilten Versuche über Benzylirung von Furfursynaldoxim hinfällig geworden.

2. Die isomeren Thiophenaldoxime.

Bisher war nur ein einziges Thiophenaldoxim bekannt, welches aus Thiophenaldehyd und freiem Hydroxylamin bereitet wurde [1]). Es wird als ein in weissen, langen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 128° beschrieben. Nach unseren Versuchen schmilzt ein durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigtes Product etwas höher, nämlich bei 133°. Dieses Thiophenaldoxim ist von Hantzsch [2]) als Thiophensynaldoxim, $C_4H_3S.\overset{\cdot\cdot}{C}H$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}OH$ erkannt worden. Als solches verhält es sich auch nach den Reactionen, denen wir diesen Körper unterworfen haben.

Wir bereiteten uns das Oxim aus Thiophenaldehyd, das wir aus Acetothiënon durch Ueberführung in Thiënylglyoxylsäure und Destillation derselben darstellten. Im Ganzen standen uns 5 g Thiophenaldehyd zu unseren Versuchen zur Verfügung.

Methylirung des Thiophensynaldoxims.

Aequivalente Mengen Oxim, Natriummethylat und Jodmethyl wurden in methylalkoholischer Lösung vereinigt, wobei starke Erwärmung der Mischung eintrat. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit etwas Natronlauge versetzt und mit wenig Aether ausgeschüttelt.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers eine kleine Menge eines Oels von angenehmem Geruch, das der Hauptmasse nach das *O*-Methylthiophensynaldoxim, $C_4H_3S.\overset{\cdot\cdot}{C}H$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}OCH_3$ gewesen sein dürfte. Nun wurde die alkalische Flüssigkeit mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieben compacte, durchsichtige, farblose Tafeln, die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurden. Aus heissem Benzol krystallisirte die neue Substanz in dünnen, durchsichtigen Tafeln, welche bei 120° schmelzen. Der Körper ist in Aether ziemlich schwer, in Chloroform, Benzol und Alkohol leichter löslich. Auch in Wasser löst er sich ziemlich leicht auf. Er ist der *N*-Methyläther des Thio-

---

[1]) V. Meyer, die Thiophengruppe, S. 153.

[2]) Diese Berichte XXIV, 47.

phensynaldoxims, $C_4H_3 . S . CH — N—CH_3$, wie aus Analysen und
$\quad\quad\quad

punkt und Aussehen abermals. Man erhält ganz feine, weisse, büschelförmig angeordnete Nädelchen, die bei 144° unter Zersetzung schmelzen.

Letzterer Körper ist, wie unten gezeigt werden wird, Carbanilidothiophenantialdoxim, $\frac{C_4H_3S.CH}{C_6H_5NH.COON}$. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich, wie bei dem Carbanilidofurfursynaldoxim.

Thiophenantialdoxim, $\frac{C_4H_3S.CH}{HON}$.

Nach den bei der Gewinnung des Furfurantialdoxims gemachten Erfahrungen war es wahrscheinlich, dass man zum Thiophenantialdoxim oder wenigstens zu einem Gemenge desselben mit dem Synaldoxim gelangen würde, wenn man Hydroxylamin bei Gegenwart von viel freiem Alkali auf Thiophenaldehyd einwirken liesse. Als bei einem Vorversuch das Aldehyd in dieser Weise mit Hydroxylamin behandelt wurde, zeigte es sich, dass beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Flüssigkeit Anfangs ein Oel ausfiel, das aber, je länger mit dem Einleiten der Kohlensäure fortgefahren wurde, immer dickflüssiger wurde. Als wir das Oel mit Aether extrahirten, blieb nach dem Verdunsten des Aethers eine mit einem Oel durchsetzte Krystallmasse zurück, die bei längerem Stehen im geschlossenen Gefässe schliesslich ganz erstarrte. Dann war nur Thiophensynaldoxim vorhanden. Es war sehr wahrscheinlich, dass das ölige Reactionsproduct Thiophenantialdoxim war. Bei der grossen Aehnlichkeit, welche Thiophen- und Benzolderivate zeigen, war es ja wahrscheinlich, dass das Thiophenantialdoxim dem Benzantialdoxim ähneln müsse. Da das Antialdoxim durch die überschüssige Kohlensäure in das Isomere umgelagert zu werden schien, wurde das Verfahren dahin geändert, dass das Oxim aus der alkalischen Lösung durch Natriumbicarbonat abgeschieden wurde. Wir verfuhren, wie folgt: Eine wässrige Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin wurde unter Kühlung mit einer Lösung von 4 g Aetznatron vermischt. In die Mischung wurden unter Kühlen und Schütteln 1.9 g Thiophenaldehyd eingetragen. Sobald vollständige Lösung eingetreten war, wurden 9 g Natriumbicarbonat, das mit Wasser zu einem Brei angerührt war, zugesetzt. Nun wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug über calcinirter Potasche getrocknet und schliesslich der Aether unter sehr gelinder Erwärmung abdestillirt. Im Destillirgefäss blieb ein gelblich gefärbtes Oel zurück, das beim Erkalten nur wenige Krystalle von Thiophensynaldoxim ausschied. Als Hauptproduct war also das flüssige Thiophenantialdoxim entstanden, wie sich auch durch die Behandlung des Reactionsproductes mit Phenylcyanat

herausstellte. Nahezu ganz rein kann man das Antialdoxim als fast farbloses Oel erhalten, wenn man es aus Carbanilidothiophenantialdoxim durch Zerlegung mit verdünnter Natronlauge bereitet.

Das Antialdoxim geht schon beim Aufbewahren nach und nach in das Synaldoxim über. Die Ueberführung geht glatt vor sich, wenn man in seine Lösung in Aether Salzsäuregas einleitet und das ausfallende salzsaure Salz mit Sodalösung zerlegt. Ein weiterer Modus der Ueberführung in die Syn-Modification ergiebt sich aus dem später zu beschreibenden Verhalten des Thiophenantialdoxims gegen *o*-Tolylcyanat. Die umgekehrte Umlagerung, die des Synaldoxims in Antialdoxim, geht hier, wie in der Furfuranreihe, nur mittels der Carbanilidoverbindungen vor sich, wie bereits oben erwähnt ist.

Carbanilidothiophenantialdoxim, $\begin{matrix} C_4H_3S.CH \\ C_6H_5NH.COON \end{matrix}$

Wenn man das aus Thiophenaldehyd und einer stark alkalischen Hydroxylaminlösung dargestellte Oel in wenig Aether löst und die berechnete Menge Phenylcyanat zusetzt, so erfolgt sogleich die Ausscheidung einer kleinen Menge eines gelben Niederschlags, der abfiltrirt wird. Der Niederschlag erwies sich durch den Schmelzpunkt 69 bis 70°, das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse als das oben beschriebene Carbanilidothiophensynaldoxim. Das Filtrat wurde im Vacuum verdunstet. Es hinterblieb ein dickliches Oel, das plötzlich zu einer weissen festen Masse erstarrte.

Diese schmolz im rohen Zustand gegen 130°, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist stieg der Schmelzpunkt auf 144°, worauf er sich nicht mehr änderte. Der Körper bildet büschelförmig angeordnete weisse, feine Nädelchen, schmilzt unter Aufschäumen, löst sich leicht in heissem Alkohol und Benzol und kann, ohne sich zu verändern, aufbewahrt werden.

In Aussehen und sonstigen Eigenschaften ähnelt er sehr dem Carbanilidobenzantialdoxim. Nach Analysen, Moleculargewichtsbestimmung und Reactionen liegt Carbanilidothiophenantialdoxim, $\begin{matrix} C_4H_3S.CH \\ C_6H_5NH.COON \end{matrix}$ vor.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$
N	11.33	—	11.38 pCt.
S	—	13.51	13.01 »

Zur Bestimmung des Moleculargewichts wurde die Gefrierpunktsmethode verwendet. Als Lösungsmittel diente Benzol (Const. = 53).

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$
Moleculargewicht	253.6	246

Wird die Verbindung mit verdünnter Natronlauge übergossen, so geht sie langsam in Lösung. Neben sehr geringen Mengen von Diphenylharnstoff entsteht Anilin und Thiophenantialdoxim. Zieht man die alkalische Flüssigkeit solange mit Aether aus, als die Auszüge noch die Anilinreaction mit Chlorkalk zeigen, und übersätttigt man dann das Alkali mit Natriumbicarbonat, so geht bei neuerlicher Ausschüttelung mit Aether das Antialdoxim in Lösung. Der mit calcinirter Potasche getrocknete ätherische Extract hinterlässt nach dem Abdestilliren das Antialdoxim als fast farbloses Oel. Dass in diesem das Thiophenantialdoxim wirklich vorliegt, geht daraus hervor, dass es durch Einwirkung von Phenylcyanat sofort in die bei 144° schmelzende farblose Verbindung verwandelt wird. Noch sei bemerkt, dass bei einem Versuche der Spaltung das Carbanilidoderivates, bei welchem das Anilin nicht vollständig entfernt worden war, an Stelle des Oels ein in farblosen, langen Tafeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 45—46° resultirte. Dieser erwies sich als eine Verbindung des Thiophenantialdoxims mit Anilin. Wurde er mit Wasser geschüttelt, so zeigte dasselbe eine intensive Violetfärbung mit Chlorkalk. Versetzte man die ätherische Lösung der Substanz mit Phenylcyanat, so entstand sofort ein weisser, aus Diphenylharnstoff bestehender Niederschlag, während im Aether Carbanilidothiophenantialdoxim gelöst war. In welchem Verhältniss das Anilin mit dem Aldoxim zusammengetreten war, konnte aus Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

Das Carbanilidothiophenantialdoxim lässt sich ausser durch directe Vereinigung von Antialdoxim und Phenylcyanat auch noch, wie schon erwähnt, durch Umlagerung des Carbanilidothiophensynaldoxims erhalten.

Thiophenantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Es schien uns von Interesse, festzustellen, ob das Thiophenantialdoxim mit den Homologen des Phenylcyanats in ähnlicher Weise reagire, wie das Furfurantialdoxim, ob also dabei auch ein Derivat der Syn-Reihe entstehe. Zu dem Zweck wurde das oben beschriebene ölige Product, das ein Gemenge von Antialdoxim mit etwas Synaldoxim ist, in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge *o*-Tolylcyanat vereinigt. Die Lösung färbte sich gelb, ohne zunächst einen Niederschlag auszuscheiden. Als der Aether im Vacuum zum Theil verdunstet war, krystallisirten gelbe Nädelchen, welche bei 66° unter Aufschäumen schmolzen. Aus der Mutterlauge wurde derselbe Körper

gewonnen, so dass dieser als einziges Reactionsproduct anzusehen ist. Er ist Carbo-*o*-toluidothiophensynaldoxim,

$$C_4H_3S.\underset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N}OCONH.C_6H_4.CH_3o,$$

was aus der Analyse und seinem ganzen Verhalten hervorgeht.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2SO_2$
N	10.46	10.77 pCt.

Wird die Verbindung mit verdünnter Natronlauge übergossen, so verändert sie sich rasch. Als Zersetzungsproducte konnte *o*-Ditolylharnstoff, *o*-Toluidin, Thiophensynaldoxim und α-Thiophensäure (letztere von der Verseifung des primär entstandenen Nitrils herrührend) nachgewiesen werden. Dadurch ist die neue Verbindung als Derivat des Thiophensynaldoxims charakterisirt. Dies geht auch daraus hervor, dass derselbe Körper erhalten wird, wenn man Thiophensynaldoxim mit *o*-Tolylcyanat behandelt. Demnach liefert auch Thiophenantialdoxim, gerade so wie Furfurantialdoxim, mit *o*-Tolylcyanat ein Derivat der Syn-Reihe. *p*-Tolylcyanat wird sich wohl ebenso verhalten, doch ist dies noch nicht untersucht. Auch ist noch ebenso, wie bei den entsprechenden Furfuranverbindungen, festzustellen, ob diese Abkömmlinge der Synaldoxime nicht durch geeignete Mittel in Antialdoximderivate überführbar sind.

3. Versuche mit Oenanthaldoxim.

Die Versuche mit Oenanthaldoxim haben wir hauptsächlich zu dem Zweck unternommen, um den Verlauf der Alkylirung bei einem Aldoxim der Fettreihe kennen zu lernen. Bis jetzt wusste man nur, dass in der aromatischen Reihe die Antialdoxime hauptsächlich Sauerstoffäther, die Synaldoxime hauptsächlich Stickstoffäther liefern. Da nun die gewöhnlichen fetten Aldoxime, wie kürzlich erst von Dollfuss[1]) nachgewiesen wurde, Synaldoxime sind, so war zu erwarten, dass bei der Alkylirung als Hauptproducte Stickstoffäther entstehen würden. Dies hat sich auch bestätigt. Das zu unseren Versuchen verwendete Oenanthaldoxim haben wir so bereitet, dass wir in die wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1½ Mol.), das durch Soda neutralisirt war, das Oenanthol (1 Mol.) in kleinen Partien unter Umschütteln und Abkühlen eintrugen. Das Oel erstarrte fast augenblicklich zu einer weissen Krystallmasse, die nur abgesaugt und mit Wasser gewaschen zu werden brauchte.

[1]) Diese Berichte XXV, 1913.

Methylirung des Oenanthaldoxims.

Oenanthaldoxim-N-methyläther, $C_6H_{13}.CH.N.CH_3$ (O)

Oenanthaldoxim reagirt mit Natriummethylat und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung schon in der Kälte. Die Mischung scheidet beim Verdünnen mit Wasser und etwas Natronlauge ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, worauf der Aether verdunstet wird. Das zurückbleibende gelbliche Oel wurde nach mehrtägigem Stehen im Vacuum analysirt, wobei es sich als Methyläther des Oenanthaldoxims zu erkennen gab.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}NO$
N	9.52	9.79 pCt.

Das Oel ist in Wasser wenig löslich, leichter löslich in Aether, Benzol und Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Oenanthol und β-Methylhydroxylamin, wodurch es als Stickstoffäther charakterisirt ist.

Ein weiterer Beweis für die Formel $C_6H_{13}.CH.N.CH_3$ (O) liegt darin, dass beim Erhitzen des Körpers mit Jodwasserstoffsäure unter Druck Methylamin entsteht, welches durch die Carbylaminreaction, die Krystallform des Platindoppelsalzes und eine mit letzterer ausgeführte Platinbestimmung nachgewiesen wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_{12}N_2PtCl_6$
Pt	41.23	41.24 pCt.

Benzylirung des Oenanthaldoxims.

Oenanthaldoxim-N-Benzyläther, $C_6H_{13}.CH.N.CH_2.C_6H_5$ (O)

Benzylchlorid wirkt auf eine alkoholische Lösung von Oenanthaldoxim und Natriumäthylat schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft ein, der Benzyläther scheidet sich als eine weisse Masse aus. Verdünnt man mit Wasser und etwas Natronlauge, so wird der Benzyläther zunächst als Oel gefällt, das aber beim Schütteln zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt. So werden farblose, perlmutterglänzende Blättchen erhalten, welche bei 83° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich sind.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{21}NO$
C	76.22	—	76.71 pCt.
H	10.09	—	9.59 »
N	—	6.42	6.39 »

Wird in die ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet sich zunächst ein halbfester, weisser Niederschlag aus. Bei längerem Einleiten von Salzsäure verschwindet er wieder. Sowohl aus dem Niederschlag, wie auch aus der später entstandenen klaren Lösung wird durch Soda der ursprüngliche Benzyläther regenerirt. Wird der Aether mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt er in Oenanthol und β-Benzylhydroxylamin, das durch seine Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, erkannt wurde. Erhitzt man das Benzyloenanthaldoxim einige Stunden mit Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 100°, so entsteht Benzylamin, das durch das charakteristische Aussehen und die Analyse des Platindoppelsalzes agnoscirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2PtCl_6$
Pt	31.34	31.18 pCt.

Alle diese Reactionen beweisen, dass auch das Product der Benzylirung ein Stickstoffäther, $C_6H_{13} . CH . N . CH_2 . C_6H_5$ ist. [1])

O

Der Benzyläther scheint sich mit Wasser verbinden zu können, doch geben die Wasserbestimmungen von frisch bereiteten und aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirten Präparaten keine übereinstimmenden Werthe. Auch die Schmelzpunkte differirten. Manche frisch ausgefällten Präparate beginnen schon bei 64° zu schmelzen, andere erst bei 74°.

Oenanthaldoxim und Phenylcyanat.

Wird eine Lösung des Oxims in Aether mit der berechneten Menge Phenylcyanat versetzt, so tritt Erwärmung ein. Wird dann

---

[1]) Es ist ein eigenthümlicher Zufall, dass die Alkylirung der Aldoxime zuerst grade am Benzaldoxim, also dem einzigen Antialdoxim, das damals bekannt war, studirt wurde. Wäre eines der fetten Aldoxime untersucht worden, so hätte man wahrscheinlich bei der damals noch herrschenden Meinung von der Brauchbarkeit der Alkylirungsmethode den Aldoximen der Fettreihe die Formel $C_nH_{2n+1}.CH . NH$ zuertheilt und somit eine verschiedenartige Constitution der Oximidogruppe in den verschiedenen Classen der Oxime angenommen. Die Entwickelung der Stereochemie des Stickstoffs hätte dadurch vermuthlich eine grosse Verzögerung erlitten.

der Aether verdunstet, so bleibt ein farbloses, dickes Oel zurück, das nicht zum Ersterren zu bringen ist. Nach einiger Zeit erleidet es spontane Zersetzung unter Bildung von Diphenylharnstoff und Nitril. Das Additionsproduct schliesst sich also in dieser Beziehung vollständig den entsprechenden Derivaten anderer Synaldoxime an.

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass Furfurol und Thiophenaldehyd mit stark alkalischen Hydroxylaminlösungen Antialdoxime liefern, schien es nicht unmöglich, dass sich auf diese Weise auch das Oenanthol in ein Oenanthantialdoxim, $C_6H_{13}.\overset{\cdot\cdot}{C}H$ überführen
HON
lassen würde. Um dies zu prüfen, wurden 2 g Oenanthol in kleinen Portionen in eine wässrige Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 g Aetznatron eingetragen, wobei Erwärmung der Mischung eintritt. Das Oenanthol löst sich hierbei nicht vollständig auf, vielmehr ist in der Flüssigkeit eine Emulsion gebildet. Der unangenehme Oenantholgeruch ist aber fast vollständig verschwunden. Man setzt dann zur Bindung des freien Alkalis Natriumbicarbonat zu, schüttelt mit Aether aus und trocknet den ätherischen Auszug mit calcinirtem Kaliumcarbonat. Destillirt man den Aether unter ganz gelinder Erwärmung ab, so bleibt ein gelbliches Oel zurück. Eintragen eines Krystalls von Oenanthaldoxim bewirkt keine Krystallisation. Löst man dies Oel in Aether und leitet man dann Salzsäuregas ein, so tritt keine Fällung ein, wie auch eine Lösung von festem Oenanthaldoxim durch Salzsäuregas nicht verändert wird. Wäscht man dann mit Sodalösung und lässt den Aether verdunsten, so krystallisirt bei 50° schmelzendes Oenanthaldoxim aus. Aus den Mutterlaugen scheidet sich noch etwas Oel aus. Lässt man die ursprüngliche ölige Substanz stehen, so scheiden sich nach und nach schöne Krystalle von festem Oenanthaldoxim aus, bis schliesslich Alles fest geworden ist. Mit Phenylcyanat giebt das Oel eine Verbindung, die nicht in festem Zustande erhältlich war.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen deuten darauf hin, dass in dem öligen Product vielleicht das Oenanthantialdoxim vorliegt. Der Semesterschluss hinderte uns, diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Da der sichere Nachweis der Existenz stereoisomerer Aldoxime der Fettreihe für die Theorie von Bedeutung ist, sollen die Versuche über Oximirung des Oenanthols bei Gegenwart von freiem Alkali sobald als möglich aufgenommen werden. Auch soll das Verhalten anderer aliphatischer Aldoxime bei der Alkylirung geprüft werden.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des Polytechnikums.

380. K. Auwers und M. Siegfeld: Zur Kenntniss der Benziloxime.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. August.)

Die Anhänger der Lehre von der stereochemischen Isomerie stickstoffhaltiger Substanzen sehen bekanntlich die Structuridentität der Benziloxime einerseits, der Benzaldoxime andrerseits als hinreichend erwiesen an. Da jedoch neuerdings wieder von mehreren Seiten hervorgehoben worden ist, dass der Beweis für diese Annahme nicht in aller Schärfe geführt worden sei, erschien es angezeigt, womöglich weitere Argumente für die Structuridentität dieser Substanzen beizubringen. Wir haben zu diesem Zweck zunächst die Untersuchung der Oxime des Benzils, in erster Linie der Monoxime wieder aufgenommen. Um die Richtung unserer Arbeiten anzudeuten, theilen wir bereits heute aus der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung in Kürze einige Resultate mit, wobei wir vorläufig von allen theoretischen Erörterungen Abstand nehmen. Auch die genaue Angabe der Versuchsbedingungen u. s. w. versparen wir auf eine spätere ausführlichere Veröffentlichung.

Benziloximanil.

Bei der Behandlung mit Anilin in alkoholisch-essigsaurer Lösung geben beide Oxime dasselbe Benziloximanil,

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\overset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5$$
$$N . OH \qquad N . C_6H_5.$$

Das α-Oxim reagirt jedoch bei niedrigerer Temperatur und giebt eine bessere Ausbeute als das γ-Oxim. Der Körper krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 211°—212°.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O$		Gefunden	
C	80.00	80.24 —	pCt.
H	5.33	5.21 —	»
N	9.33	— 9.28	»

Die Acetylverbindung des Benziloximanils wurde durch einmaliges Aufkochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Sie krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 135°—136° schmelzen.

Ber. für $C_{22}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
N	8.19	8.12 pCt.

Der Versuch, den gleichen Körper durch Behandeln der Acetylester der beiden Benzilmonoxime mit Anilin darzustellen, misslang, da unter Abspaltung der Acetylgruppe aus beiden Acetylverbindungen

das eben beschriebene Oximanil entstand, das durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt wurde.

Versuche, durch Oximirung des Benzilmonanils,

$$C_6H_5 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N} . C_6H_5$$

zu dem gleichen oder einem isomeren Oximanil zu gelangen, blieben erfolglos, da die Anilgruppe stets durch die Oximidogruppe verdrängt wurde. Dagegen entsteht ein Benziloximanil, und zwar wieder das gleiche, leicht und in guter Ausbeute, wenn man Benzildianil [1]) mit salzsaurem Hydroxylamin drei Tage in der Kälte stehen lässt.

Benziloxim-*p*-tolil.

Das Oximtolil wurde auf dieselbe Weise wie das Anil dargestellt; es reagirt auch in diesem Fall das α-Oxim leicht und bei niedriger Temperatur, das γ-Oxim erst auf dem Wasserbade. Die neue Verbindung krystallisirt in weissen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln; die bei 199°—200° schmelzen.

Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O$	Gefunden
N 8.92	8.76 pCt.

Die Acetylverbindung wurde durch Aufkochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt; sie bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 120°—121°.

Ber. für $C_{23}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
N 7.86	7.95 pCt.

Das Benziloximtolil entsteht ferner bei der Behandlung des Benzilditolils, $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C}(\underset{\cdot\cdot}{N} . C_7H_7) - \underset{\cdot\cdot}{C}(\underset{\cdot\cdot}{N} . C_7H_7) . C_6H_5$, mit salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte. Es bildeten sich nach 2 Tagen weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 199°, welche zur sicheren Identificirung analysirt wurden.

Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O$	Gefunden
N 8.92	8.79 pCt.

Benziloximhydrazon.

α-Benzilmonoxim, in schwach essigsaurer, alkoholischer Lösung bei 40° mit Phenylhydrazin behandelt, schied bereits nach wenigen Stunden weisse, nadelförmige Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 172°—173° schmolzen.

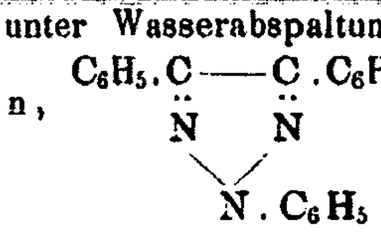
[1]) Vergl. die folgende Abhandlung.

Ausbeute quantitativ.

Es lag das Oximhydrazon $C_6H_5C(=NOH)-C(=NNHC_6H_5)C_6H_5$ des Benzils vor.

Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O$		Gefunden	
C	76.19	75.88	— pCt.
H	5.39	5.31	— »
N	13.33	— 13.29	»

γ-Benzilmonoxim, auf dieselbe Weise behandelt, reagirte nicht; bei höherer Temperatur trat Verharzung ein.

Die Behandlung von Benzilmonohydrazon mit Hydroxylamin führte stets unter Wasserabspaltung zur Bildung von Triphenylosotriazon,  , welches durch Schmelzpunkt (120°—121°) und Krystallform, sowie durch die Analyse als solches nachgewiesen wurde.

Ber. für $C_{20}H_{15}N_3$	Gefunden
N 14.17	14.58 pCt.

Die Acetylverbindung wurde durch Verrühren des Oximhydrazons mit Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung dargestellt, während beim Aufkochen quantitativ Triphenylosotriazon entstand. Der Körper bildet glänzende, gelbe Blättchen und schmilzt bei 109°.

Ber. für $C_{22}H_{19}N_3O_2$	Gefunden
N 11.74	11.79 pCt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

381. M. Siegfeld: Ueber die Einwirkung von Anilin auf Benzil.

(Eingegangen am 4. August.)

Anlässlich einiger in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilter Versuche war es nothwendig, das Benzilmonanil und -dianil darzustellen. Das Monanil ist bereits von K. Voigt[1]) und von Bandrowski[2]) erhalten worden, und zwar von ersterem durch Erhitzen von Benzil mit überschüssigem Anilin im Rohr auf 200°; von letzterem durch Erwärmen dieser Substanzen im offenen Kolben auf 100° bis 150°.

Nach letzterer Methode erhielt ich stets ein Product, welches stark mit Benzil verunreinigt war und durch Umkrystallisiren nur unvollkommen gereinigt werden konnte, da beide Substanzen annähernd gleiche Löslichkeitsverhältnisse besitzen. Nach der ersteren Methode wurden aus 15 g Benzil etwa 4—5 g reines Benzilanil vom Schmelzpunkt 106° gewonnen; die Producte der Mutterlaugen waren ebenfalls stark verunreinigt und liessen sich nicht verwerthen.

Um die Ausbeute zu verbessern, wurde das Gemisch von Anilin und Benzil länger und stärker erhitzt (9 Stunden auf 220°).

Bei Eingiessen des dunkelbraunen Röhreninhaltes, der stark nach Benzaldehyd roch, in Alkohol schieden sich weisse, glänzende Blättchen ab, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol bei 159° schmolzen und sich der Analyse und ihren Eigenschaften zufolge als Benzanilid erwiesen.

	Ber. für $C_{13}H_{11}NO$	Gefunden
C	79.24	79.68 pCt.
H	5.63	5.57 »
N	7.11	7.07 »

Die Reaction dürfte nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

$$C_6H_5CO.CO.C_6H_5 + 2\,H_2N.C_6H_5 = 2\,C_6H_5CO.NH.C_6H_5 + H_2.$$

Der dabei frei werdende Wasserstoff bewirkt vermuthlich die Reduction des Benzils zu Benzaldehyd.

Wahrscheinlich waren auch die hochschmelzenden, weissen Blättchen, die auch von Voigt und Bandrowski bei der Darstellung des Monanils stets beobachtet wurden, nichts anderes als Benzanilid.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 34, 1.

[2]) Wiener Monatshefte 1888, S. 685.

Benzildianil.

Das Benzildianil $C_6H_5 . C(=\ddot{N} . C_6H_5) - C(=\ddot{N} . C_6H_5) . C_6H_5$ wurde erhalten durch sechsstündiges Erhitzen von Benzil und Anilin mit Phosphorsäureanhydrid im Rohr auf 200°. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer festen, dunklen Masse und einer dicken, braunen Flüssigkeit. Erstere war zum grössten Teil in Wasser löslich und wurde nicht weiter untersucht. Letztere schied beim Eingiessen in Alkohol gelbe Krystalle ab, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die reine Substanz bildet glänzende, gelbe Blättchen, und schmilzt bei 141°—142°.

	Ber. für $C_{26}H_{20}N_2$	Gefunden
C	86.68	86.72 pCt.
H	5.55	5.70 »
N	7.78	7.99 »

Der Körper ist in Alkohol, Aether und Ligroïn schwer löslich, etwas leichter in Benzol, leicht in Chloroform. Aus 5 g Benzil wurden etwa 2 g reines Dianil erhalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

382. Ernst Schmidt: Ueber das Hyoscin (Scopolamin).

(Eingegangen am 6. August.)

In dem letzten Hefte dieser Zeitschrift hat sich Herr A. Ladenburg veranlasst gesehen, an eine von mir vor Kurzem publicirte ausführliche Abhandlung über das Scopolamin [1]) einige in Form und Inhalt so befremdende Bemerkungen zu knüpfen, dass ich mich genöthigt sehe, zur Klärung der Sachlage, etwas näher auf dieselben einzugehen. Es scheint mir dies umsomehr geboten zu sein, als Ladenburg einen Vergleich zwischen seinen und meinen Angaben dadurch erschwerte, dass er, im Gegensatz zu einer kurzen, den gleichen Gegenstand behandelnden Notiz von O. Hesse [2]), unterliess anzugeben, wo meine experimentellen Untersuchungen zur Publication gelangten.

---

[1]) Archiv der Pharmacie 1892, 207—231.

[2]) Pharmaceut. Zeitung 1892, 232.

Ladenburg giebt an, dass ich aus anderem Material als er ein in den Eigenschaften dem Hyoscin sehr nahestehendes, aber anders zusammengesetztes Alkaloïd gefunden, und gezeigt habe, dass einige seiner Analysen auch mit der Formel meines Alkaloïds annähernd übereinstimmen. Ferner soll ich angegeben haben, dass eine Handelsprobe von Hyoscin im Wesentlichen aus meinem Alkaloïd, dem Scopolamin, bestand, und dass dieses sich auch im Hyoscyamus und in der Duboisia findet, worin Ladenburg Hyoscin nachgewiesen hatte. Hieraus soll ich dann geschlossen haben, dass die von Ladenburg gefundene Base nicht die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ besitzt, sondern mit dem Scopolamin identisch und ihre Zusammensetzung durch $C_{17}H_{21}NO_4$ auszudrücken ist.

Diese Angabe ist durchaus ungenau. Ich habe durch meine Untersuchungen nur den experimentellen Nachweis geführt, dass die Base, welche seiner Zeit[1]) Ladenburg als »Hyoscin« neben Hyoscyamin und Atropin aus dem Hyoscyamussamen isolirte, der Hauptmenge nach jedenfalls kein Isomeres letzteren Alkaloïds war, sondern vielmehr mit dem von mir zunächst aus der Wurzel von Scopolia atropoïdes isolirten Scopolamin zu identificiren ist. Die Möglichkeit der Existenz des Hyoscins, als eines weiteren Isomeren des Atropins und Hyoscyamins, habe ich keineswegs in Abrede gestellt, im Gegentheil ausdrücklich hervorgehoben, dass die Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen ist, dass sich ein derartiges Isomeres in der Hyoscyamuspflanze oder in einer anderen Solanacee vorfindet.

Ladenburg behauptet ferner, dass ich Analysen, welche gegen meine Ansicht sprechen, in meiner Abhandlung übergangen hätte. Es ist mir unerfindlich, wie Ladenburg eine derartig verletzende Behauptung aufstellen kann, da ich allen analytischen Daten Ladenburg's, welche für die von mir eingehender untersuchten Verbindungen in Betracht kamen, ohne Auswahl, zum Vergleich mit den von mir ermittelten angeführt habe. Die beiden Analysen des Hyoscingoldchlorids, welche Ladenburg zum Beweis seiner Behauptung anführt, kommen für den fraglichen Gegenstand gar nicht in Betracht. Es handelt sich bei denselben um »Hyoscin« aus Duboisiablättern, während ich ausdrücklich nur das »Hyoscin« aus Hyoscyamussamen ins Auge gefasst habe. Da es anatomisch kaum zu unterscheidende Duboisiablätter giebt, welche Hyoscyamin, andere welche Scopolamin als Mydriaticum enthalten, so dürfte gerade hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein, dass es auch Handelssorten dieser Droge giebt, welche wirklich Hyoscin enthalten.

Im Gegensatze hierzu wird von Ladenburg das umfangreiche analytische Material, durch welches ich den exacten Nachweis er-

[1]) Ann. d. Chem. 206, 299 und diese Berichte XIV, 1870.

bracht habe, dass das käufliche Hyoscinhydrobromid — Ladenburg im Wesentlichen nur aus dem Hydrobromid des Scopolamins: $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr + 3H_2O$, und nicht aus dem des Hyoscins: $C_{17}H_{23}NO_3 . HBr + 3\,1/2 H_2O$, besteht, ohne Weiteres mit Stillschweigen übergangen. An dessen Stelle führt Ladenburg nur zwei ziemlich werthlose Analysen eines Golddoppelsalzes an, welches ich gelegentlich früherer Untersuchungen nur in sehr geringer, eine eingehendere Untersuchung ganz ausschliessender Menge erhielt, vielleicht weil jene Daten die einzigen sind, die von den von mir gewonnenen, auf die Möglichkeit der Existenz des Hyoscins hinweisen könnten.

Bei der Untersuchung der Spaltungsproducte des Scopolamins habe ich nur das freie Scopolin und dessen höchst charakteristisches Golddoppelsalz eingehender in Betracht gezogen. Das durch Einwirkung von Barytwasser auf Scopolamin, neben Atropasäure, gebildete Scopolin:

$$\underset{\text{Scopolamin}}{C_{17}H_{21}NO_4} = \underset{\text{Scopolin}}{C_8H_{13}NO_2} + \underset{\text{Atropasäure}}{C_9H_8O_3}$$

wurde in farblosen, bei 110° schmelzenden und bei 241—243° (uncorrig.) siedenden, nadelförmigen Krystallen erhalten. Das Pseudotropin siedet nach Ladenburg ebenfalls bei 241—243°.

Da Ladenburg von dem Pseudotropin selbst keine Analyse mittheilt, so konnte zum Vergleich mit dem Scopolin naturgemäss nur das benutzt werden, was Ladenburg über dessen Golddoppelsalz angiebt.

Für das Scopolingoldchlorid (Schmp. 223—225°) ermittelte ich folgende Daten:

Au	39.53	39.69	39.82	39.70	—	— pCt.
C	—	—	—	19.17	19.40	19.13 »
H	—	—	—	3.04	2.96	2.86 »

	Berechnet für $C_8H_{13}NO_2.HCl + AuCl_3$	Berechnet für $C_8H_{15}NO.HCl + AuCl_3$	Ladenburg:
Au	39.74	40.90	— pCt.
C	19.41	19.99	19.56 »
H	2.82	3.33	3.22 »

Die Analysen des freien Scopolins ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{13}NO_2$
C	61.63	—	61.93 pCt.
H	8.52	—	8.38 »
N	—	9.10	9.03 »

Bei der Untersuchung des weniger charakteristischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Scopolinplatinchlorids, habe ich mich auf eine Bestimmung des Wasser- und Platingehaltes beschränkt, da gerade

in letzterem die Doppelsalze des Scopolins und Hyoscins wesentlich von einander abweichen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_8H_{13}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$	$(C_8H_{15}NO . HCl)PtCl_4$
H_2O	2.14	2.44	—	— pCt.
Pt	27.14	27.09	27.03	28.10 »

Da von dem Pseudotropin-Platinchlorid durch Ladenburg nur der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ermittelt wurde, dagegen Angaben über den Wasser- und Platingehalt überhaupt nicht vorliegen, so liegt es wohl auf der Hand, dass diese Daten daher nicht zu einem Vergleich mit den von mir ermittelten benutzt werden konnten.

Es ist mir daher durchaus unverständlich, wie Ladenburg behaupten kann, ich hätte seine, für die Zusammensetzung des Pseudotropins beweisenden Analysen des Platinsalzes »unterdrückt«. Es muss diese Aeusserung umsomehr befremden, als Ladenburg selbst aus meinem umfangreichen, das Scopolamin und seine Abkömmlinge betreffenden analytischen Materiale nur zwei, mit seiner Ansicht einigermaassen im Einklang stehende, an sich ziemlich werthlose Analysen auswählt, alle übrigen jedoch, die das Gegentheil hiervon beweisen, aber gänzlich unberücksichtigt lässt.

Wie weit die neuerdings von Ladenburg für Hyoscingoldchlorid und Pseudotropinplatinchlorid mitgetheilten Analysen für die Existenz des Hyoscins: $C_{17}H_{23}NO_3$, beweisend sind, mag zunächst dahingestellt bleiben. Auffallend ist, dass Ladenburg über die Provenienz dieser Präparate keine Angabe macht.

Am Schluss seiner neuesten Publication giebt Ladenburg zu, dass das Hyoscin des Handels bisweilen Scopolamin enthält. Dem gegenüber muss ich bemerken, dass das Hyoscin, welches ich unter der Bezeichnung »Hyoscinum hydrobromicum - Ladenburg« wiederholt von E. Merck bezog, ebenso wie andere Hyoscinpräparate des Handels, im Wesentlichen nur Scopolamin enthielten.

Das von E. Merck bezogene, durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Hyoscinum hydrobromicum-Ladenburg stimmte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in der Krystallform und in der Zusammensetzung mit dem Salze überein, welches Ladenburg seiner Zeit[1]) als Hyoscinhydrobromid beschrieben hat. Es wurde gefunden:

C	—	—	—	52.70	53.20	52.82	—	—	pCt.
H	—	—	—	6.11	6.08	5.81	—	—	»
Br	20.62	20.85	21.11	—	—	—	—	—	»
N	—	—	—	—	—	—	3.67	3.40	»
H_2O	12.24	12.11	12.34	—	—	—	—	—	»

[1]) Diese Berichte XIV, 1870.

Ladenburg fand dagegen:

C	53.27 pCt.
H	6.17 »
Br	20.84 »
H_2O	12.27 »

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr$	$C_{17}H_{23}NO_3 . HBr + {}^1/_2 H_2O$
C	53.12	53.82 pCt.
H	5.73	6.59 »
Br	20.84	21,11 »
N	3.64	3.69 »

Während jedoch Ladenburg dieses Salz als »Hyoscinhydrobromid« anspricht und für dasselbe aus den von ihm ermittelten analytischen Daten die Formel $C_{17}H_{23}NO_3 . HBr + {}^1/_2 H_2O$ (bei 100° getrocknet) berechnet, habe ich diese Verbindung als Scopolaminhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr$ (bei 100° getrocknet) characterisirt. Es geschah dies nicht nur auf Grund obiger Daten, sondern vor Allem unter Berücksichtigung der Werthe, welche die Analysen der aus diesem Hydrobromid dargestellten freien Base, des Acetylderivates derselben, des Golddoppelsalzes, sowie des als Spaltungsproduct gewonnenen Scopolins angaben. Auch die von dem Hydrochlorid, Hydrojodid und Sulfat des Scopolamins ausgeführten Analysen, bezüglich deren ich auf meine ausführliche Arbeit (l. c.) verweise, führen zu der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ und nicht zu der des Hyoscins, $C_{17}H_{23}NO_3$.

An dieser Stelle mögen nur die Analysen des höchst characteristischen, leicht zu reinigenden Golddoppelsalzes, sowie die der freien Base und des Hydrochlorids Erwähnung finden:

	Gefunden				
Au	30.60	30.50	30.50	—	pCt.
C	—	—	—	31.71	»
H	—	—	—	3.73	»

Vergleicht man diese Werthe, sowie die, welche ich bei der Analyse von Scopolamingoldchlorid anderer Provenienz fand:

Au	30.53	30.46	30.56	—	—	—	pCt.
C	—	—	—	31.74	31.80	31.53	»
H	—	—	—	3.60	3.56	3.60	»

mit denen, welche seiner Zeit Ladenburg für Hyoscingoldchlorid aus Hyoscyamussamen ermittelte, so ergaben sich namentlich im Goldgehalte nur geringe Differenzen. Ladenburg fand[1]):

[1]) Ann. d. Chem. 206, 300 u. 306.

								Mittel
Au	—	30.66	—	—	30.81	30.49	—	30.65 pCt.
C	32.26	—	31.71	31.80	—	—	31.67	31.85 »
H	4.20	—	3.44	3.28	—	—	3.54	3.61 »

Hyoscingoldchlorid, welches besonders gereinigt worden war, ergab nach Ladenburg:

Au	30.63	30.69	—	— pCt.
C	—	—	32.17	32.24 »
H	—	—	3.97	3.52 »

Es berechnen sich dagegen für

	$C_{17}H_{21}NO_4 . HCl + AuCl_3$	$C_{17}H_{23}NO_3 . HCl + AuCl_3$
Au	30.57	31.23 pCt.
C	31.76	32.48 »
H	3.42	3.82 »

Erwägt man die grosse Differenz, welche in dem Goldgehalte dieser beiden Doppelsalze hervortritt, dessen Ermittlung durch vorsichtiges Glühen kaum mit erheblichen Fehlerquellen behaftet ist, so wird man zugeben, dass die von Ladenburg für Hyoscingoldchlorid aus Hyoscyamussamen ermittelten analytischen Werthe ungezwungen auch zu der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl + AuCl_3$ führen.

Die Analyse der diesem Goldsalz und dem im Vorstehenden erwähnten Hydrobromid entsprechenden freien Base lieferten nach allmählichem Trocknen bis auf 100° folgende Zahlen:

			Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$
C	66.85	66.96	67.32	70.58 pCt.
H	7.08	6.98	6.93	7.96 »

Die Analysen des bei 100° getrockneten Hydrochlorids ergaben:

					Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl$	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3 . HCl$
Cl	10.47	10.45	—	—	10.31	10.91 pCt.
C	—	—	59.91	59.85	60.08	62.67 »
H	—	—	6.60	6.66	6.48	7.37 »

Meine Angaben haben bereits durch O. Hesse[1]) im vollen Umfange eine Bestätigung gefunden. Hesse hat gefunden, dass das von Ladenburg als Spaltungsproduct des Hyoscins beschriebene Pseudotropin nicht der Formel $C_8H_{15}NO$, sondern der von mir für das Scopolin aufgestellten $C_8H_{13}NO_2$ entspricht, sowie dass das Alkaloïd, aus welchen dieses Pseudotropin als Spaltungsproduct gewonnen wurde (das Hyoscin) nicht $C_{17}H_{23}NO_3$, sondern $C_{17}H_{21}NO_4$

[1]) Pharmaceut. Zeitung 1892, 232.

zusammengesetzt ist. Hesse behält sich ferner vor, demnächst in einer ausführlichen Mittheilung zu zeigen, dass Ladenburg bei seiner Untersuchung des Hyoscins meist Werthe erhielt, die vorzüglich zu der neuen Formel stimmen, somit ein Hyoscin von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ nicht existirt.

Ob ein Hyoscin: $C_{17}H_{23}NO_3$, thatsächlich, entsprechend der Ansicht von Hesse nicht existirt, oder ob sich ein solches doch noch in dem Hyoscyamussamen oder in einem anderen Solanacee findet, was ja immerhin möglich ist, werden wohl die weiteren Untersuchungen lehren, jedenfalls bestanden die Handelshyoscine, die mir bisher als Marke-Ladenburg und unter anderer Bezeichnung vorlagen, nicht daraus, sondern im Wesentlichen nur aus Scopolamin: $C_{17}H_{21}NO_4$, einer Base, deren Vorkommen ich in der Wurzel von Scopolia atropoïdes, in dem Samen von Hyoscyamus niger und Datura Stramonium, in den Blättern von Duboisia myoporoïdes und auch in der Belladonnawurzel constatirte.

Ladenburg beliebt meine, auf der Basis exacter Beobachtungen sich objectiv bewegende ausführliche Arbeit in der Art der Beweisführung als originell, wenn auch nicht als nachahmungswerth zu bezeichnen. Ich stelle es dem Urtheil der HHrn. Fachgenossen anheim, ob diese Bezeichnung für meine Untersuchungen oder für die Mittheilung von Ladenburg, in der in keiner Weise versucht wird meine Beobachtungen sachlich zu widerlegen, zutreffend ist.

Marburg, den 4. August 1892.

383. J. Tcherniac: Zur Geschichte des Rhodanacetons.

(Eingegangen am 25. Juli; vorgetragen von Hrn. A. Reissert.)

Im Jahre 1883 haben R. Hellon und ich eine Substanz dargestellt, die wir als Rhodanaceton beschrieben haben[1]). Frühere Versuche, diesen Körper durch die Einwirkung von Rhodankalium oder Rhodanammonium auf Monochloraceton zu erhalten, waren ohne Erfolg geblieben; erst als wir Rhodanbaryum benutzten, ein Agens, welches damals zum ersten Male für die organische Synthese dienstbar gemacht wurde, gelang es uns, die gewünschte Umsetzung zu erzielen; doch war damit die Aufgabe nur halb gelöst. Ein Oel von den Eigenschaften des entstandenen Rhodanacetons aus einem compli-

[1]) Comptes rendus 96, 587; diese Berichte, XVI, 348.

cirten Gemisch zu isoliren und auch nur annähernd rein zu erhalten, war keine leichte Aufgabe; wir versuchten es zunächst mit den üblichen Operationen des Aussalzens und des Ausätherns; vom Aussalzen sind wir bald abgekommen, man wird später sehen warum; aber auch das Ausäthern allein konnte nicht zum Ziele führen, da die meisten Verunreinigungen des Rhodanacetons ebenso ätherlöslich sind wie dieses selbst. Erst nachdem wir den vorwaltend negativen Charakter des Rhodanacetons kennen gelernt hatten, ist es uns möglich gewesen, die Darstellungsmethode auszuarbeiten, die wir damals mitgetheilt haben und die jedenfalls das Verdienst besitzt, das Rhodanaceton zuerst im analysenreinen Zustande geliefert zu haben.

Es hätte uns nun gar nicht gewundert, wenn andere Forscher, bei einer Wiederaufnahme unserer Arbeit, durch etwaige Mängel der Darstellungsmethode veranlasst, dieselbe verbessert oder verändert hätten. Der Fortschritt in den exacten Wissenschaften beruht ja hauptsächlich darauf, dass wir, auf den Erfahrungen unserer Vorgänger fussend, den angebahnten Weg weiter verfolgen.

Unserer Arbeit war jedoch ein ganz anderes Loos beschieden. Von Hantzsch und Weber[1]) drei Jahre nach ihrem Erscheinen wieder aufgenommen und geprüft, ist sie so erbarmungslos kritisirt worden, dass sie in weniger als nichts zusammenschrumpfen musste. Zu unserem Erstaunen haben wir damals erfahren, dass es durch Aussalzen und Ausäthern, also gerade durch jene Operationen, die wir gleich am Anfange ohne Nutzen angewandt hatten, leicht gelingen sollte, das von uns als Rhodanaceton aufgefasste Oel krystallisirt zu erhalten und dass die so dargestellte reine Substanz gar kein Rhodanaceton sei.

Es möge gestattet sein, die Ausführungen, der Hrn. Hantzsch und Weber im Wortlaute wiederzugeben, da das Verständniss des Nachfolgenden dadurch nur gewinnen kann:

»Auch das sogen. Rhodanaceton ist bereits von Tscherniac und Hellon durch Einwirkung von Rhodanbaryum auf Chloraceton, jedoch nur in Form eines auch nach längerem Verweilen im Vacuum nicht erstarrenden Oeles erhalten worden. Dagegen kann man durch geringe Modificationen des daselbst angegebenen Verfahrens das Product krystallisirt und vollständig rein gewinnen.

»Das bei der Reaction äquivalenter Mengen von Rhodanbaryum und Choraceton in alkoholischer Lösung anfangs massenhaft ausfallende Chlorbaryum wird abfiltrirt und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum eingedampft, wobei das noch auskrystallisirende Baryumsalz von Zeit zu Zeit entfernt wird, bis die Mutterlauge zu einem braunschwarzen Oele eintrocknet. Alsdann fügt man unter Schütteln

[1]) Diese Berichte XX, 3127.

so lange Wasser zu, bis ersteres unter Zurücklassung eines compacten, schwarzen Harzes in Lösung geht, versetzt das fast farblose Filtrat zum Zwecke des Aussalzens mit entwässerter Soda und schüttelt wiederholt mit viel Aether aus. Die vereinigten ätherischen Extracte hinterlassen nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einen krystallinischen Rückstand, der von etwas anhaftender Schmiere durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser befreit wird. Man erhält so weisse Nädelchen vom Schmp. 98°, deren Analyse genau auf die Zusammensetzung des Rhodanacetons stimmt«.

»Diese Lösung (?) zeigt bei näherer Untersuchung indess einen von dem der Ketone und Rhodanverbindungen ebenso verschiedenen, als dem des Phenols, bezw. α-Oxypyridins ähnlichen Charakter. Sie ist nicht nur in Alkohol und Aether, sondern auch im Wasser ziemlich leicht löslich, reagirt neutral, ist geruchlos und mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, bleibt im unreinen Zustande, gleich dem rohen Phenol, lange flüssig und färbt sich alsdann auch wie dieses an der Luft roth bis braun. Insbesondere fehlen dem Körper die wesentlichen Eigenschaften der Ketone vollständig; die gesättigte wässerige Lösung der reinen Krystalle bleibt vollkommen klar auf Zusatz einer Lösung von Phenylhydrazinacetat, welches mit Spuren von Chloraceton sofort eine deutliche Fällung erzeugt; ebenso lässt sich nach der Berührung mit salzsaurem oder freiem Hydroxylamin unter keinen Bedingungen durch Aether eine stickstoffhaltige Substanz ausziehen; endlich konnten wir auch nicht die in citirter Arbeit enthaltene Beobachtung bestätigen, dass sich Sulfocyanaceton schnell und unter Erwärmung in Natriumbisulfit löse und erst durch die gewöhnlichen Mittel wieder abgeschieden werde. Die Krystalle lösen sich vielleicht in der Sodalösung ein wenig rascher auf, als in reinem Wasser; *keinesfalls aber wird eine Bisulfitverbindung erzeugt, denn auch dieser* Lösung entzieht Aether das unveränderte Product, während die in derselben etwa ausgeschiedenen Krystalle frei von jeder organischen Substanz sind«.

»Hiernach stellen die Krystalle keineswegs das »Rhodanaceton« dar; sie enthalten vielmehr zufolge ihrer Reaction gegenüber Phosphorperchlorid den Sauerstoff in Form von Hydroxyl, sind daher *ms*-Oxymethylthiazol, und entsprechen vollständig dem »Oxyphenylsenföl« als *ms*-Oxybenzothiazol«.

Aus dem mitgetheilten Citat erhellt zur Genüge, dass nach der Auffassung von Hantzsch und Weber die Substanz, welche Hellon und ich als reines Rhodanaceton beschrieben haben, weder Rhodanaceton noch rein gewesen sei, sondern ein unreines Präparat des krystallinischen Körpers, dem sie den Namen Methyloxythiazol ge-

geben haben[1]). Dieser Auffassung ist Hantzsch sowohl in seinen eigenen als auch in den von Anderen auf seine Veranlassung später ausgeführten Untersuchungen immer treu geblieben. Zwar hat er, in Gemeinschaft mit Weber, der ersten Publication eine kurze Berichtigung nachfolgen lassen[2]), nach deren vagem Wortlaut, unter gewissen, nicht näher erörterten Umständen, das directe Product von Rhodaniden (?) auf Chloraceton sich mit Natriumbisulfit doch merklich erwärmt; wenn aber über die grundsätzliche Verschiedenheit dieser gewissen Umstände, von denen, welche Hellon und ich klar beschrieben hatten, noch irgend welcher Zweifel obwalten konnte, so wurde derselbe durch eine im folgenden Jahre (1888) erschienene Arbeit von Arapides[3]) vollständig gehoben.

Denn das Ueberraschendste war jetzt gekommen: das Rhodanaceton, welches Hellon und ich analysenrein dargestellt und beschrieben haben, sollte auf Hantzsch's Veranlassung durch Arapides noch einmal entdeckt werden.

Arapides fängt damit an, die alte Behauptung zu wiederholen, dass unter den von Hellon und mir eingehaltenen Bedingungen nicht Rhodanaceton, sondern ein Isomeres desselben enthalten wäre; doch lassen wir ihn selbst sprechen:

»Denn das nach Tcherniac's und Hellon's Angaben zu erhaltende Product, in reinem Zustande ein bei 96° schmelzender Körper, besitzt nach A. Hantzsch und J. Weber alle Eigenschaften eines Phenols und zeigt nicht eine einzige Reaction auf Ketone, ist also in dieser Form nicht Rhodanaceton, sondern Methyloxythiazol. Indess deutete bereits eine Beobachtung von Tcherniac und Hellon doch darauf hin, dass das ursprüngliche Rhodanaceton bisweilen in dem öligen Reactionsproducte von Chloraceton und Rhodanbaryum enthalten sein musste. Sie erwähnen nämlich, dass das von ihnen erhaltene Oel beim Schütteln mit Natriumdisulfit sich stark erwärme; eine Angabe, welche immerhin dazu ermuthigen musste, dem hiernach unter gewissen Bedingungen doch vorhandenen Keton nachzuspüren.«

---

[1]) Als Curiosum mag erwähnt werden, dass Hantzsch und Weber in derselben Abhandlung, in der sie dem Rhodanaceton die Existenz absprechen. Synthesen aus Aminen beschreiben (nach dem Vorbild der von Hellon und mir ausgeführten Darstellung von Rhodanpropimin aus Rhodanaceton und Ammoniak resp. Rhodanammonium), die sie angeblich unter Benutzung von Oxymethylthiazol ausgeführt hätten, die aber, wie die Verfasser wohl jetzt wissen werden, nur mit Hülfe des echten Rhodanacetons möglich sind. Sie haben also schon damals, freilich ohne es zu ahnen, das Rhodanaceton unter den Händen gehabt.

[2]) Diese Berichte XX, 3337.

[3]) Ann. d. Chem. **249**, 7.

»Bei seiner zweifellos grossen Neigung unter Wasseraufnahme und nachheriger Wasserabspaltung in das Oxythiazol überzugehen, mussten die Versuche zu seiner Darstellung von vorneherein unter möglichstem Ausschluss von Wasser, Salzsäure und Vermeidung von Erwärmung unternommen werden. In der That ist es so gelungen, das Rhodanaceton $CH_3 . CO . CH_2 SCN$, zwar nicht in völlig reinem Zustande zu erhalten, jedenfalls aber seine Existenz durch Isolirung eines wohl charakterisirten Derivates sicher zu beweisen.«

»Zunächst ist das 2 Mol. Wasser enthaltende käufliche Rhodanbaryum bei 110° zu entwässern, sodann auch das Chloraceton, welches beim längeren Stehen häufig in Folge theilweiser Zersetzung Salzsäure enthält, durch Waschen mit verdünntem Natron und nachherige Destillation zu reinigen. Hierauf wird das Rhodanbaryum in wenig absolutem Alkohol aufgelöst und die äquivalente Menge Chloraceton in kleinen Portionen unter Kühlung hinzugefügt, worauf sich das Chlorbaryum als amorpher Niederschlag abzuscheiden beginnt. Wird nach mehrstündigem Stehen filtrirt und im Vacuum eingedampft, so hinterbleibt ein Oel von hellbrauner Farbe, welches sich mit Natriumdisulfit in der That stark erwärmt, übereinstimmend mit der oben erwähnten Beobachtung, also bei Abwesenheit erheblicher Mengen von Chloraceton, das Rhodanaceton enthalten musste.«

»Zur Reinigung desselben wird das Oel nach Angabe von Hantzsch und Weber (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 20, 3127) unter Schütteln in kaltem Wasser gelöst, wodurch geringe Mengen theeriger Producte zurückbleiben, und dem klaren Filtrate durch Aether wieder entzogen. Beim freiwilligen Verdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Extractes über Schwefelsäure resultirt ein nahezu farb- und geruchloses Oel, welches nicht erstarrt, sich aber besonders beim Stehen an der Luft intensiv rothbraun färbt und gleichzeitig einen eigenthümlichen Geruch annimmt. Dasselbe ist das Rhodanaceton im annähernd reinen Zustande.«

Bei der Isomerie zwischen Rhodanaceton und Oxythiazol hätte eine Analyse, welche ja auch schon von Tscherniac und Hellon ausgeführt worden ist, keinen Zweck gehabt; dafür wurde die Ketonnatur des Oeles bewiesen durch die Ueberführung in das gut charakterisirte Rhodanacetoxim.«

Die Angaben über die Umlagerung des Rhodanacetons in Methyloxythiazol mögen ebenfalls wörtlich wiedergegeben werden: man wird bald sehen, was von ihnen zu halten ist:«

»Bereits bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich das Rhodanaceton bei Anwesenheit von Wasser, allerdings nur allmählich in Methyloxythiazol. Während das ölige Rhodanaceton im Exsiccator, also bei Ausschluss von Wasser vollständig unverändert bleibt, zieht es an der Luft unter Bräunung Wasser an und liefert

nach längerer Zeit beim Ausäthern der wässrigen Lösung Krystalle des Oxythiazols. Auch wenn man aus den nach S. 19 hergestellten nicht getrockneten ätherischen Extracten, den Aether abdestillirt, statt ihn nach dem Trocknen im Vacuum abzudunsten, wird stets, von etwas Schmiere abgesehen, nur das krystallisirte Methyloxythiazol erhalten. So erklärt sich auch, dass A. Hantzsch und J. Weber, die dieses Verfahren einschlugen, das Rhodanaceton übersehen mussten; es muss aber auch behauptet werden, dass trotz der nunmehr nachgewiesenen Existenz des Rhodanacetons die von Tcherniac und Hellon also benannte ebenfalls ölige Substanz günstigen Falles ein Gemisch von Rhodanaceton und Oxythiazol gewesen sei; denn dieses sogen. reine Rhodanaceton war durch Auflösen in heissem Wasser erhalten worden, musste also wenigstens partiell in das beständigere Isomere übergegangen sein.

»Am schnellsten wandelt sich das ölige Keton in das krystallisirte Oxythiazol um, wenn man es in wässriger Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt.«

Durch die vorhergehende Zusammenstellung glaube ich ein klares Bild von dem jetzigen Stande der Rhodonacetonfrage entworfen zu haben und will nun dazu übergehen, die experimentellen Resultate mitzutheilen, welche mir die Prüfung sowohl meiner eigenen Angaben als auch derjenigen von Hantzsch und Genossen ergeben hat. Es ist mir erst vor Kurzem möglich gewesen, die schon seit lange geplante Arbeit in Angriff zu nehmen und auszuführen; die Erwiderung kommt leider etwas spät, aber ich habe die Aufmerksamkeit meiner Fachgenossen nicht in Anspruch nehmen wollen, so lange mir kein neues thatsächliches Material zu Gebote stand.

Es mag vorausgeschickt werden, dass die experimentelle Prüfung die Haltlosigkeit der Hantzsch'schen Auffassung und der mit derselben verbundenen Behauptungen sicher bewiesen hat.

Experimenteller Theil.

Die Materialien.

Auf die Reindarstellung der angewandten Materialien, des Rhodanbaryums und Chloracetons, ist alle mögliche Sorgfalt verwendet worden.

Das Rhodanbaryum, aus 99.5procentigem Rhodanammonium und reinem Barythydrat dargestellt und durch wiederholte Krystallisation gereinigt, war in absolutem Alkohol klar löslich und enthielt, neben etwas überschüssigem Wasser, 99,4 pCt. $Ba(SCN)_2 . 3 H_2O$ (s. folgende Arbeit).

Das Chloraceton war im Wesentlichen nach der Vorschrift von Barbaglia [1]) dargestellt und durch Destillation im Wasserdampf sowie dreimalige Fractionirung mit Siederohr gereinigt. Zur Anwendung gelangte die Fraction 118—120° (Barom. 738 mm), die im Mittel von mehreren Bestimmungen 38.5 pCt. Chlor ergab (berechnet für C_3H_5ClO 38.34 pCt. Cl). An einem dunklen und kühlen Orte aufbewahrt, hat sich das Präparat nach monatelangem Stehen nur etwas gebräunt. Die theilweise Zersetzung unter Salzsäurebildung, welche Arapides bei seinem Chloraceton beobachtet hat, wird wohl daher rühren, dass er die für die Reinigung wesentliche Destillation im Wasserdampfe möglicherweise unterlassen haben wird.

Rhodanaceton nach Hellon und Tcherniac.

Die von Hellon und mir angegebene Methode zur Darstellung des Rhodanacetons beruht bekanntlich auf der erschöpfenden Wechselwirkung, welche bei genügender Zeitdauer zwischen Monochloraceton und alkoholischem Rhodanbaryum stattfindet [2]). Nachdem das Rho-

[1]) Diese Berichte VII, 467.

[2]) Obzwar die Methode von Hellon und mir in ihrer ursprünglichen Form wohl nicht mehr zur Anwendung kommen dürfte — weiter unten wird eine neue, bequemere angegeben — will ich doch auf einen Umstand aufmerksam machen, den ich früher vielleicht nicht genügend betont habe, der aber für das gute Gelingen der Operation nicht unwichtig ist: ich meine die Vollständigkeit der Zersetzung des Rhodanbaryums. Das Rhodanaceton für sich kann ohne bedeutende Veränderung in alkoholischer oder wässriger Lösung im Wasserbade erwärmt werden; nicht so aber bei Gegenwart von Rhodanbaryum. Je mehr Rhodanbaryum die Lösung enthält, desto tiefer gefärbt wird das rückständige Rhodanaceton und desto mehr wird es verharzen. Man muss also darauf achten, dass die zur Verdampfung gelangenden Lösungen keine irgendwie erheblichen Mengen von Rhodanbaryum enthalten. Bei dem früher von Hellon und mir angegebenen Verhältniss zwischen Rhodanbaryum und Chloraceton, als ersteres in Form des minderwerthigen technischen Productes angewandt wurde. war es, trotz des scheinbaren Ueberschusses, thatsächlich in geringerer Menge angewandt worden, als es die vollständige Ausnutzung des Chloracetons erheischte. Will man aber, wie ich es jetzt gethan habe, chemisch reines Rhodanbaryum nehmen, so muss das effektive Chloraceton (s. Mittheilung: Zur Kenntniss des Chloracetons) in solcher Menge angewandt werden, dass die gänzliche Zersetzung des Rhodanbaryums gesichert sei. Zu bemerken ist noch, dass ein Ueberschuss von Rhodanbaryum keine Methyloxythiazolbildung veranlasst, sondern Bräunung, die bis zur Verharzung gehen kann.

Auch auf einen Irrthum, der sich in die angegebenen Proportionen zwischen Rhodanbaryum und Alkohol eingeschlichen hat, möge hier aufmerksam gemacht werden. Auf 175 g Rhodanbaryum müssen nicht 525 g Alkohol genommen werden, eine Proportion, die den von Hellon und mir daselbst angegebenen Löslichkeitsverhältnissen des wasserhaltigen Rhodanbaryums durchaus nicht entspricht, sondern nur 225 g.

danbaryum vollständig zersetzt ist, wird die filtrirte Lösung vom Alkohol im Wasserbade befreit, der syrupöse Rückstand im zehnfachen Gewichte heissen Wassers aufgenommen, die Lösung am nächsten Tage decantirt, filtrirt und im Wasserbade eingedampft, bis sich die Hauptmenge des Oeles ausgeschieden hat; dieses stellt dann nach dem Trocknen im Vacuum analysenreines Rhodanaceton dar.

Diese Methode, nach der Hellon und ich zur Zeit eine grössere Menge Rhodanaceton dargestellt haben, hat sich auch diesmal bestens bewährt. Sie liefert ein zwar rasch nachdunkelndes, aber sonst genügend reines, öliges Rhodanaceton, das selbst beim längeren Stehen sowie in einer Kältemischung nichts Festes ausscheidet. Eine Schwefel- und eine Stickstoffbestimmung haben wie früher für die Formel C_4H_5SNO gut stimmende Zahlen gegeben.

Mit alkalischen Bisulfiten erwärmt sich das Präparat sehr bedeutend. Als 1 g des Oeles in 19 g Wasser gelöst wurde und mit 1 g reinem krystallisirten Kaliumhydrosulfit geschüttelt wurde, stieg die Temperatur von + 15° auf + 17·5°; ein Parallelversuch mit 1 g $KHSO_3$ und 20 g reinen Wassers, also ohne Rhodanaceton, ergab eine Temperaturerniedrigung von + 15° auf + 13.5°. Von dem Verhalten der Lösung wird später die Rede sein.

Auch gegen Rhodanammonium verhält sich das so dargestellte Rhodanaceton wie damals beschrieben worden ist; bei gehöriger Vorsicht geht es dabei, mit guter Ausbeute, in Rhodanpropimin über. Ebenso zeigt es mit Hydroxylamin die erwartete Umsetzung.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das Oel, welches unter den von Hellon und mir angegebenen Bedingungen erhalten wird, echtes Rhodanaceton ist und dass die entgegengesetzten Behauptungen von Hantzsch und Weber aller Begründung entbehren. Man wird dazu noch später sehen, dass ein in der Kälte flüssiges Oel von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Rhodanacetons überhaupt nur wenig Methyloxythiazol enthalten kann.

Prüfung der Arapides'schen Methode zur Darstellung des Rhodanacetons.

Wenn nun, nach dem Vorhergehenden, von einer Entdeckung des Rhodanacetons durch Arapides auf keine Weise die Rede sein kann, so blieb es immer möglich, dass das von ihm angegebene Verfahren für die Darstellung von Vortheil sein könne; ich habe es daher sorgfältig geprüft.

Das Arapides'sche Verfahren zeichnet sich hauptsächlich dadurch aus, dass wasserfreies Rhodanbaryum statt wasserhaltigen gebraucht wird und die angewandten Lösungsmittel, also der Alkohol und der Aether, im Vacuum neben Schwefelsäure verdunstet werden

und daher gänzlich verloren gehen. Eine so umständliche und kostspielige Arbeitsweise wäre nur dann gerechtfertigt, wenn man so ein besonders reines Product erhalten könnte; dies ist aber keineswegs der Fall.

Ich habe mehrere Darstellungen genau nach den Angaben von Arapides ausgeführt; das krystallisirte Rhodanbaryum wurde also bei 110° so lange erhitzt, bis sich sein Gewicht nicht mehr veränderte, wozu es vieler Stunden und, bei einiger Menge, sogar Tage bedarf; das entwässerte Salz in absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Chloraceton in kleinen Portionen versetzt, wobei auch das bei dieser Verdünnung ziemlich nutzlose Kühlen nicht unterlassen wurde. Arapides schreibt nun vor, das Gemisch nach mehrstündigem Stehen zu filtriren; obwohl aber immer 6 Stunden gewartet wurde, blieb doch noch viel unzersetztes Chloraceton übrig, wodurch das Filtriren sich zu einer sehr unangenehmen Operation gestaltete. Auch im Uebrigen wurde genau nach der Vorschrift verfahren, bis schliesslich der ätherische, durch Chlorcalcium getrocknete Extract neben Schwefelsäure im Vacuum vom Aether befreit war.

Dieses rückständige Oel erklärt nun Arapides für Rhodanaceton in annähernd reinem Zustande; man weiss nicht recht aus welchem Grunde, denn analysirt hat er es, wie er ausdrücklich sagt, keineswegs, denn »bei der Isomerie zwischen Rhodanaceton und Oxythiazol hätte eine Analyse, welche ja auch schon von Tcherniac und Hellon ausgeführt worden ist, keinen Werth gehabt«. Da ich jedoch über die Werthlosigkeit der Analyse in diesem Falle nicht ganz derselben Meinung sein konnte, habe ich in einem der Präparate den Schwefelgehalt bestimmt; ich fand 24.09 statt 27.85 pCt. Schwefel, also ein Minus von nahezu 4 pCt.; dies kann auch gar nicht Wunder nehmen; denn das nach Arapides dargestellte ätherfreie Rhodanaceton enthält eine bedeutende Menge fremder Substanzen, die im Vacuum neben Schwefelsäure nur sehr allmählich entweichen.

Aus mehreren Versuchsreihen möge die folgende als Beispiel wiedergegeben werden; 5.1642 g nach Arapides dargestellten, vom Aether vollkommen befreiten Rhodanacetons verloren neben Schwefelsäure, bei einem mittleren Druck von 22—30 mm:

Nach	20	Stunden	7.45	pCt.
nach weiteren	30	»	1.79	»
» »	24	»	0.73	»
» »	24	»	0.37	»
» »	24	»	0.23	»

Also im Ganzen in 122 Stunden 10.57 pCt.; reines Rhodanaceton verlor unter denselben Bedingungen 0.48 pCt.

Das rückständige, bereits sehr dunkel gefärbte Oel enthielt 27.12 pCt. Schwefel (Theorie 27.85); es war aber immer noch weit davon entfernt, auch nur annähernd rein zu sein, denn es zeigte, nach einer weiter unten zu beschreibenden Methode quantitativ bestimmt, einen effectiven Rhodanacetongehalt von nur 92.04 pCt.; auch liessen sich qualitativ verschiedene Verunreinigungen nachweisen, unter anderen Rhodanwasserstoffsäure.

Ich glaube nicht, dass es weiterer Ausführungen bedarf, um den negativen Werth der Arapides'schen Neuerungen darzuthun. Es war auch kaum ein anderes Resultat von einem Verfahren zu erwarten, welches auf ganz falschen Prämissen fusst, wie dies aus der

Prüfung der Arapides'schen Angaben über die Umlagerung des Rhodanacetons in Methyloxythiazol

unzweideutig hervorgeht; denn wenn ich, bei der Wiederholung seiner Darstellungsoperationen, wenigstens den äusseren Verlauf seiner Beschreibung gemäss gefunden hatte, sollte ich ganz andere Erfahrungen bei der Prüfung seiner Angaben über die angebliche Unbeständigkeit und über die Umlagerung des Rhodanacetons machen. Nach sorgfältiger Untersuchung muss ich diese Angaben als sammt und sonders aus der Luft gegriffen bezeichnen.

So soll nach Arapides das Rhodanaceton sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wie er sagt, allerdings nur allmählich, in Methyloxythiazol umwandeln. Ich muss diese Behauptung entschieden bestreiten; ich habe wässrige Rhodanacetonlösungen von bekanntem Gehalt 24 Stunden stehen lassen und dann wieder das Rhodanaceton bestimmt; in keinem Falle konnte eine merkliche Verminderung constatirt werden. Noch mehr, es ist mir vom Jahre 1883 ein Quantum von über 100 g damals dargestellten Rhodanacetons übrig geblieben: dasselbe war ohne irgend welche Vorsicht aufbewahrt worden und hat ziemlich viel Wasser angezogen. Wäre es nun richtig, dass Rhodanaceton, in Berührung mit Wasser, wie allmählich es auch sei, in Methyloxythiazol übergehe, so hätte es doch jenem zehn Jahre alten Präparat wahrlich nicht an Zeit gefehlt, die besagte Metamorphose in aller Gemüthlichkeit durchzumachen. Dies ist aber absolut nicht der Fall gewesen; das Präparat hat sich zwar dem Aussehen nach sehr verändert, es ist schwarz und undurchsichtig geworden und hinterlässt bei der Behandlung mit seinem 40 bis 50fachen Gewichte Wassers etwa 12 pCt. eines schwarzen unlöslichen Harzes. Wird aber die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt der ätherische Extract ein unter allen Umständen flüssig bleibendes Oel, welches alle Eigenschaften des Rhodanacetons besitzt. Wenn nun bereits der Schluss gezogen werden durfte, dass Methyloxythiazol in

irgendwie erheblicher Menge nicht zugegen sein konnte[1]), so hat das Verhalten desselben Präparates gegenüber Bisulfitlösung den stricten Beweis geliefert, dass das nach Hellon und mir dargestellte Rhodanaceton, selbst nach zehnjährigem Stehen, Methyloxythiazol auch nicht spurweise enthalte: 5 g des Oeles wurden in 25 g 20procentiger Kaliumbisulfitlösung aufgelöst, wobei die Temperatur von + 23° auf + 38° stieg; die Lösung wurde von 0.6 g eines schwarzen, harzigen, in viel Wasser unlöslichen Rückstandes filtrirt, mit viel Aether wiederholt ausgeschüttelt, der ätherische Extract getrocknet und über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet; es hinterblieben einige winzige Tröpfchen eines gelblichrothen, lauchartig riechenden Oeles (0.12 g) welches auch beim längeren Stehen keine Spur des durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit so charakteristischen Oxythiazols ausschieden[2]).

Ich kann mich nun kurz fassen mit Bezug auf eine andere Arapides'sche Behauptung, nämlich dass »wenn man bei der Darstellung des Rhodanacetons aus dem nicht getrockneten ätherischen Extract den Aether abdestillirt, statt ihn nach dem Trocknen im Vacuum abzudunsten, stets, von etwas Schmiere abgesehen, nur das krystallisirte Methyloxythiazol erhalten wird . . . .«

Ich kann kaum begreifen, wie eine solche Behauptung aufgestellt werden kann; gerade das Gegentheil wäre wahr. Aus einem wasserhaltigen ätherischen Rhodanacetonextract lässt sich der Aether ohne irgendwelche Thiazolbildung im Wasserbade abdestilliren; hat man aber mit Chlorcalcium getrocknet, so wird, wenn das Salz nicht ganz rein war, eine gewisse Menge Methyloxythiazol auf Kosten des Rhodanacetons gebildet worden sein; man wird bald sehen warum.

Wenn nun Arapides hinzufügt, dass es sich so erklärt, dass Hantzsch und Weber, die dies Verfahren einschlugen, das Rhodanaceton übersehen mussten, so ist dieser Schluss leider ebenso falsch wie die Angaben, auf die er sich stützt. Man

---

[1]) Bei der directen Bestimmung zeigte das ursprüngliche Präparat einen Werthgehalt von 78.83 pCt. Rhodanaceton.

[2]) Zum Ueberfluss wurde noch das Arapides'sche Oxim bereitet und aus 2 g des 1883er Präparates 1.07 g lufttrocknes Oxim erhalten, was bei einem Gehalt von 78.83 pCt. Rhodanaceton, abgesehen von den Mutterlaugen, etwa 60 pCt. der berechneten Ausbeute macht.

Vor den giftigen Eigenschaften dieses Oxims, das wohl schon zum Rhodanpropimintypus gehören wird, möge bei dieser Gelegenheit gewarnt werden. Die Lösung des Körpers, mit der Epidermis- oder den Schleimhäuten in Berührung gebracht, verursacht, nach Stunden oder Tagen, gemäss der Empfindlichkeit der Gewebe, ein höchst schmerzhaftes Eczem, das von einem starken Jucken und allgemeinen febrilen Erscheinungen begleitet ist und sehr lange anhält.

wird bald sehen, dass die Erklärung dafür, dass Hantzsch und Weber das Rhodanaceton übersehen haben, eine ganz andere, für dieselben weniger günstige ist.

Auch die Behauptung von Arapides, dass das ölige Rhodanaceton am schnellsten in das krystallisirte Oxythiazol übergehe, wenn man es in wässeriger Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, habe ich bei wiederholter Prüfung als ganz unbegründet erkannt; einer so behandelten Lösung entzieht Aether das ursprüngliche Oel, das nur etwas dunkler gefärbt ist, aber von Krystallisation auch keine Spur zeigt.

Zum Schlusse möge noch eine Beobachtung über die Löslichkeit des Methyloxythiazols in Rhodanaceton mitgetheilt werden. Aus der Darstellung von Hantzsch und Genossen gewinnt man den Eindruck, als wären die beiden Substanzen in allen Verhältnissen mit einander mischbar, was durchaus unbegründet ist. Oxythiazol ist mit Rhodanaceton bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur nicht mischbar, sondern in letzterem sogar ziemlich schwer löslich. Als 0.1243 g Methyloxythiazol in 1.260 g Rhodanaceton von bekanntem Gehalt unter gelindem Erwärmen gelöst wurden, schied sich am nächsten Tage, bei einer Zimmertemperatur von + 14° eine reichliche Krystallisation aus, das Oel wurde von den Krystallen getrennt und wieder sein Rhodanacetongehalt bestimmt; aus der Differenz der beiden Werthe konnte die Menge Methyloxythiazol, die in der Lösung war, genau bestimmt werden; sie entsprach 8.2 pCt. des Rhodanacetons, also bedarf es annähernd 12 Theile Rhodanacetons um 1 Theil Methyloxythiazol zu lösen [1]).

Da nun bewiesen ist, dass nach dem von Hellon und mir angegebenen Verfahren echtes Rhodanaceton und nur solches entsteht, so bleibt der Umstand zu erörtern

warum Hantzsch und Weber das Rhodanaceton übersehen haben?

Diese Frage ist leicht zu beantworten; hätten Hantzsch und Weber unser Verfahren genau befolgt, so wäre ihnen das Rhodanaceton sicher nicht entgangen; indem sie aber eine, wie sie meinten unwesentliche, Abänderung trafen, haben sie das Missgeschick gehabt,

---

[1]) Die gegebene Proportion kann auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen; der Versuch ist nämlich, um dem Einwurfe zu begegnen, dass mein Rhodanaceton möglicherweise mit Oxythiazol bereits gesättigt gewesen sei, mit Arapides'schem Präparat, nachdem es im Vacuum ein annähernd constantes Gewicht angenommen hatte, ausgeführt. Bei reinem Rhodanaceton und in einer Kältemischung ist die Löslichkeit viel geringer.

das bereits gebildete Rhodanaceton total zu zerstören. Hantzsch und Weber haben nämlich, um das Rhodanaceton auszusalzen, die wässerige Lösung desselben mit entwässerter Soda gesättigt; wenn sie ihre Arbeit mit etwas mehr Sorgfalt ausgeführt hätten, wäre es ihnen gewiss nicht entgangen, dass das so harmlos scheinende Aussalzen von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, die viel bedeutender ist, als beim Auflösen derselben Soda in reinem Wasser; sie hätten dann vermuthlich herausgefunden, dass das Methyloxythiazol, wie sie es nennen, ein Product der ziemlich complicirten Einwirkung ist, welche die Soda auf das Rhodanaceton ausübt [1]).

In der That, es ist kaum zu glauben, haben Hantzsch und Weber es nur der von ihnen angewandten Soda zuzuschreiben, dass das Rhodanaceton, unter ihren Händen, so spurlos aus dem Reactionsproduct des Chloracetons auf Rhodanbaryum verschwinden konnte.

Die Soda braucht nicht einmal entwässert zu sein, um das Rhodanaceton zu zerstören; sie wirkt ganz ebenso in sehr verdünnter wässeriger Lösung; sie ist auch bei weitem nicht das einzige Agens, welches auf Rhodanaceton in diesem Sinne einzuwirken vermag. Das Rhodanaceton kann bei Gegenwart von Alkalien überhaupt nicht existiren; schon sehr schwach alkalinische Substanzen wie Borax, neutrale schwefligsaure Salze, doppelkohlensaure Alkalien bewirken allmählich die vollständige Zersetzung desselben, rascher und energischer wirken Kalk, Barythydrat und Magnesia; ja sogar eine so schwache Basis wie das Zinkoxyd vermag das Rhodanaceton langsam anzugreifen.

Es kann jetzt erklärt werden, warum Hellon und ich die Anwendung des Chlorcalciums bei der Darstellung des Rhodanacetons gänzlich umgangen haben. Wir hatten nämlich bemerkt, dass die feuchte ätherische Lösung des Rhodanacetons durch Zusatz von Chlorcalcium merklich gefärbt wurde; der Grund hiervon ist folgender: Reines Chlorcalcium wirkt auf Rhodanaceton in wässerig-ätherischer Lösung kaum ein; das gewöhnlich zum Trocknen verwendete Salz aber, insbesondere das geschmolzene, enthält oft mehr oder weniger freien Kalk. Bedenkt man nun, dass, wie ich gefunden habe, ein Theil Kalk mehr als das zwölffache seines Gewichtes an Rhodanaceton zur Umsetzung bringen kann, so kann man sich der Vermuthung kaum erwehren, dass Arapides, der auf die Wahl seines Chlorcalciums wohl keine besondere Sorgfalt verwandt haben wird,

[1]) Ich gehe von der für Hantzsch günstigsten Auffassung aus, nämlich dass ihm die Rolle der Soda bei der Thiazolbildung auch später unbekannt geblieben sei, wie auffallend es auch erscheinen muss, dass er (resp. Arapides), als es sich darum handelte, das Rhodanaceton wieder zu entdecken, das Aussalzen mit Soda wohlweislich unterlassen hat.

möglicherweise in sein Präparat durch ein alkalisches Chlorcalcium mit eigener Hand eine gewisse Menge gerade jenes Oxythiazols hineingebracht haben kann, dessen imaginäre Selbstbildung er durch allerlei Kautelen zu verhindern suchte.

Ist nun einerseits zweifellos dargethan worden, dass das Rhodanaceton nur unter dem Einfluss alkalinischer Agentien Oxythiazol zu liefern im Stande sei, so ist auch andererseits das nicht unwichtige Ergebniss gefördert worden, dass der Mechanismus der Umwandlung des Rhodanacetons ein ganz anderer sein muss, als er nach der Hantzsch'schen Formulirung erscheint; denn die alkalischen Agentien wirken keineswegs katalytisch auf das Rhodanaceton, sondern in gewissen Mengen und indem sie dabei selbst entsprechend verändert werden. Am anschaulichsten offenbart sich die Mitleidenschaft der Alkalien bei der Anwendung von Bicarbonaten; die Einwirkung ist dann von einer langsamen aber stetigen Kohlensäureentwicklung begleitet[1]).

Indem ich nun am Schlusse dieser langwierigen Auseinandersetzungen angelangt bin, erlaube ich mir deren bedeutendsten Ergebnisse in kurzem Résumé zusammenzufassen:

1. Die nach der Methode von Hellon und Tscherniac darstellbare ölförmige Substanz ist echtes Rhodanaceton und enthält unter normalen Bedingungen kein Methyloxythiazol.

2. Die entgegengesetzte Auffassung von Hantzsch und Weber beruht auf einem groben Irrthum.

3. Die von Arapides zur Stütze der Hantzsch'schen Anschauungen geförderten Thatsachen sind, sofern sie sich auf das Rhodanaceton beziehen, sämmtlich unrichtig.

Ueber die rationelle Darstellung des Methyloxythiazols und seine Eigenschaften in reinem Zustande werde ich später berichten.

Freiburg i. Br., den 20. Juli 1892.

---

[1]) Es konnte nicht in meiner Absicht liegen, die unerquicklichen Nebenproducte der Einwirkung des kohlensauren Natrons auf Rhodanaceton näher zu untersuchen, besonders da bei Anwendung von Baryt oder Magnesia viel mehr Aussicht auf eine erfolgreiche Erkenntniss des Reactionsmechanismus vorhanden ist; was die qualitative Prüfung ergeben hat, möge kurz wiedergegeben werden. Abgesehen von einer harzartigen Substanz, welche unter den von Hantzsch und Weber befolgten Bedingungen massenhaft ausfällt, und von öligen Beimengungen, die dem rohen Oxythiazol hartnäckig anhaften, verdient am meisten Interesse ein alkohollösliches, schwefelhaltiges Natronsalz, welches bei der leisesten Anregung, unter reichlicher Harzbildung, Rhodannatrium erzeugt. In geringer Menge entsteht auch ein sehr zersetzlicher basischer Körper, dessen unbeständiges Platinsalz amorph gefällt wird und der in wässriger Lösung einen sehr charakteristischen, an Eruca erinnernden Geruch besitzt.

384. J. Tcherniac: Rhodanaceton, Bestimmung und Darstellung.

(Eingeg. am 25. Juli; vorgetr. von Hrn. A. Reissert.)

Die Reaction zwischen Rhodanaceton und kohlensaurem Natron eignet sich vorzüglich zum Nachweis und zur Bestimmung des ersteren.

Zum qualitativen Nachweis des Rhodanacetons genügt es, die möglichst concentrirte wässerige Lösung desselben mit gesättigter Sodalösung zu vermischen. Enthält die Lösung mehr als 1 pCt. Rhodanaceton, so trübt sie sich sogleich unter Abscheidung eines zuerst farblosen, allmählich rothbraun werdenden Harzes; aber noch weit unter jenem Gehalt verräth sich das Rhodanaceton durch die nach kurzer Zeit eintretende Gelbfärbung und besonders durch den oben erwähnten, eigenthümlichen, erucaartigen Geruch.

Wichtiger jedoch als durch den qualitativen Nachweis wird die Sodareaction dadurch, dass die Wärmeentwicklung, von der sie begleitet ist, zur quantitativen Bestimmung des Rhodanacetons dienen kann. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass diese Wärmeentwicklung, wenn man mit genügend verdünnten Lösungen arbeitet, dem Rhodanacetongehalt direct proportional ist, dass man also, beim Einhalten bestimmter Bedingungen, aus der Temperaturerhöhung den Rhodanacetongehalt berechnen kann. Die Methode, die aus dieser Beobachtung hervorgegangen ist und die ich eine thermoanalytische nennen möchte, hat sich durch Prüfung von künstlich dargestellten Mischungen mit bekanntem Rhodanacetongehalt als zuverlässig erwiesen, und sich später auch in der Praxis bestens bewährt. Diese Methode ermöglicht es, den Werth eines Rhodanacetons, bei Abwesenheit anderer Substanzen, die von kohlensaurem Natron thermisch afficirt werden[1]), rasch und sicher zu bestimmen.

Zur Ausführung der Analysen bediene ich mich des Beckmann'schen Apparates zur Gefrierpunktserniedrigungsbestimmung, an welchem ich, der Natur der Sache gemäss, einige Abänderungen getroffen habe. Zunächst benutze ich als innerstes Gefäss ein unten geschlossenes Rohr von 25 mm innerem Durchmesser und 12 cm Länge, aber ohne seitlichen Stutzen. Das bekannte in Hundertstel Grade getheilte Thermometer ist mittelst eines in der Mitte durchschnittenen Korkes mit seitlichem Einschnitt für den Platinrührer, in das Rohr eingesetzt. Das weite Batterieglas wird leer gelassen.

Um mit Hülfe dieses Apparates eine Rhodanacetonbestimmung zu machen, verfahre ich folgendermaassen: die zu analysirende Sub-

[1]) Also auch von Chloraceton.

stanz, am besten in solcher Menge, dass sie annähernd 1 g Rhodanaceton entspricht, wird in einem 100 ccm fassenden Messkolben abgewogen und durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht, worauf der Kolben bis zur Marke mit Wasser gefüllt wird; der Lösung werden nun mittels einer Pipette 25 ccm entnommen und in das innerste Rohr des Beckmann'schen Apparates gebracht. Nun setzt man den Apparat zusammen, rührt von Zeit zu Zeit, und beobachtet die Temperatur; schon früher hat man in das Batterieglas ein Reagensglas mit Normalsodalösung eingehängt, die nach einiger Zeit dieselbe Temperatur wie die Rhodanacetonlösung angenommen haben wird. Sobald das in der letzteren befindliche Thermometer einen constanten Stand zeigt, der auch beim Umrühren keine Veränderung erleidet, wird der Kork auseinander genommen, das Thermometer an die Wandung des Rohres geschoben und 1 ccm der Normalsodalösung mittels einer Pipette zum Rhodanaceton gebracht; man setzt nun den Kork wieder auf und notirt nach längerem Umrühren den höchsten Stand des Quecksilberfadens. Der Versuch wird nun noch einmal wiederholt, wobei das Resultat höchstens um 0.01 bis 0.02 differiren darf; man nimmt das Mittel der beiden gut stimmenden Bestimmungen. Um aus der erhaltenen Zahl den Procentgehalt an Rhodanaceton in der angewandten Substanz zu berechnen, dient folgende einfache Formel:

$$P = \frac{100000 . D}{178 . S}$$

in welcher S die angewandte Substanzmasse in Milligrammen ist, D das gefundene Mittel der Temperaturdifferenzen in Hundertstel Graden und P der Procentgehalt der Substanz an Rhodanaceton.

Die Zahl 178 ist eine Constante; sie drückt in Hundertstel Graden die Temperaturerhöhung aus, welche von 0.25 g reinsten Rhodanacetons unter den beschriebenen Bedingungen verursacht wird. Diese Zahl ist eine empirische, da vorläufig keine physikalischen Kriterien für die absolute Reinheit des angewandten Rhodanacetons garantiren können.

Von den zahlreichen Bestimmungen, die nach dieser Methode ausgeführt worden sind, mögen einige als Beispiele gegeben werden:

	D	S	P
1. Bei + 12° gesättigte wässerige Lösung	1.025°	9.08 g	6.34 pCt.
2. » + 12° id. » »	2.82°	25 ccm	6.32 »
3. » + 15° » » »	1.16°	10 ccm	6.51 »
4. Wässeriges Destillat	1.165°	100 ccm	0.65 »
5. Präparat vom Jahre 1883	1.915°	1.3689 g	78.59 »
6. Arapides'sches Präparat nach 8 tägigem Vacuum	1.53°	0.961 g	89.44 »

	D	S	P
7. Dasselbe mit Oxythiazol bei + 14° gesättigt	1.42°	0.9736 g	81.94 pCt.
8. Präparat nach neuer Methode . . .	1.70°	0.9727 g	98.18 »
9. Dasselbe durch Thierkohle gereinigt	1.90°	1.0762 g	99.18 »
10. No. 2 nach Behandlung mit 1 pCt. Thierkohle	1.055°	10 cc	5.92 »

Die Möglichkeit, welche durch das eben geschilderte analytische Verfahren zum ersten Male geboten war, das Rhodanaceton sicher zu bestimmen und dasselbe unter verschiedenen Umständen quantitativ zu verfolgen, ist für die Lösung der Aufgabe, die ich mir von Anfang an gestellt hatte, die Darstellung des Rhodanacetons möglichst zu vereinfachen, von grossem Nutzen gewesen.

Meine ersten Versuche hatten zum Zweck, die Umsetzung zwischen Chloraceton und Rhodanbaryum bei Gegenwart einer zur Lösung des Letzteren unzureichenden Menge Aethyl- oder Methylalkohols auszuführen; diese Versuche hatten den gewünschten Erfolg, aber sie wurden nicht fortgesetzt, als sich die unter den Umständen naheliegende Thatsache herausstellte, dass es des Alkohols zur Rhodanacetondarstellung gar nicht bedarf, denn Monochloraceton und Rhodanbaryum reagiren, auch bei Ausschluss von Alkohol, rasch und vollständig unter einander. Auf Grund dieser Beobachtung hat sich ein Verfahren ausarbeiten lassen, welches die Darstellung des Rhodanacetons zu einer der einfachsten und am leichtesten auszuführenden Operation gestaltet; man verfährt wie folgt:

Das Monochloraceton wird mit der äquivalenten Menge krystallisirten Rhodanbaryums und einigen massiven Glaskugeln (Murmeln von etwa 10 g Gewicht) in eine Flasche aus starkem Glas gebracht und oft geschüttelt, wobei, bei höherer Zimmertemperatur, durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser während der ersten Stunden zu kühlen ist. Die Kugeln haben den Zweck, das vorübergehend sehr zäh werdende Gemenge alle Zeit bequem durchschütteln zu können. Ist das Gemisch wieder recht flüssig geworden, so wird es sich selbst überlassen, bis es den Geruch nach Chloraceton vollständig verloren hat, wozu je nach der herrschenden Temperatur annähernd 6 bis 15 Stunden nöthig sind. Am besten setzt man die Operation am Nachmittag in Gang, sodass man Zeit hat, sie während der ersten Stunden zu überwachen, und lässt dann das Gemisch über Nacht stehen.

Das Reactionsproduct wird mit viel Aether geschüttelt, der Aether so vollständig als möglich in einen Scheidetrichter abgegossen und der Rückstand noch zweimal mit Aether ausgewaschen.

Der gesammte ätherische Extract wird zur Entfernung von gelöstem Rhodanbaryum[1]) wiederholt. mit geringen Mengen Wasser ausgeschüttelt, wobei das Wasser, sobald es sich klar abgesetzt hat, jedesmal getrennt wird, bis einige Tropfen des Waschwassers, mit Wasser verdünnt und mit Eisenchlorid geprüft, die Rhodanreaction nur noch schwach zeigen. Der ätherische Extract wird alsdann im Scheidetrichter so lange stehen gelassen, bis er ganz klar geworden ist[2]), vom ausgeschiedenen Wasser getrennt und der Aether im Wasserbade bei 40—50° abdestillirt. Das rückständige Oel wird erkalten gelassen, von einer etwa noch aufschwimmenden geringen wässerigen Schicht getrennt, mit halb so viel Wasser versetzt, als man Chloraceton gebraucht hat, und aus dem Wasserbade bei 40 bis 50° unter möglichst geringem Drucke, während durch eine Capillare ein lebhafter Strom trockner Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet wird, so lange destillirt, bis das Wasser vollständig abgedunstet ist; mit dem Wasser gehen die flüchtigen Verunreinigungen des Rhodanacetons als schweres Oel über[3]).

Das im Kolben zurückgebliebene, genügend getrocknete Oel, obzwar tief braun gefärbt, ist annähernd reines Rhodanaceton[4]).

Ber. für C_4H_5SNO	Gefunden
S 27.85	27.61 pCt.

[1]) Selbst scharf getrockneter rhodanacetonhaltiger Aether nimmt Rhodanbaryum auf: das gelöste Salz durch wässerige Silbersulfatlösung oder durch successive Behandlung mit verd. Schwefelsäure und Bleioxyd zu entfernen, kann nicht empfohlen werden.

[2]) Man gelangt zwar rascher zum Ziele. wenn man mit Chorcalcium trocknet; dass aber, selbst bei Anwendung von vollkommen neutralem Salz, das Product nicht ganz so rein auszufallen scheint, geht daraus hervor, dass es schneller nachdunkelt.

[3]) Ueber die Natur der flüchtigen Nebenproducte wird in der weiter unten folgenden Mittheilung »Zur Kenntniss des Monochloracetons« Aufschluss gegeben.

[4]) Um einen Begriff von dem Verhältniss der angewandten Substanzen und der Ausbeute zu geben, mögen die numerischen Data einer grösseren Operation zusammengefasst werden: es wurden angewandt 300 g Chloraceton Siedep. 118—120° und 500 g krystallisirtes Rhodanbaryum; das Reactionsproduct war successive mit 500, 200 und 100 g Aether behandelt worden, also im Ganzen 800 g, von denen 650 g wiedergewonnen wurden; der ätherische Extract wurde 6mal mit je 25 g Wasser gewaschen und, nach Verjagung des Aethers, mit 150 g Wasser im Vacuum destillirt. Das erhaltene Rhodanaceton betrug 282 g, also über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute; wie man aber später aus dem Studium des angewandten Monochloracetons ersehen wird, muss die Ausbeute thatsächlich von der theoretischen wenig differiren. Vom flüchtigen, in Wasser unlöslichen Destillat, wurden 38 g erhalten. Die ganze Darstellung nahm anderthalb Tage in Anspruch.

0.9727 g thermoanalytisch bestimmt, ergaben eine Temperaturdifferenz von 1.70° (25 ccm), aus welcher sich ein effectiver Rhodanacetongehalt von 98.18 pCt. berechnet.

Es löst sich in Wasser unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes und zeigt sich bei der Prüfung mit Eisenchlorid von Rhodansalz frei; es kann also für alle praktische Zwecke als rein genug betrachtet werden.

Reindarstellung des Rhodanacetons. — Aus dem beschriebenen Material lässt sich ein reineres Product gewinnen, wenn man die gesättigte wässrige Lösung des ersteren mit 1 pCt. Thierkohle in der Kälte behandelt, die filtrirte Lösung mit Aether auszieht und den ätherischen Extract im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet.

Das rückständige Oel ist wenig gefärbt und zeigt bei der Analyse einen Rhodanacetongehalt von 99.18 pCt.[1])

Das reinste Product jedoch, welches ich darstellen konnte, erhielt ich, indem ich die geringe Flüchtigkeit des Rhodanacetons im Wasserdampfe und unter möglichst geringem Drucke benutzte; das Rhodanaceton ist für sich im Vacuum nicht destillirbar; im Wasserdampf unter gewöhnlichem Drucke geht es zwar in geringer Menge über, aber das Destillat ist unrein; vereinigt man jedoch beide Verfahren, so erhält man ein Product, welches den Eindruck einer vollkommen reinen, einheitlichen Substanz macht.

Zu diesem Zwecke wird das annähernd reine Präparat in Wasser gelöst und aus dem Wasserbade, bei einer 40—50° nicht übersteigenden Temperatur, im Kohlensäurestrome unter möglichst geringem Drucke rasch destillirt; das Destillat, welches annähernd 0.7 pCt. Rhodanaceton enthält, wird entweder direct oder als ätherischer Extract über Schwefelsäure im Vacuum vom Lösungsmittel befreit.

Das so gereinigte Rhodanaceton stellt ein Oel von kaum sichtbarer Crêmfarbe und merklichem Lichtbrechungsvermögen dar; von den nicht ganz reinen Präparaten unterscheidet es sich vortheilhaft dadurch, dass es nur sehr langsam nachdunkelt; ein vor 3 Monaten dargestelltes Quantum von etwa 15 g, hat sich, an einem kühlen und dunklen Ort aufbewahrt, nicht gebräunt; das Gelb der ursprünglichen Farbe ist nur etwas schärfer hervorgetreten. Auch in seinem Verhalten gegen Wasser und Bisulfitlösung offenbart es sich als eine vollkommen einheitliche Substanz; es löst sich nämlich vollständig, während die nicht reinen Präparate einen mehr oder minder bedeutenden Rückstand hinterlassen.

[1]) Das Rhodanaceton lässt sich auch durch blosses Schütteln mit Thierkohle annähernd entfärben, das filtrirte Oel ist hellgelb.

Es besitzt das spec. Gewicht 1.200 bei 0° und 1.180 bei + 20°[1]); die von Hellon und mir im Jahre 1883 gefundenen Dichten waren resp. 1.209 und 1.195.

Die Vermuthung, die wir damals, veranlasst durch die Schwerflüchtigkeit der Substanz, ausgesprochen haben, sie könnte möglicherweise polymer sein, hat sich bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult als unbegründet erwiesen; die gefundene Zahl entspricht der einfachen Formel C_4H_5SNO:

g Substanz (in 2 Bestimmungen)	g Eisessig	Erniedrigung	Gefunden	Berechnet
0.3152	15.70	0.66°	118.57	114.84

Die so gereinigte Substanz erzeugt mit kohlensaurem Natron die meiste Wärmeentwicklung, und zwar bewirkt 1 g in 100 ccm Lösung bei Zusatz von 4 ccm Normalsodalösung, also unter den Bedingungen des oben beschriebenen Werthbestimmungsverfahrens, eine Temperaturerhöhung von 7.12°.

Das reine Rhodanaceton löst sich rückstandslos in 14.3 Theilen Wasser bei + 15°; es ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Petroläther, durch welchen es aus seinen organischen Lösungsmitteln gefällt wird; es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, auf dem es schwimmt, leichter in warmem.

Die Veränderung, welche das Rhodanaceton unter dem Einflusse alkalinischer Agentien erleidet, ist bereits besprochen worden. Gegen verdünnte Säuren ist es ziemlich beständig; so kann die wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure einige Minuten gekocht werden, ohne dass die Substanz wesentlich verändert würde.

Von concentrirter Salz- oder Schwefelsäure wird es dagegen unter Wärmeentwicklung und Umwandlung gelöst. Das Studium der hierbei entstehenden Producte soll sobald als möglich in Angriff genommen werden.

[1]) Mit Wasser bei + 4° verglichen.

385. J. Tcherniac: Ueber den Krystallwassergehalt des Rhodanbaryums.

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Auf Grund einer Analyse von Meitzendorff[1]), der im krystallisirten Rhodanbaryum 12 pCt. Wasser gefunden hatte, wird das Salz allgemein mit 2 Mol. Wasser formulirt. Als ich nun, um es auf Monochloraceton einwirken zu lassen, möglichst reines Rhodanbaryum darzustellen versuchte und dabei jeden Schritt analytisch verfolgte, musste es mir auffallen, dass in dem Maasse, als die Reinigung des Salzes fortschritt, der Gehalt an $Ba(SCN)_2 . 2H_2O$ stetig sank, um schliesslich bei etwa 94 pCt. stehen zu bleiben. Dass die Substanz volle 6 pCt. irgend eines fremden Salzes enthalten könne, war von vornherein sehr unwahrscheinlich; sie war aus 99.5 procentigem Rhodanammonium und reinem Barythydrat dargestellt, durch wiederholte Krystallisation und Essorage gereinigt und machte den äusseren Eindruck eines vollkommen reinen, einheitlichen Körpers; das schneeweisse Salz löste sich klar und ohne Rückstand in Wasser und Alkohol, reagirte neutral und zeigte bei der qualitativen Untersuchung keine anderen Bestandtheile, als diejenigen, welche durch die Formel angedeutet waren. Die nun naheliegende Vermuthung, dass der Krystallwassergehalt ein höherer sein müsse, als bisher angenommen war, hat sich in der That bei näherer Untersuchung vollkommen bestätigt:

4.6782 g des gut essortirten Salzes, dessen Rhodanbestimmung einen berechneten Gehalt von 93.70 pCt. $Ba(SCN)_2 . 2H_2O$ ergab[2]) wurde bei 120—130° bis zum constanten Gewichte erhitzt, wozu es 9 Stunden bedurfte. Der Rückstand wog 3.8215 g.

Der Rückstand enthielt nach einer Rhodanbestimmung 100.19 g $Ba(SCN)_2$; es war also vollkommen reines wasserfreies Rhodanbaryum.

4.3027 g eines anderen Präparates (94.1 pCt. $Ba(SCN)_2 2H_2O$) wurden im Wasserluftbade bei 95—96° bis zum constanten Gewicht gehalten, wozu es 55 Stunden bedurfte; der Rückstand wog 3.5147 g und enthielt 99.89 pCt. $Ba(SCN)_2$.

Leichter als durch Erhitzen verliert das krystallisirte Rhodanbaryum sein Wasser neben Schwefelsäure: 9.6910 g wurden über Schwefelsäure bei 30 mm Druck bis zum constanten Gewicht 24 Stunden gelassen: Rückstand 7.9734 g.

---

[1]) Pogg. Annalen, **56**, 63,

[2]) Es fühlte sich trocken an und benetzte Fliesspapier nicht; essortirtes Rhodanammonium enthielt im Mittel 99.5 pCt. NH_4SCN und 0.5 pCt. Feuchtigkeit.

	Berechnet		Gefunden		
	$Ba(SCN)_2 . 2 H_2O$	$Ba(SCN)_2 3 H_2O$			
H_2O	12.45	17.60	18.31	18.32	17.72

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das krystallisirte Rhodanbaryum 3 Mol. Wasser enthält; die auffallende Verschiedenheit, welche es bis jetzt in Beziehung auf den Krystallwassergehalt, vom Rhodancalcium und Rhodanstrontium zeigte, welche beide mit 3 Mol. Wasser krystallisiren, fällt damit weg.

Reines Rhodanbaryum kann demnach, auf die alte Formel berechnet, nicht viel mehr als 94 procentig sein: ergiebt die Analyse ein irgendwie erhebliches Plus, so kann man sicher sein, dass neben dem Baryum ein anderes Metall von niedrigerem Aequivalentgewicht zugegen ist, so ergab zum Beispiel ein von einer chemischen Fabrik als chemisch rein bezogenes Salz einen berechneten Gehalt von 95.01 $Ba(SCN)_2 2 H_2O$; aber abgesehen davon, dass das Salz schon durch sein äusseres Aussehen und qualitatives Verhalten die Etiquette Lügen strafte, — es war nämlich grau und in absolutem Alkohol unvollkommen löslich, — hat es sich auch bei der Analyse als stark natronhaltig erwiesen. Ein Baryum rhodanatum technicum, dessen Rhodanbestimmung sogar 101.11 $Ba(SCN)_2 . 2 H_2O$ ergab, hat sich bei der näheren Untersuchung als ein ziemlich complicirtes Gemisch herausgestellt:

$Ba(SCN)_2 3 H_2O$	63.76
$BaCl_2 2 H_2O$	21.29
$NaSCN$	8.75
Ueberschüssiges Wasser	2.25
Unlöslich in Wasser	0.90
Nicht untersucht und Verlust (Ca. organ. Subst. etc.)	3.05
	100.00

Rhodanbaryumalkoholate.

Bekanntlich löst sich wasserfreies Rhodanbaryum leicht in absolutem Alkohol auf; wird die Lösung im Vacuum neben Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sie durchsichtige Nadeln aus, die sogar in Berührung mit der Mutterlauge sehr rasch verwittern, so dass keine zuverlässige Bestimmung gemacht werden konnte. — Wird die alkoholische Rhodanbaryumlösung im Wasserbade gelinde erwärmt, so setzt sich hauptsächlich wasserfreies Salz ab. Ein etwas befriedigenderes Resultat erhält man wenn man die Lösung freiwillig verdunsten lässt; es schiessen dann allmählich lange glänzende Nadeln aus, die, von beigemengten Efflorescenzen mechanisch getrennt und zwischen Fliesspapier getrocknet, 18—20 pCt. von ihrem Gewicht verlieren. Aus den Formeln $Ba(SCN)_2 C_2 H_6 O$ und $Ba(SCN)_2 2 C_2 H_6 O$ berechnen sich Verluste von 15.36 resp. 25.88 pCt.

Dagegen lässt sich eine Verbindung von Rhodanbaryum mit Methylalkohol ohne Schwierigkeit rein darstellen. 1 Theil wasserfreien Rhodanbaryums löst sich unter bedeutender Erwärmung in etwa 1.3 Theilen Methylalkohol. Lässt man die Lösung freiwillig verdunsten, so scheiden sich allmählich prachtvolle, zolllange, glänzende prismatische Nadeln ab, welche 2 Mol. Methylalkohol im Molekül enthalten.

1.2395 g Substanz, fein gepulvert und rasch abgepresst, verlor beim Erhitzen im Wasserbade 0.2520 g.

Ber. für $Ba(SCN)_2 . 2CH_3OH$		Gefunden.
$2CH_3OH$	20.17	20.33 pCt.

386. J. Tcherniac: Zur Kenntniss des Monochloracetons.

(Eingegangen am 25. Juli.)

[Vorgetragen von Herrn A. Reissert.]

Wie man oben gesehen hat, geht beim Erwärmen des rohen Rhodanacetons mit Wasser im Vacuum öliges Destillat über; dasselbe enthält nur Spuren von Schwefel und Stickstoff, erweist sich dagegen als stark chlorhaltig und geht bei der Destillation zum grössten Theile um 120° über, also nahezu bei derselben Temperatur, wie das angewandte Chloraceton. Die naheliegende Vermuthung jedoch, dass hier unverändertes, der Reaction entgangenes Monochloraceton vorliege, hat sich nicht bestätigt; denn abgesehen davon, dass das Oel den bekannten Geruch des Monochloracetons nicht besitzt, zeigt es auch bei der Behandlung mit Alkalien keine Spur der für das Monochlorderivat so charakteristischen, carminrothen Färbung. Beim Fractioniren verhielt es sich wie ein Gemisch von mindestens zwei, sehr nahe bei einander siedenden Substanzen. Die beiden Hauptfractionen zeigten einen sehr verschiedenen Gehalt an Chlor; der bei 116—118° siedende Theil enthielt 52.60 pCt. Chlor; die Fraction 122—125° dagegen nur 33.32 pCt.; während also der niedrig siedende Theil scheinbar unreines Dichloraceton war (berechnet für $C_3H_4ClO_2$ 55.87 pCt. Cl.), enthielt das höher siedende Product weniger Chlor, als das Monochloraceton (berechnet für C_3H_5ClO 38.34 pCt. Cl). Beide Fractionen, besonders aber die höher siedende, besassen in ausgesprochenem Grade den angenehmen, ätherartigen Geruch, welcher nach **Borsche und Fittig** dem Dichloraceton zukommen soll[1]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 111. Vergleiche dagegen Ch. Chloëz, Ann. de Chim. et de Phys. (6), 9, 165.

Die vollständige Scheidung des ursprünglichen Oeles durch blosse Destillation zu erwirken, war also wenig Aussicht; dagegen zeigte es sich, dass man es durch Bisulfitlösung in zwei Theile trennen kann, in einen sich mit dem Bisulfit verbindenden und in einen zurückbleibenden, indifferenten. Das Oel wurde daher mit überschüssiger Natronbisulfitlösung von bekanntem Gehalt geschüttelt, wobei es sich unter bedeutender Wärmeentwicklung zum grossen Theile löste, und das Ganze mit viel Aether erschöpft. Die Salzlösung wurde darauf mit der für die angewandte Bisulfitmenge berechneten Quantität Chlorcalcium destillirt:

$$2NaHSO_3 + CaCl_2 = 2NaCl + CaSO_3 + SO_2 + H_2O;$$

es wurde ein Oel erhalten, welches vom Wasser getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt, schliesslich zum grössten Theile bei 116°, unter 737 mm Druck, überging. Bei der Analyse erwies es sich als reines Dichloraceton:

	Ber. für $C_3H_4Cl_2O$	Gefunden
Cl	55.87	55.61 pCt.

Das so erhaltene Dichloraceton besass einen zwar etwas stechenden, aber die Schleimhäute keineswegs afficirenden Geruch [1]); dieser erinnerte viel mehr an Chloral als an Chloraceton, und war auch nicht angenehm ätherartig, wie Borsche und Fittig von ihrem Dichloraceton behaupten.

Nachdem sich der in Bisulfit lösliche Körper als reines Dichloraceton herausgestellt hatte, wurde die Untersuchung der aus der Salzlösung durch Aether extrahirten Substanz in Angriff genommen; der ätherische Extract wurde getrocknet und der Aether im Wasserbad abdestillirt; der Rückstand ging bei der Destillation hauptsächlich zwischen 120 und 128° über und concentrirte sich nach viermaligem Fractioniren am Siederohr zum grossen Theile bei 123—125° (Bar. 737 mm); dass aber keine reine Substanz vorlag, geht aus den Analysen hervor:

Cl	28.67	—	— pCt.
C	—	48.74	48.93 »
H	—	6.86	6.80 »

Die Dampfdichte im Amylalkoholdampf nach V. Meyer ergab 4.478, mit Luft verglichen; berechnetes Moleculargewicht 129.27.

Aus allen diesen Zahlen lässt sich kein einfacher Ausdruck ableiten; am besten passt noch die Formel C_5H_9ClO, jedoch ist nicht ersichtlich, wie ein solcher Körper aus dem Atomcomplex des Acetons hervorgehen kann. Es wird wohl bei einer grösseren Menge später gelingen, den Körper rein genug darzustellen, um seine Natur mit

[1]) S. Ch. Chloëz, loco cit.

Sicherheit feststellen zu können. Auf einen Punkt möge jedoch schon jetzt aufmerksam gemacht werden: dieser Körper besitzt, frisch dargestellt, in hohem Grade den angenehm ätherartigen Geruch, von dem bereits die Rede gewesen ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass hier das wohlriechende Princip des Borsche und Fittig'schen Dichloracetons isolirt vorliegt[1]).

Unternimmt man es nun, die gefundenen Thatsachen für die Kenntniss des Monochloracetons zu verwerthen, so gelangt man zu einem ganz unerwarteten Ergebniss: das Monochloraceton wie es nach Barbaglia erhalten wird, dem Verfahren welches für die Darstellung grösserer Mengen allein in Betracht gezogen werden kann, ist, der allgemeinen Meinung entgegen, keine einheitliche Substanz, sondern ein ziemlich complicirtes Gemisch; und zwar darf man nicht meinen, dass die fremden Beimengungen proportional unbedeutend sind; es können dieselben im Gegentheil, selbst bei einem sorgfältigst dargestellten Präparate über 15 pCt. der Gesammtmenge ausmachen.

Ich habe mich durch diese überraschende Wahrnehmung veranlasst gesehen, sowohl in meinem ursprünglichen Präparate das Chlor wieder zu bestimmen, als auch die Producte anderer Darstellungen auf ihren Chlorgehalt zu untersuchen; das Resultat war stets dasselbe, für die Formel C_3H_5ClO genau stimmend:

Ber. für C_3H_5ClO	Gefunden	
38.34	38.39	38.61 pCt.

Damit der Chlorgehalt der Präparate, trotzdem das chlorreichere Dichloraceton unter den isolirten Beimengungen vorherrscht, nicht merklich höher ausfalle, müssen die ersteren eine gewisse Menge Aceton enthalten; nun habe ich zwar im flüchtigen Destillate vom rohen Rhodanaceton immer nur sehr wenig Aceton gefunden, aber dies kann, der Natur der Operationen nach: Abdampfen im Wasserbade und Destillation im Vacuum, keineswegs befremden; das Aceton muss unter diesen Bedingungen theilweise mit dem Aether übergehen theilweise sich im Vacuum verflüchtigen. Auffallend bleibt es jedenfalls, dass ein solches Gemisch gerade denselben Chlorgehalt besitzen soll, wie das Monochloraceton; in Wirklichkeit aber wird ein Dilemma geklärt, dessen entgegengesetzter, zum Mindesten ebenso auffälliger Schluss jetzt richtig gestellt wird, es war nämlich bis jetzt gar nicht einzusehen, warum bei der Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Aceton, bei welcher doch bekanntermaassen mehrfach gechlorte Acetone und polymeres Dichloraceton entstehen, gerade vom einfachen Dichloraceton gar

[1]) Dass das Dichloraceton von Borsche und Fittig einen chlorärmeren Körper enthalten habe, geht aus der von denselben mitgetheilten Analyse hervor; sie fanden 53 statt 55.87 pCt. Chlor.

keine Spur gebildet werden sollte; denn nur im letzteren Falle könnte man annehmen, dass das Monochloraceton kein Biderivat enthalte; war aber das Dichloraceton einmal gebildet, so musste es natürlich, wegen der Uebereinstimmung der Siedepunkte, mit dem Monochloraceton zusammen übergehen und konnte durch blosse Fractionirung nicht getrennt werden.

Aus dem Vorhergehenden folgt auch, dass Monochloraceton und Rhodanbaryum sich bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ umsetzen, denn bestimmt man einerseits die Ausbeute an Rhodanaceton und zieht man andererseits die wegfallenden indifferenten Substanzen in Betracht, so kommt man zu dem Schluss, dass das ganze Monochloraceton, ohne Verlust und ohne Nebenreactionen, in Rhodanaceton umgewandelt sein müsse. Das Rhodanbaryum aber wird sich voraussichtlich, seiner selectionirenden Wirkung wegen, dazu verwenden lassen, um sowohl im Chloraceton den effectiven Gehalt an Monochlorderivat zu ermitteln, als auch um aus dem Dichloraceton einen etwaigen Gehalt an Monochlorproduct entfernen zu können.

387. Victor Meyer und Wilhelm Wachter: Ueber Jodosobenzoësäure.

(Eingegangen am 8. August.)

Löst man Orthojodbenzoësäure in rauchender Salpetersäure, so findet Erwärmung statt. Kocht man zur Vollendung der Reaction einige Augenblicke auf, lässt erkalten und giesst in Wasser, so scheidet sich eine Säure aus, die man durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhält. Zumal aus verdünnter Lösung — bei Anwendung von dreimal so viel kochendem Wasser, als zur Lösung erforderlich ist — gewinnt man sie in sehr hübschen, atlasglänzenden Blättchen, während sie aus concentrirter heisser Lösung in Krystallkörnern niederfällt. Die Säure ist stickstofffrei und enthält ein Atom Sauerstoff mehr als die Jodbenzoësäure, wie folgende Analysen zeigen:

	Ber. für $C_7H_5JO_3$	Gefunden			
C	31.8	31.5	—	—	pCt.
H	1.9	2.6	—	—	»
J	48.1	47.89	48.60	48.05	»

Die Verbrennungen gelingen nur bei Vorlegung mehrerer Silberspiralen, da sonst, selbst bei Anwendung einer sehr langen Schicht von chromsaurem Blei, freies Jod übergeht. — Die Säure schmilzt

bei 209° unter Zersetzung und Gasentwicklung [o-Jodbenzoësäure schmilzt bei 162° ohne Zersetzung]; beim Erhitzen im Tiegel oder Röhrchen verpufft sie. Sie wirkt stark oxydirend und scheidet z. B. aus Jodkaliumlösung Jod ab. Diese Zersetzung verläuft quantitativ, wenn man die Säure mit Jodkalium-Lösung, die mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, längere Zeit stehen lässt oder besser kurze Zeit kocht. Um das ausgeschiedene Jod titriren zu können, nahmen wir die Zersetzung im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade vor. Die Jodkaliumlösung und die verdünnte Schwefelsäure waren zuvor durch Auskochen von Luft befreit, das Rohr war mit Kohlensäure gefüllt.

0.2370 g Säure gaben eine jodhaltige Lösung, welche, ohne dass von der ausgeschiedenen Jodbenzoësäure abfiltrirt wurde, direct mit Natriumhyposulfit titrirt wurde. Zur Entfärbung wurden 18.08 ccm Hyposulfitlösung verbraucht.

	Berechnet	Gefunden
Activer Sauerstoff	6.01	6.05 pCt.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entwickelt die Säure Chlor und geht dabei wieder in *o*-Jodbenzoësäure über. In Ammoniak gelöst und mit Zinkstaub einen Augenblick erwärmt, giebt die Säure glatt Benzoësäure. Auch Orthojodbenzoësäure geht bei der gleichen Behandlung in Benzoësäure über.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Jodosobenzoësäure gegen Basen. Als echte Säure ist sie dadurch charakterisirt, dass sie sich in Soda leicht löst und durch Säuren wieder ausgefällt wird. Ebenso löst sie sich in Ammoniak. Fügt man zu der Lösung in Ammoniak Silbernitrat, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher aber kein Silber enthält, sondern aus reiner Jodosobenzoësäure besteht. Die so erhaltene Säure ergab nach dem Umkrystallisiren aus:

	Berechnet	Gefunden
J	48.10	47.97 pCt.

Hiernach erscheint es von Interesse, das elektrische Leitvermögen der Säure zu bestimmen und es mit demjenigen der *o*-Jodbenzoësäure zu vergleichen. —

Die mitgetheilten Beobachtungen führen für die neue Säure zu der Formel:

$$C_6H_4<^{J=O}_{COOH},$$

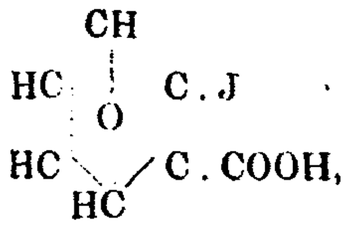
nach welcher sie als Jodosobenzoësäure zu bezeichnen ist, wenn man die Gruppe $-J=O$ als Jodosogruppe, entsprechend der Nitrosogruppe $-N=O$, bezeichnet. Die Zersetzung mit angesäuerter Jodkaliumlösung verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_7<^{J=O}_{COOH} + 2HJ = H_2O + C_6H_4<^{J}_{COOH} + J_2.$$

Die bei dieser Reaction wiedergebildete Jodbenzoësäure schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren scharf bei 162° C und gab bei der Analyse:

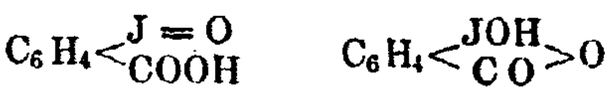
Ber. für Jodbenzoësäure	Gefunden
J 51.21	51.6 pCt.

Ausser der angeführten Constitutionsformel könnte etwa noch die folgende in Betracht gezogen werden:

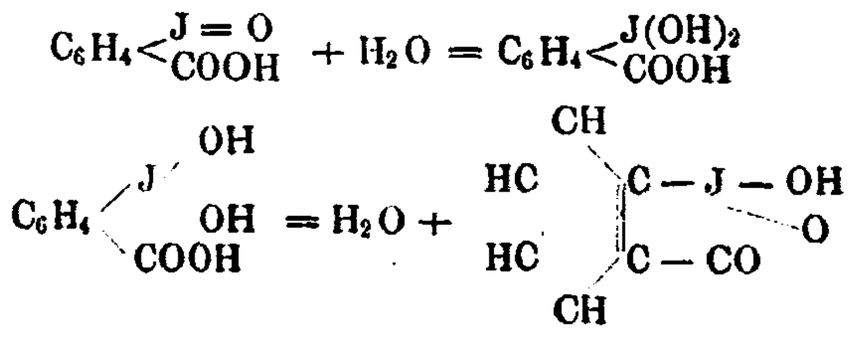


welche aber der inneren Wahrscheinlichkeit um so mehr entbehrt, da die Orthobrombenzoësäure durchaus keine analoge Reaction zeigt, sondern durch Salpetersäure unter den gleichen Bedingungen nur nitrirt wird. Die neue Reaction ist daher wohl auf eine Eigenthümlichkeit des Jodatomes zurückzuführen. Andere Formeln, welche in der Säure chinon-, keton- oder hydroxylartig gebundenen Sauerstoff annehmen würden, werden dadurch widerlegt, dass die Säure durch nascirenden Wasserstoff glatt in Benzoësäure, nicht aber in eine Oxybenzoësäure verwandelt wird.

Wir haben die neue Reaction bisher nur bei der Orthojodbenzoësäure beobachtet, während *m*- und *p*-Jodbenzoësäure nach den vorliegenden Angaben durch Salpetersäure einfach nitrirt werden. Sollte die Reaction — wie wir aber heute noch keineswegs sicher behaupten können — nur dann eintreten, wenn Jod und Carboxyl benachbart stehen, so könnte die Säure auch als eine tautomere Form der Jodosobenzoësäure aufgefasst werden:



Dies würde die Anwesenheit eines fünfgliedrigen Ringes voraussetzen und erklären, wieso die Reaction gerade in der Ortho-Reihe eintritt. Der Uebergang der ersten Form in die zweite wäre folgendermaassen verständlich zu machen:



Jodosobenzoësäure entfärbt Kaliumpermanganat leicht. Wir wollen versuchen, so zur Jodo-Benzoësäure $C_6H_4<^{JO_2}_{COOH}$ zu gelangen. Mit Anilin sowie mit *o*-Amidobenzoësäure in eisessigsaurer Lösung erwärmt giebt die Jodosobenzoësäure beim Erwärmen tief braunrothe Lösungen. Die Analogie mit der Stickstoffreihe lässt erwarten, dass man so die den Azoverbindungen entsprechenden Derivate der Gruppe $-N=J-$ erhalten wird.

Die Untersuchung der jodirten Phenole-, Oxysäuren, Polycarbonsäuren u. s. w. auf analoges Verhalten, sowie die Ausdehnung der Reaction auf Körper der aliphatischen Reihe wird uns natürlich ebenfalls beschäftigen.

Ferner ist zu prüfen, ob man durch Behandlung von aromatischen Substanzen mit Schwefelsäure und Jodsäure, $-JO_2OH$, entsprechend der Reaction der Salpetersäure NO_2OH — Verbindungen mit der Gruppe $-JO_2$ erhalten kann. Wir können vorläufig nur mittheilen, dass Benzol beim Zusammenbringen mit Jodsäure und Schwefelsäure äusserst heftig reagirt und auf Zusatz von Wasser einen festen Körper abscheidet, welchen wir noch näher untersuchen werden.

Wir beabsichtigen diese Reaction nach allen Richtungen weiter zu verfolgen und hoffen, nach den Herbstferien weitere Mittheilungen machen zu können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

388. A. Russanow: Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Methylenjodid.

(Eingegangen am 8. August.)

In der Erwartung, zu dem wenig bekannten Dinitromethan zu gelangen, liess vor Kurzem V. Meyer [1]) Silbernitrit auf Methylenjodid einwirken; er erhielt indessen so nur Jodnitromethan, $CH_2J.NO_2$, auffallenderweise auch bei einem Ueberschusse an Silbernitrit. Diesen bisher unbekannten Nitrokörper habe ich näher untersucht.

Jodnitromethan, $CH_2J.NO_2$.

Wie schon erwähnt wurde [2]), kann diese Verbindung am besten in Form ihres Natriumsalzes isolirt werden. Zur Darstellung verfährt

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 4243.

[2]) loc. cit.

man folgendermaassen: 3 g Methylenjodid werden mit 20 ccm Aether verdünnt und mit einem Ueberschusse (etwa 5 g) Silbernitrit versetzt; um die Reaction zu beschleunigen, fügt man noch eine Spur Jod hinzu. Dann erwärmt man vorsichtig 3/4 Stunden zum Sieden, lässt erkalten und dann noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die ätherische Lösung wird abfiltrirt und der Filterrückstand wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit dem gleichen Volum absol. Alkohol versetzt und das Jodnitromethan mit Natriumalkoholat als Natriumsalz gefällt. Nach einigen Minuten saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn zuerst mit einem Gemisch aus gleichen Volumen absol. Alkohol und Aether und schliesslich nur mit Aether aus, nimmt ihn vom Filter und trocknet ihn über Schwefelsäure. Nach diesem Verfahren erhält man aus 3 g Methylenjodid 0.5—0.8 g Natriumsalz des Jodnitromethans. Analyse:

Ber. für $CHJNO_2Na$	Gefunden
Na 11.0	11.7 pCt.

Das Natriumjodnitromethan bildet eine weisses Pulver, das ein wenig hygroskopisch ist; beim Erhitzen explodirt es; es lässt sich nicht lange aufbewahren, sondern wird bald grau und zersetzt sich.

Durch Auflösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether gewinnt man das freie Jodnitromethan, als ein Oel von stechendem Geruche, das sehr bald Jod abscheidet.

Die Darstellung der zur Charakterisirung des Körpers geeigneten Azoverbindungen verlangt grosse Vorsicht, da sonst ein Gemisch schwer zu trennender Producte entsteht. Man benutzt am besten die nach Knoevenagel frisch dargestellten festen Diazochloride und zwar etwas weniger als die Reactionsgleichung verlangt. Ein Ueberschuss von Diazoverbindung stört die Reaction besonders und kann sogar zu ganz anderen, jodfreien Producten, namentlich zu den bekannten Derivaten des Nitromethans führen.

Das Natriumjodnitromethan wird in 400 Th. Wasser gelöst und zu der mit Eis gut gekühlten Lösung Diazobenzolchlorid, resp. Diazotoluolchlorid, in 50 Th. Wasser gelöst, gegeben. Die abgeschiedene Azoverbindung saugt man schnell ab, wäscht mit Wasser nach, löst das Rohproduct in wenig Essigäther, verdünnt stark mit Alkohol und fällt fractionirt mit Wasser, indem man jedes Mal den Niederschlag mit conc. Schwefelsäure prüft. Die Jodnitromethanderivate lösen sich in Schwefelsäure mit carminrother Farbe auf, dagegen die Nitromethanderivate bekanntlich mit violetter (bei einem Benzolrest) oder mit blauer (bei einem Toluolrest). Hat man einen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit carminrother Farbe auflöst, erhalten, so fällt man das Ganze mit Wasser und trennt die Krystallmasse von der in den meisten Fällen trüben Flüssigkeit durch

ein Filter. Bei gut verlaufener Reaction ist das Product sofort fast rein; sonst bietet die Reinigung grosse Schwierigkeiten und die Jodbestimmungen liefern dann Zahlen, die hinter den theoretischen um etwa 2 pCt. und mehr zurückbleiben.

Jodnitromethanazobenzol, $CHJNO_2—N_2—C_6H_5$.

Der Körper bildet orangegelbe, unter dem Mikroskop erkennbare feine Nädelchen. Die Krystalle schmelzen bei 110—112°, indem sie sich vollständig zersetzen; in conc. Schwefelsäure sind sie mit carminrother Farbe löslich, die bald in Grau übergeht. Analyse:

	Ber. für $C_7H_6N_3O_2J$	Gefunden I.	II.	
N	14.43	14.76	—	pCt.
J	43.64	—	43.30	»

p-Toluolazojodnitromethan, $p\text{-}CH_3 . C_6H_4 — N_2 — CHJNO_2$.

Orangegelber krystallinischer Körper, unter dem Mikroskop kleine Nädelchen; zersetzt sich bei 108—110°; in Schwefelsäure mit carminrother Farbe löslich. Dieser Körper ist kaum von dem oben beschriebenen zu unterscheiden. Analyse:

	Ber. für $C_8H_8N_3O_2J$	Gefunden I.	II.	
J	41.64	40.86	40.91	pCt.

Wie schon bemerkt erhält man, wenn man ohne besondere Vorsicht und in concentrirten Lösungen azotirt, unter Eliminirung des Jodatomes fast glatt die prächtig kirschrothen Nadeln des Benzolazonitromethans, $C_6H_5 . N_2 . CH_2NO_2$ (resp. *p*-Toluolazonitromethans), $p\text{-}C_6H_5 . C_6H_4 . N_2 . CH_2NO_2$.

Hrn. Prof. V. Meyer, welcher mich zu dieser kleinen Arbeit veranlasst hat, spreche ich für seinen gütigen Rath meinen besten Dank aus.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

389. F. Keppler und Victor Meyer: Nachtrag zu unserer Abhandlung: Ueber 1,3-Dinitropropan[1]).

(Eingegangen am 8. August.)

In unserer ausführlichen Abhandlung über 1,3-Dinitropropan theilten wir mit, dass wir bei der Reduction dieses Körpers mit Zinkstaub und Essigsäure nur Ammoniak erhalten haben, und dass wir versuchen würden, durch Reduction nach der Tafel-Goldschmidt-schen Methode mit Natriumamalgam und Eisessig Trimethylendiamin zu gewinnen.

Nachdem wir seither neues Material hergestellt, haben wir diesen Versuch ausgeführt und dabei in der That, neben viel Ammoniak, eine kleine Menge der gesuchten Base erhalten.

7 g Natrium-Dinitropropan wurden in 100 g Wasser gelöst, mit 40 g Eisessig versetzt, dann allmählich 500 g 2½ procent. Natriumamalgam eingetragen, wobei die Temperatur durch Kühlung unter 25° C. gehalten wurde. Zur Trennung des Trimethylendiamins von Ammoniak verfuhren wir nach dem von Emil Fischer[2]) angegebenen Verfahren. Das schliesslich erhaltene Chlorhydrat erwies sich frei von Ammoniak und gab ein Platinsalz, welches wir analysirten:

	Berechnet für $(CH_2)_3(NH_3Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	40.22	40.33 pCt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

390. J. W. Brühl: Ueber Dipropargyl und Benzol.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Während im Grossen und Ganzen zwischen der Wärmeenergie und den spectrometrischen Constanten der organischen Körper eine einfache Correlation besteht, so dass zum Beispiel bei isomeren Verbindungen in der Regel dem grösseren Wärmeinhalt auch die grössere Molecularrefraction und Moleculardispersion entspricht, findet man in gewissen Fällen diese Regel durchbrochen. Dies findet nämlich bei solchen Substanzen statt, in welchen aus ihrem chemischen Verhalten auf das Vorhandensein einer bedeutenden intramolecularen Spannung geschlossen worden ist. Derartige Körper sind beispielsweise die

[1]) Diese Berichte XXV, 1709.
[2]) Diese Berichte XVII, 1799.

Alkylenoxyde und das Trimethylen. Ich habe vor Kurzem gezeigt[1]), dass während die moleculare Verbrennungswärme der Alkylenoxyde ungefähr gleich ist derjenigen der isomeren Olefinalkohole, oder sogar noch etwas grösser, umgekehrt die Molecularrefraction und auch die Moleculardispersion der Alkylenoxyde eine beträchtlich kleinere ist, als bei den isomeren Olefinalkoholen. Ebenso verhält sich das Trimethylen[2]). Seine Wärmeenergie ist annähernd gleich oder noch etwas grösser als die des isomeren Propylens, während Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bei dem Trimethylen viel kleiner sind, als bei dem Propylen.

Es ist zur Zeit noch nicht möglich aus der Constitutionsformel einer ungesättigten Verbindung ihren Wärmeinhalt voraus zu berechnen, weil noch der Einblick betreffs des quantitativen Einflusses der Spannungszustände in den verschiedenen Körpern fehlt. Nach den bisherigen Erfahrungen sind diese Spannungszustände auf das spectrometrische Verhalten von keinem merklichen Einfluss, sondern hauptsächlich die Bindungs- oder Sättigungszustände, deren optischer Effekt im Wesentlichen festgestellt ist. Daher konnten auch die spectrometrischen Constanten der Alkylenoxyde und des Trimethylens aus den Structurformeln dieser Körper im voraus abgeleitet werden, wie bei den anderweitigen ungesättigten Verbindungen, und die so a priori berechneten Werthe ergaben sich als mit der Erfahrung übereinstimmend.

Da bisher nur sehr wenige Körper von ausgesprochener intramolecularer Spannung bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht worden sind, so ist die Herbeischaffung weiteren thatsächlichen Materials durchaus nothwendig. Für die optische Untersuchung bieten natürlich zunächst diejenigen Substanzen das meiste Interesse, deren calorimetrische Constanten bereits vorliegen. Nach den Derivaten des Aethylenoxyds und Trimethylens habe ich daher vorerst das Dipropargyl untersucht. In der Folge hoffe ich weiteres Material beizubringen.

Die Verbrennungswärme des Dipropargyls ist sowohl von Berthelot[3]) als auch von Thomsen[4]) bestimmt worden:

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 650 und 656 (1891).

[2]) J. W. Brühl, loc. cit. XXV, 1952 (1892).

[3]) M. Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 23, 194 (1881).

[4]) J. Thomsen, thermochem. Unters. 4, 76 (1886). Die Zahl Thomsen's ist wahrscheinlich, infolge Anwendung des sogen. Universalbrenners, etwas zu hoch; vergl. Stohmann, Journ. für prakt. Chem. (2) 35, 136 (1887).

	Verbr.-Wärme pro Gr. Mol. Druck const. Cal.	
Dipropargyl, Dampf . . .	854.5	Berthelot.
» » . . .	882.9	Thomsen.

Diese Zahlen stimmen freilich wenig mit einander überein, der Unterschied beträgt 3.3 pCt. Die Ursache dieser mangelhaften Uebereinstimmung rührt wahrscheinlich zum grössten Theil (siehe weiter unten) von der fast unüberwindlichen Schwierigkeit, das Dipropargyl in absolut reinem Zustande zu erhalten, her. Im vorliegenden Falle kommt es indessen auf die vollkommene Genauigkeit jener Zahlen weniger an, von grösserer Bedeutung ist ihre Vergleichbarkeit mit der Verbrennungswärme des Benzols und diese Vergleichung ist jedenfalls zulässig. Für Benzol ist gefunden worden:

	Verbr.-Wärme pro Gr. Mol. Druck const. Cal.	
Benzol, Dampf	784.1	Berthelot[1]),
» »	787.5	Stohmann[2]),
» »	787.9	Thomsen[3]).

Die vorstehenden Messungen zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung und es ergiebt sich unzweifelhaft, wenn auch die Zahlen für das Dipropargyl nur angenähert richtige sind, dass die Verbrennungswärme des letzteren Körpers eine viel grössere ist als die des Benzols. Hieraus folgt, mit der chemischen Erfahrung übereinstimmend, dass die intramoleculare Spannung im Dipropargyl eine viel beträchtlichere ist.

Da im Dipropargyl zwei Acetylenbindungen, im Benzol aber drei Aethylenbindungen angenommen werden, und da die spectrometrischen Aequivalente der Acetylen- und der Aethylenbindung sich nur wenig von einander unterscheiden, so habe ich bereits in meiner Mittheilung »über die Beziehungen zwischen den spectrometrischen Constanten und der chemischen Constitution des Epichlorhydrins, des Acet- und Paraldehyds und des Benzols«[4]) die Vermuthung ausgesprochen, dass sich Dipropargyl und Benzol in Bezug auf Molecularrefraction und

[1]) M. Berthelot, loc. cit., 193.

[2]) F. Stohmann, Journ. für prakt. Chem. (2) 33, 257 (1886).

[3]) J. Thomsen, diese Berichte XV, 328 (1882). Mit Anwendung des Universalbrenners fand Thomsen später (Unters. 4, 61) einen etwas grösseren Werth, nämlich 799,3 Cal.

[4]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 665 (1891).

Moleculardispersion umgekehrt zu einander verhalten werden, wie hinsichlich der Verbrennungswärme. Diese Annahme hat sich, wie aus dem Folgenden ersichtlich, bestätigt gefunden.

Die beobachtete und die aus der Constitution der Körper a priori berechnete Molecularrefraction wird jetzt nicht mehr allein in Bezug auf den rothen Strahl α des Wasserstofflichtes verglichen, sondern neuerdings auch, nachdem Conrady[1]) die Atomrefraction für Natriumlicht berechnete, in Bezug auf dieses. Das Refractionsäquivalent der Acetylenbindung für diese Lichtart ist von Conrady nicht abgeleitet worden, und da wir dieses Werthes hier bedürfen, so habe ich die betreffende Constante aus meinen früheren Beobachtungen an Propargylverbindungen[2]) und an dem Heptiden[3]) ermittelt.

Zieht man von der beobachteten Molecularrefraction dieser Körper in Bezug auf Natriumlicht: $\left(\frac{n^2_{Na}-1}{n^2_{Na}+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}_{Na}$ das der empirischen Formel entsprechende Refractionsäquivalent $r_{Na}C_a + r_{1Na}H_b + r_{2Na}O'_c + \ldots = \mathfrak{R}_{Na}$ ab, so ergeben sich nachstehende Werthe:

			Differ.
Propargylalkohol . .	$C_3H_4O' \equiv$	$\mathfrak{M}_{Na} = 14.91$	1.68
	C_3H_4O'	$\mathfrak{R}_{Na} = 13.23$	
Propargyläthyläther .	$C_5H_8O< \equiv$	$\mathfrak{M}_{Na} = 24.67$	2.07
	$C_5H_8O<$	$\mathfrak{R}_{Na} = 22.60$	
Propargylacetat . .	$C_5H_6O<O'' \equiv$	$\mathfrak{M}_{Na} = 24.70$	1.92
	$C_5H_6O<O''$	$\mathfrak{R}_{Na} = 22.78$	
Heptiden	$C_7H_{12} \equiv$	$\mathfrak{M}_{Na} = 32.62$	2.50
	C_7H_{12}	$\mathfrak{R}_{Na} = 30.12$	
Mittleres Refractionsäquivalent r_{Na} für $\equiv$			2.04

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass der hier abgeleitete Werth r_{Na} für die Acetylenbindung, ebenso wie der früher von mir[4]) in Bezug auf rothes Wasserstofflicht gegebene $r_\alpha = 2.22$ und wie auch das Dispersionsäquivalent $r_\gamma - r_\alpha = 0.19$ nur als vorläufige Näherungswerthe zu betrachten sind, zu deren genauerer Feststellung ein grösseres Beobachtungsmaterial herbeizuschaffen sein wird. Diese Näherungswerthe ermöglichen es immerhin die spectrometrischen Constanten des Dipropargyls mit den aus der Formel $C_6H_6 \equiv_2$ approximativ berechenbaren zu vergleichen, was im Nachstehenden geschehen soll.

[1]) E. Conrady, Zeitsch. phys. Chem. 8, 210 (1889).
[2]) J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 200, 139 (1880).
[3]) J. W. Brühl, a. a. O. 235, 1 (1886).
[4]) J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 187 (1891).

Die Untersuchung des Dipropargyls ist mir ermöglicht worden durch die ausserordentliche Gefälligkeit meines verehrten Freundes, Hrn. Prof. Louis Henry in Löwen, welcher mich schon in meinen früheren Arbeiten durch Ueberlassung der anderweitigen kostbaren Propargylverbindungen auf das Wirksamste förderte. Dies ist auch im vorliegenden Falle wieder geschehen und Hr. Henry hat mich dadurch auf's Neue zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Ich erhielt zwei Zusendungen frisch dargestellten Dipropargyls, das eine Mal ca. 8 g, später nicht weniger als 40 g dieses sehr kostbaren Präparates. Nachdem sich bei der ersten Probe herausgestellt hatte, dass das Dipropargyl selbst bei vorsichtigster Destillation im Wasserbade nicht ohne Veränderung übergeht und jedes Mal bedeutende Mengen eines gelben harzigen Rückstandes hinterlässt — wahrscheinlich Polymerisations- und vielleicht auch Oxydationsproducte — und da ferner auch die Reinigung durch die Cuproverbindung nach Henry's Mittheilung zu keinem befriedigenden Resultate führt[1]), so wurde bei der zweiten Probe ein anderes Verfahren eingeschlagen. Der Kohlenwasserstoff wurde nämlich ohne jegliche Erwärmung, im Vacuum, unter Einleitung eines langsamen Luftstromes wiederholt destillirt. Das erste Mal hinterblieb hierbei eine sehr beträchtliche Menge Harz, welches sich aus dem Dipropargyl beim Stehen, auch in gewöhnlicher Temperatur und in verschlossenen Gefässen, stets bildet. Bei der alsbald wiederholten fractionirten Destillation ging dagegen die absolut farblose Flüssigkeit unter Hinterlassung eines nur sehr geringen Rückstandes über. Der flüchtigste Antheil, welcher bei Weitem die Hauptmenge darstellte, wurde besonders aufgefangen. Derselbe war bei einem Drucke von ca. 46 mm constant bei 19.5° übergegangen. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Dipropargyls im Vacuum ist die Destillation, falls die Dämpfe nicht durch ein langes, in eine Kältemischung eingebettetes Schlangenrohr geleitet und in ebenso gekühlten Vorlagen aufgefangen werden, mit sehr bedeutenden Verlusten verbunden.

Während nach Henry's Mittheilungen (loc. cit.) das Dipropargyl infolge seiner Polymerisirbarkeit beim Erwärmen keinen constanten Siedepunkt unter Luftdruck zeigt (nach meinen Beobachtungen destillirt es unter diesen Umständen zum grössten Theil zwischen 80 und 90°) siedet es also unter stark vermindertem Druck und ohne Erwärmung ganz constant. Die unter ca. 46 mm bei 19.5° übergangene, ganz farblose Flüssigkeit hält sich indessen, obwohl sofort in ein Glasrohr eingeschmolzen und in's Dunkle gestellt, auch nicht einige Stunden unverändert. Die des Abends präparirte Substanz war am nächsten Morgen, als sie in Untersuchung genommen wurde, bereits so intensiv

[1]) L. Henry, diese Berichte XIV, 402 (1881).

gelb gefärbt, dass die optischen Constanten für das violette Ende des Spectrums, wegen der starken Absorption, selbst mit dem mir zur Verfügung stehenden ausgezeichneten Apparate und bei Anwendung des intensivsten Inductionsstromes nur angenähert festgestellt werden konnten. Das Dipropargyl gehört sonach zu den unbeständigsten Verbindungen und die Ermittlung seiner physikalischen Kriterien im absolut reinen Zustande dürfte wohl eine sehr schwierige Aufgabe sein. Die Messungen ergaben mir bei dem im Vacuum destillirten Präparate die folgenden Constanten:

Dichte	Brechungsindices n bei 23.8°.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
0.8049	1.43393	1.43727	1.43795	1.44132
$d_4^{23.8}$	Tl	H_β	H_γ	H_ε
0.8008	1.44522	1.45014	1.45774	1.46257

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3278	0.3300	0.3406	0.0128	25.57	25.74	26.57	1.00
berechnet für $C_6H_6\vert\equiv_2$:				25.25	25.39	—	0.83

Vergleicht man nun zunächst die beobachteten Werthe der Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ mit den berechneten, so ergiebt sich eine, namentlich in Hinblick auf das nur näherungsweis bekannte Refractionsäquivalent der Acetylenbindung und die Schwierigkeit, wenn nicht Unmöglichkeit, das Dipropargyl während der Untersuchung ganz unverändert zu conserviren, sehr befriedigende Uebereinstimmung. Bei dem vorliegenden Moleculargewicht von 78 beträgt der gewöhnliche Versuchsfehler, auch bei ganz leicht rein zu erhaltenden Substanzen, ungefähr 0.21 (ca. 0.27 für das Mol. Gew. von je 100) und diese übliche Discrepanz ist hier nicht wesentlich überschritten. Die beobachteten Werthe sind nur um 0.32 bis 0.35 grösser als die berechneten. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass die beobachteten Constanten noch etwas kleiner ausfallen würden, die Uebereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung also noch vollkommener wäre, wenn es gelänge, das Dipropargyl während der Bearbeitung ganz unverändert zu erhalten. Denn in der That sind die Constanten bei dem ersten, durch Erwärmung im Wasserbade überdestillirten, und also weniger reinen Präparate, merklich grösser gefunden worden, nämlich:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
1. Präparat	25.81	25.99	26.82	1.01
2. Präparat	25.57	25.74	26.57	1.00.

Die Dispersionsconstante $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ ist dagegen, wie ersichtlich, bei beiden Präparaten als gleich befunden worden. Dieser Werth ist

ebenfalls höher als der für die Moleculardispersion von $C_6H_6|\equiv_2$ berechnete, und zwar ist die Abweichung hier relativ grösser als hinsichtlich der Molecularrefraction. Da indessen auch die Moleculardispersion der Aethylenbindungen enthaltenden Körper sich bisher nur ganz roh vorausberechnen lässt, weil das Dispersionsäquivalent dieser Bindung nicht constant genug ist, so kann um so weniger angenommen werden, dass der aus nur 4 Acetylenderivaten abgeleitete Dispersionswerth für die Acetylenbindung etwas anderes als einen ziemlich rohen Durchschnittswerth darstellt. Eine vollkommenere Uebereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Moleculardispersion, als sie im vorliegenden Falle stattfindet, war daher von vornherein nicht zu erwarten. Das hier in Rechnung gesetzte Dispersionsäquivalent der Acetylenbindung, $r_\gamma - r_\alpha|\equiv$ wurde zu 0.19 angenommen, während sich aus vorstehenden Beobachtungen für das Dipropargyl der Werth 0.55 für zwei Acetylenbindungen, also 0.28 für eine ergeben würde.

Die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ gestattet es auch beim Dipropargyl, wie bei allen anderen ungesättigten Körpern, festzustellen, ob sogenannte mehrfache Bindungen vorhanden sind oder nicht. Denn für die empirische Zusammensetzung C_6H_6 ist das berechnete Dispersionsäquivalent 0.45, während 1.00 beobachtet wurde. Hieraus ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass im Dipropargyl mehrere mehrfache Bindungen vorkommen. Wegen der Unstetigkeit des Dispersionsäquivalents der Aethylen- und der Acetylengruppe ist es aber nicht sicher zu entscheiden, welche dieser beiden und wie viele vorhanden sind.

Die Molecularrefraction dagegen ist auch im vorliegenden Falle nicht nur zur qualitativen, sondern auch zur quantitativen Diagnose geeignet. Die Gegenwart zweier Acetylengruppen im Dipropargyl also die Saturationsformel $C_6H_6|\equiv_2$ für diesen Körper, wird durch die Molecularrefraction unzweifelhaft nachgewiesen. Die Abweichung zwischen der unter dieser Annahme berechneten und der direct gemessenen Molecularrefraction überschreitet, wie wir gesehen haben, kaum die möglichen Versuchsfehler. Sie ist in der That nicht grösser, als zum Beispiel beim isomeren Benzol beobachtet worden ist:

	$\mathfrak{M}_\alpha$			$\mathfrak{M}_{Na}$		
	beobacht.	berechn.	Differ.	beobacht.	berechn.	Differ.
Dipropargyl	25.57	25.25	+ 0.32	25.74	25.39	+ 0.35
Benzol	25.93	26.32	— 0.39	26.13 [1])	26.43	— 0.30.

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass bei Annahme irgend einer anderen Sättigungsformel für das Dipropargyl, deren bei der Zu-

[1]) Conrady giebt a. a. O. die Molecularrefraction des Benzols, nach meinen Messungen zu 26.07 an, welche Zahl nicht genau ist.

sammensetzung C_6H_6 sieben möglich sind, die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung viel grösser werden und alsdann die zulässigen Versuchsfehler sehr beträchtlich überschreiten. Wir bezeichnen im Folgenden die einfache Bindung, welcher ein Refractionsincrement bekanntlich nicht zukommt, mit dem Symbol |¯, die doppelte und dreifache, wie bisher mit |= und |≡:

$\mathfrak{M}_\alpha$ beob.		$\mathfrak{M}_\alpha$ ber.	Diff.	$\mathfrak{M}_{Na}$ beob.	$\mathfrak{M}_{Na}$ ber.	Diff.
	für C_6H_6 |≡$_2$ |¯$_3$	25.25	+ 0.32		25.39	+ 0 35
	» C_6H_6 |≡ |¯$_6$	23.03	+ 2.54		23.35	+ 2.39
	» C_6H_6 |≡ |= |¯$_4$	24.86	+ 0.71		25.06	+ 0.68
25.57	» C_6H_6 |= |¯$_7$	22.64	+ 2.93	25.74	23.02	+ 2.72
	» C_6H_6 |= |= |¯$_5$	24.48	+ 1.09		24.73	+ 1.01
	» C_6H_6 |= |¯$_3$ |¯$_3$	26.32	— 0.75		26.43	— 0.69
	» C_6H_6 |¯$_9$	20.81	+ 4.76		21.31	+ 4.43

Die einzige Saturationsformel, für welche eine genügende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung stattfindet, ist also in der That die erste, mit 2 Acetylenbindungen. Die aus der Bildungsweise und dem chemischen Verhalten des Dipropargyls abgeleitete Saturationsformel ist somit auch diejenige, welcher die refractometrischen Beobachtungen am besten entsprechen.

Es bietet schliesslich noch ein Interesse, die optischen Constanten für das Dipropargyl und für das Benzol zusammenzustellen. Aus meinen Beobachtungen ergiebt sich nämlich:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\beta$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Dipropargyl	25.57	25.74	26.18	26.57	1.00
Benzol	25.93	26.13	26.66	27.11	1.18
Differenz	—0.36	—0.39	—0.48	—0.54	—0.18

Man sieht also, dass sämmtliche spectrometrischen Constanten bei dem Benzol die grösseren sind, und zwar nehmen die Differenzen in Bezug auf die Molecularrefraction von dem rothen nach dem violetten Ende des Spectrums stetig zu, das heisst: auch die Dispersion ist die grössere bei dem Benzol, wie es die Constante $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ ebenfalls ausdrückt. Sowohl in Bezug auf Refraction wie auf Dispersion verhalten sich also Benzol und Dipropargyl für den ganzen Bezirk der sichtbaren Strahlung gerade umgekehrt wie hinsichtlich der Verbrennungswärme, wie etwas Analoges auch betreffs der Alkylenoxyde und der isomeren Olefinalkohole und bezüglich des Trimethylens und des isomeren Propylens festgestellt worden ist. Für die ultravioletten Wellen muss sich der Ueberschuss für das Benzol noch grösser ergeben. Für die ultrarothen Strahlen kann dagegen vielleicht die Molecularrefraction des Benzols und Dipropargyls gleich werden, und bei sehr langen, elektrischen Wellen findet sogar mög-

licher Weise eine Umkehrung statt, so dass die Molecularrefraction bei dem Dipropargyl die grössere werden könnte, falls dies nicht etwa durch eine verschiedene anomale Dispersion der beiden Körper verhindert werden sollte[1]).

Nach Abschluss der vorstehenden Mittheilung, geht mir das Juliheft der Ann. chim. phys. zu, in welchem Hr. G. Griner in einer sehr schönen Arbeit (S. 305) nachweist, dass dem nach Henry's Methode dargestellten Dipropargyl $CH \equiv C-(CH_2)_2-C \equiv CH$ ein Isomeres, Allylenylallylen, $CH_3-C \equiv C-CH_2-C \equiv CH$, beigemengt ist. Das Dipropargyl schmilzt bei -6^0, das Isomere bleibt noch bei -60^0 flüssig. In dem von mir untersuchten und Hrn. Henry wieder zurückgesandten Präparate waren von dem Isomeren jedenfalls nur sehr geringe Mengen enthalten. Denn das Präparat beginnt, wie mir Hr. Henry mittheilt, schon bei -10^0 fest zu werden. Die Resultate meiner Untersuchungen werden übrigens durch die interessanten Ergebnisse des Hrn. Griner auch schon deshalb nicht im Wesentlichen berührt, weil die Stellungsisomerie, wie sie zwischen dem Dipropargyl und Allylenylallylen besteht, auf die moleculare Refraction und Dispersion bekanntlich nur von geringem Einfluss ist.

Heidelberg, im Juli 1892.

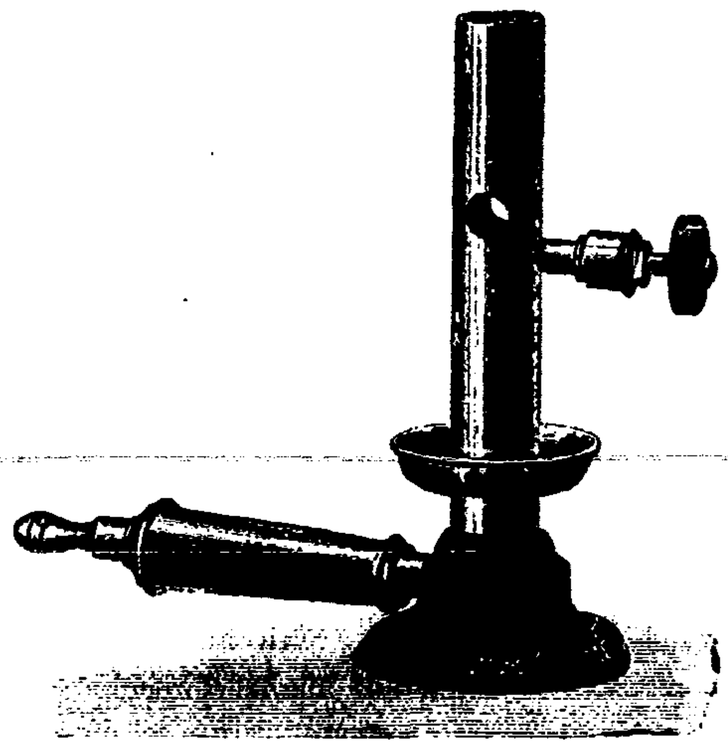
391. G. Barthel: Ueber Spiritusbunsenbrenner.

Einen Spiritusbrenner herzustellen, welcher ohne Zuhilfenahme eines Dochtes und ohne zweite Heizflamme den Spiritusdampf vollkommen, d. h. mit Luft gemischt zur Verbrennung bringt, war bislang noch immer ein ungelöstes Problem.

Mit dem im Folgenden beschriebenen dochtlosen Spiritusbunsenbrenner ist es nun gelungen, diese Aufgabe in vollendeter Weise zu lösen und damit einen für Wissenschaft und Technik gleich brauchbaren Spiritusbrenner zu schaffen.

[1]) H. Landolt und Hans Jahn, »Ueber die Molecularrefraction einiger einfacher organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge«. Berl. Akad. Ber. 38, 729 (1892).

Die Einrichtung dieses sich durch grosse Einfachheit und Dauerhaftigkeit auszeichnenden Brenners ist aus der Abbildung leicht ersichtlich.



Der Brenner besteht in der Hauptsache aus einem starkwandigen Rohr, welches unten in einen eisernen Fuss endigt und durch eine Zwischenwand in zwei Theile getrennt ist. Der obere Theil dieses Rohres dient zur Bildung der Flamme und zum Uebertragen eines Theils der Flammenwärme auf den unteren Theil, welcher als Verdampfungsraum des Spiritus benutzt wird und zum Zwecke der gleichmässigen Verdampfung des zufliessenden Spiritus mit einem Metallgewebe dicht ausgefüllt ist. Der aussen am Brennerrohr angesetzte Spindelhahn dient zur Regulirung des Dampfaustrittes und damit der Flammengrösse.

Im oberen Theil des Brennerrohres liegt ein Drahtnetz, um ein ruhiges Brennen der Flamme zu erzielen. Dicht über der Zwischenwand befinden sich Luftlöcher im Brennerrohr, denselben Zwecken wie beim Bunsenbrenner dienend.

Das im Fuss eingeschraubte, mit Holzgriff versehene seitliche Rohr wird mittelst eines Schlauches mit dem etwa 1 m höher hängenden Behälter verbunden.

Die Wirkungsweise dieses Brenners ist folgende:

Durch Oeffnung der Regulirschraube tritt Spiritus durch den Schlauch aus dem höher gelegenen Behälter in den Brenner, welcher hier nach erfolgter Vorwärmung im unteren Theile desselben verdampft wird. In dem Maasse als der erzeugte Spiritusdampf in den oberen Theil entweicht, fliesst Spiritus aus dem Behälter nach. Dabei

ist es ganz gleichgültig, ob die Flamme gross oder klein brennt, was mit Hülfe der Regulirschraube momentan erzielt werden kann.

Ist der Brenner einmal angewärmt, was etwa $1^1/_2$ Minuten in Anspruch nimmt, dann brennt die erzielte Flamme so lange, als Spiritus im Behälter vorhanden ist. Irgend eine Explosionsgefahr beim Gebrauch des Brenners ist absolut ausgeschlossen.

Die Wirkung des Spiritusbunsenbrenners ist eine vorzügliche. Die durch Einlegen eines engmaschigen Drahtnetzes erzielte ruhige mit wenig Geräusch brennende Flamme unterscheidet sich von der gewöhnlichen Bunsenbrennerflamme nur durch höhere Temperatur und grösseren Effect und kann demgemäss zu allen Laboratoriumsarbeiten, genau wie die Flamme eines Bunsenbrenners, aber in vollkommener Weise, benutzt werden.

Um 1 L Wasser von 15° C. auf 100° C. zu erhitzen, braucht der Spiritusbunsenbrenner, Modell B, $7^3/_4$ Minuten bei einem Spritusverbrauch von 26 g.

Die Umwandlung der ruhigen, blau brennenden Flamme in eine brausende Gebläseflamme wird auf höchst einfache Weise durch Auswechseln des engmaschigen mit einem weitmaschigen Drahtnetz erzielt und eignet sich diese Gebläseflamme dann zum Biegen und Schmelzen von starken Glasröhren, Ueberführen von Calciumcarbonat in Calciumoxyd, Silicataufschliessungen, Emailleschmelzproben u. s. w. ganz vorzüglich. Kupferdraht von 5—6 mm schmilzt ab.

Die Brenner werden in zwei verschiedenen Grössen hergestellt.

Modell A, Flammenhöhe ca. 26 cm, entspricht in der Wirkung etwa 4 Bunsengasbrennern.

Modell B, Flammenhöhe ca. 20 cm, entspricht etwa 2 Bunsenbrennern.

Der vorstehend beschriebene Apparat wird von der Firma Gustav Barthel, Dresden-A, geliefert.

392. W. Koenigs und Carl Mai: Ueber Condensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen.

[Mittgetheilt von W. Koenigs aus dem Laboratorium der Königl Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August).

Ueber die Condensationen einatomiger Phenole mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Isoamylen, Styrol, Dihydronaphtalin und Terpenen) ist schon in früheren[1]) Mittheilungen berichtet worden. Unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure addirt sich ein Molekül des Phenols an ein Molekül des ungesättigten Kohlenwasserstoffs; so entsteht z. B. aus Isoamylen und Phenol das *p*-Isoamylphenol nach der Gleichung:

$$HO.C_6H_4.H\longrightarrow + C_5H_{10} = HO.C_6H_4.C_5H_{11}.$$

Hr. C. Mai hat nun auf meine Veranlassung die Anlagerung von Isoamylen an mehratomige Phenole untersucht und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Die Dioxybenzole: das Hydrochinon, Resorcin und Brenzcatechin vereinigen sich mit zwei Molekülen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu gut krystallisirten Diamylderivaten nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}H\longrightarrow\\H\longrightarrow\end{matrix} + \begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\end{matrix} = \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}$$

Die Erwartung, dass sich an ein dreiatomiges Phenol, das Pyrogallol, drei Moleküle Isoamylen anlagern würden, hat sich nicht bestätigt, indem nur ein Diamylpyrogallol erhalten werden konnte. Während dieser Körper ebenso wie das Diamylresorcin sich mit Leichtigkeit in Alkalien löst, sind das Diamylbrenzcatechin und das Diamylhydrochinon auffallender Weise in Alkalien unlöslich. Wir waren daher geneigt, diese beiden letzteren Verbindungen als die Diisoamyläther der betreffenden zweiatomigen Phenole $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OC_5H_{11}\\OC_5H_{11}\end{matrix}$ zu betrachten. Indessen konnte Hr. Mai beim Diamylhydrochinon das Vorhandensein von zwei Hydroxylen nachweisen durch die sehr glatt verlaufende Ueberführung in ein Urethan und in eine Diacetylverbindung. Ferner lässt sich das Diamylhydrochinon sehr leicht zu dem entsprechenden Chinon oxydiren und aus letzterem durch Reduction wieder regeneriren.

Zur Darstellung der Condensationsproducte des Isoamylens mit den mehrwerthigen Phenolen diente wiederum das Eisessig-Schwefelsäure-Gemisch, welches bei gewöhnlicher Temperatur einwirkte. Da

[1]) Koenigs, diese Berichte XXIII, 3144; XXIV, 179; Koenigs und Carl ib. XXIV, 3889.

ein Theil des Kohlenwasserstoffs dadurch immer polymerisirt wird und somit für die Reaction verloren geht, wurde ein Ueberschuss desselben angewandt. Die Condensation verläuft am raschesten beim Hydrochinon, etwas langsamer beim Resorcin und bedeutend träger beim Brenzcatechin und Pyrogallol. Zu unseren Versuchen wurde käufliches Isoamylen von Kahlbaum (Sdp. 36—44°) benutzt, welches durch Erhitzen von gewöhnlichem Gährungs-Amylalkohol mit Chlorzink dargestellt war. Ein Controlversuch mit reinem Trimethyläthylen, welches ja bekanntlich den Hauptbestandtheil des käuflichen Isoamylens ausmacht, führte zu demselben Diamylhydrochinon wie das Amylen von Kahlbaum.

Diamylhydrochinon $\begin{matrix}(1)\,HO\\(4)\,HO\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}$

25 g Hydrochinon werden in 250 g Eisessig gelöst, unter Kühlung mit 50 ccm. reiner Schwefelsäure versetzt und unter Umschütteln 50 g (ca. 2.5 Moleküle) Isoamylen zu der kalten Mischung langsam hinzugegeben. Die anfangs klare Flüssigkeit beginnt alsbald sich zu trüben und zu erwärmen (bis zu ca. 38°). Nach 20—30 Minuten scheidet sich auf der Oberfläche des allmählich braunroth gewordenen Gemisches eine wasserhelle leichtbewegliche Schicht ab, welche in wenigen Stunden zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Bei kleinen Mengen z. B. 3—5 g Hydrochinon beginnt die Ausscheidung des krystallisirten Condensationsproductes schon nach wenigen Minuten.

Nach 24 Stunden wird abgesaugt, mit wenig Eisessig nachgewaschen, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung wiederholt mit Soda ausgeschüttelt, welche ausser der Essigsäure etwa unverändertes Hydrochinon aufnimmt, dann über geglühter Potasche getrocknet, stark eingeengt und die ausgeschiedene schneeweisse Krystallmasse zwei Mal aus Benzol umkrystallisirt. Ausbeute an reinem Diamylhydrochinon 32 g. Farblose, derbe glasglänzende tetragonale Pyramide vom Schmp. 185°.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{26}O_2$
C	76.60	76.64	76.80 pCt.
H	10.48	10.42	10.40 »

Diamylhydrochinon löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger leicht in kaltem Benzol und Eisessig, sehr schwer in Ligroïn und kaum in Wasser, und ebenso wenig in Soda, Ammoniak und in fixen Alkalien, selbst nicht beim Erwärmen. Die concentrirte alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali oder Natron gelbroth. Fügt man dann Wasser hinzu, so fällt unverändertes Diamyl-

hydrochinon aus. Erwärmt man die alkalisch-alkoholische Lösung oder lässt man dieselbe längere Zeit stehen, so bildet sich in reichlicher Menge Diamylchinon neben einem kirschrothen in Aether unlöslichen Körper.

Metallisches Natrium wirkt auf eine kochende Lösung des Diamylhydrochinons in Xylol nicht ein. Dasselbe scheint also selbst mit den Alkalimetallen keine Salze zu bilden. Vermischt man alkoholische Lösungen von Diamylhydrochinon und von Silbernitrat, so scheidet sich nach einiger Zeit metallisches Silber in mikroskopischen Blättchen aus; ammoniakalische Silberlösung wird momentan reducirt, indem sich ein Silberspiegel abscheidet.

Phenylhydrazin sowie Hydroxylamin wirken nicht auf Diamylhydrochinon ein. Eisenchlorid in alkoholischer Lösung, gewöhnliche sowie rauchende Salpetersäure, Brom in Schwefelkohlenstofflösung bewirken lediglich die Ueberführung in das entsprechende Chinon. Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei gelindem Erwärmen zersetzend, indem Amylen- (resp. Polyamylen-) Geruch auftritt.

Das Diamylhydrochinon lässt sich nicht unzersetzt sublimiren, mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Gegen Licht und Luft ist es sehr beständig.

Versuche, die Stellung der beiden Amylgruppen im Diamylhydrochinon zu bestimmen, blieben leider erfolglos. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid bildet sich zwar ein saurer Phosphorsäureäther, derselbe wird aber bei Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung verbrannt.

Diacetyl-Diamylhydrochinon $\begin{matrix} C_2H_3O\,.\,O \\ C_2H_3O\,.\,O \end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}$

Dasselbe bildet sich bei mehrstündigem Kochen von Diamylhydrochinon mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid. Nach dem Verjagen des Ueberschusses von letzterem durch wiederholtes Eindampfen mit abs. Alkohol wird das Acetat durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es stellt sehr schöne vierseitige Tafeln dar vom Schmp. 116°.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{30}O_4$
C	71.81	71.86 pCt.
H	9.15	8.98 »

Das Acetat ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien, unlöslich in Wasser. Durch Kochen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure wird Diamylhydrochinon regenerirt; beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Diamylchinon.

Phenylcarbaminsaures Diamylhydrochinon

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.CO.O \\ C_6H_5NH.CO.O \end{matrix}\!\!>\!C_6H_2\!<\!\!\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}$$

2 g Diamylhydrochinon wurden mit 2 g Phenylisocyanat, welches nach der vortrefflichen Methode von Hentschel [1]) dargestellt wurde, im Sandbad oder im Wasserbad erwärmt. Es erfolgte alsbald Lösung und nach kurzer Zeit erstarrte dieselbe zu einer harten weissen Krystallmasse, welche durch wiederholtes Auskochen mit trocknem Benzol von unverändertem Phenylisocyanat befreit wurde. Das so erhaltene Urethan ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich und wird nur von viel Aceton und von viel Eisessig nach längerem Kochen gelöst. Aus Aceton schied sich die Verbindung als undeutlich krystallinisches Pulver ab vom Schmp. 248°; zur Analyse wurde sie bei 120° getrocknet.

	Gefunden		Ber. für $C_{30}H_{36}N_2O_4$
C	73.48	73.69	73.77 pCt.
H	7.36	7.41	7.38 »
N	5.99	5.91	5.74 »

Zum Vergleich mit obigem Diamylhydrochinon stellte Hr. Mai dar den bisher wie es scheint unbekannten

Hydrochinondiisoamyläther $C_6H_4\!<\!\!\begin{matrix} OC_5H_{11}\,(1) \\ OC_5H_{11}\,(4) \end{matrix}$

3 g Hydrochinon wurden mit 11 g Isoamyljodid (vom Sdp. 146° bei 724 mm Bar., aus gewöhnlichem Gährungsamylalkohol) am Rückflusskühler erwärmt und eine Lösung von 3.1 g Aetzkali in 15 ccm. Alkohol langsam zutropfen gelassen. Die Bildung des Aethers erfolgt sehr leicht, derselbe wird durch Wasser ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{26}O_2$
C	76.65	76.80 pCt.
H	10.62	10.40 »

Der Diamyläther des Hydrochinons krystallisirt in seideglänzenden farblosen Nadeln vom Schmp. 65°. Er ist mit Wasserdampf flüchtig und unterscheidet sich auch sonst wesentlich von dem isomeren Diamylhydrochinon. Er ist in allen organischen Solventien sehr leicht löslich, nur in kaltem Alkohol etwas schwerer löslich.

Weder der Diisoamyläther noch das Diacetat des Hydrochinons scheinen sich unter dem Einfluss von Eisessig-Schwefelsäure an Amylen anzulagern.

[1]) Diese Berichte XVII, 1284.

Diamylchinon $\overset{O}{\underset{O}{\cdot}}>C_6H_4<\overset{C_5H_{11}}{C_5H_{11}}$

5 g Diamylhydrochinon werden in 50 g Alkohol gelöst und nach Zugabe von 15 g trocknen Eisenchlorids eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Der Alkohol wird dann zum grössten Theil abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen, die ausgeschiedene hellgelbe flockige Masse sorgfältig ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Geruchlose, hellgelbe lange Nadeln vom Schmp. 140°.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{24}O_2$
C	77.41	77.28	77.42 pCt.
H	9.77	9.85	9.68 »

Beim Erhitzen nimmt das Diamylchinon einen schwachen, an Chinon erinnernden Geruch an und sublimirt in prächtigen, blassgelben, haarfeinen Nadeln von starkem Seidenglanz. Mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig.

In Aether, Benzol, Chloroform, Aceton sehr leicht löslich, wird es von kaltem Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, von Ligroïn nur schwer, von Wasser kaum gelöst.

Die Bildung des Chinons durch andere Oxydationsmittel ist schon erwähnt worden. Durch schweflige Säure in wässriger oder weingeistiger Lösung wird es nicht verändert, durch Kochen mit Eisessig und Zinkstaub wird es dagegen wieder zu dem Diamylhydrochinon reducirt, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 185° zeigte.

Die Bildung eines Chinhydrons wollte auf keine Weise gelingen weder durch Zusammenschmelzen äquimolecularer Mengen des Chinons und Hydrochinons noch durch Erwärmen der vermischten Lösungen derselben in den verschiedensten Lösungsmitteln. Ueberhaupt unterscheidet sich das Diamylchinon von dem gewöhnlichen Chinon durch seine geringe Reactionsfähigkeit.

Von Alkalien, von Chlorkalk, von Anilin, Phenylhydrazin, von gasförmigem Bromwasserstoff (in Chloroformlösung) wird Diamylchinon nicht angegriffen. Ebenso wenig wirkte Hydroxylamin unter den verschiedensten Bedingungen ein, weder bei Wasserbadtemperatur noch bei 180°. Essigsäureanhydrid sowie Phenylisocyanat lassen es selbst bei mehrstündigem Kochen unverändert.

Diamylresorcin $\overset{(1)\,HO}{(3)\,HO}>C_6H_2<\overset{C_5H_{11}}{C_5H_{11}}$

10 g Resorcin werden in 100 g Eisessig gelöst, unter Kühlung 20 ccm reine Schwefelsäure und darauf 20 g Amylen zugegeben. Man lässt die klare Mischung, welche sich bald rothbraun zu färben beginnt, einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen und verdünnt

sie dann mit dem vierfachen Volum Wasser. Auf der Oberfläche scheidet sich eine rothbraun gefärbte Oelschicht ab, die im Verlauf von 5—6 Stunden zu einem bräunlichen Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde auf porösem Thon getrocknet und dann zunächst aus 60 procentiger Essigsäure und schliesslich wiederholt aus leichtflüchtigem Ligroïn (vom Sdp. 60—70°) umkrystallisirt. Haarfein farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 89°.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{26}O_2$
C	76.43	76.82	76.80 pCt.
H	10.69	10.85	10.40 »

Das Diamylresorcin ist äusserst leicht löslich in allen organischen Solventien; von Wasser, Soda und Ammoniak wird es nicht aufgenommen. Von Kali- oder Natronlauge sowie von Barytwasser wird es — im Gegensatz zu dem Diamylhydrochinon — leicht gelöst und kann daraus durch Säuren wieder unverändert ausgefällt werden; nach längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, wird die alkalische Lösung jedoch roth. Auch in völlig reinem und trocknem Zustand färbt sich der Körper beim Liegen an der Luft und am Licht etwas röthlich.

Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung nicht verändert. Mit Wasserdampf ist das Diamylresorcin leicht flüchtig. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit zwei Molekülen Jodmethyl und zwei Molekülen Kali bildet sich ein in Alkalien unlöslicher, bei 64° schmelzender Körper, welcher wahrscheinlich den Dimethyläther darstellt.

Durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid lässt sich leicht das Diacetat $\begin{matrix}(1)\ C_2H_3O.O\\(2)\ C_2H_3O.O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}$ erhalten. Dasselbe wurde durch wiederholtes Eindampfen des Reactionsproductes mit absolutem Alkohol und schliessliches Umkrystallisiren aus achtzigprozentigem Weingeist gereinigt. Es besitzt denselben Schmelzpunkt 89° wie das Diamylresorcin.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{30}O_4$
C	71.74	71.86 pCt.
H	9.05	8.98 »

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Diacetat leicht verseift.

Die Darstellung eines Fluoresceïns aus dem Diamylresorcin wollte nicht gelingen.

Diamylbrenzcatechin.

3 g Brenzcatechin werden in 30 g Eisessig gelöst, unter Kühlung mit 6 ccm reiner Schwefelsäure und 6 g Amylen versetzt, und die Mischung, die sich bald zu bräunen beginnt, fünf Tage lang sich

selbst überlassen. Beim Verdünnen mit ca. 3—4 Volumen Wasser scheidet sich dann an der Oberfläche eine schwarzbraune Oelschicht ab, welche, im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht abgehoben, erst nach wochenlangem Stehen im Vacuum bei Winterkälte allmählich krystallinisch erstarrt. Beim Aufstreichen auf poröse Thonteller bleiben dann farblose feine Nädelchen zurück.

Rascher kommt man zum Ziel, wenn man das von der wässrigen Schicht abgehobene dunkle Oel durch Destillation im Vacuum bei 100° zunächst von den in demselben enthaltenen Polyamylenen möglichst befreit und dann mit Wasserdampf das Diamylbrenzcatechin übertreibt. Dasselbe geht mit den Wasserdämpfen als nahezu farblose halbfeste Masse über; die ersten Tropfen des Destillats enthalten gewöhnlich noch etwas braunes Oel und werden daher entfernt. Nach dreitägigem Stehen an einem kühlen Ort filtrirt man das Destillat, bringt den Niederschlag auf poröse Thonplatten in's Vacuum und krystallisirt dieselben aus leichtflüchtigem Ligroïn um. Das Diamylbrenzcatechin scheidet sich dann in büschelförmig vereinigten farblosen Nädelchen aus, die bei 60° schmelzen. Ausbeute 0.7 g.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{26}O_2$
C	76.69	76.80 pCt.
H	10.40	10.40 »

Das Diamylbrenzcatechin ist ausserordentlich leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien, auch in Ligroïn. Aus seiner Lösung in Alkohol oder in Eisessig fällt es auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in Oeltropfen, welche nur schwierig erstarren. Von Wasser, Soda und Ammoniak wird es nicht aufgenommen. In Alkalien ist es ebenso unlöslich wie das Diamylhydrochinon. Wird die alkoholische Lösung mit einem Tropfen concentrirter Kalilauge versetzt, so färbt sie sich prachtvoll blau, beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in ein schmutziges Grün um, und es scheidet sich alles in Form von Oeltröpfchen ab, welche sich beim Erwärmen rasch in ein dunkelgrünes Harz verwandeln.

Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung grün gefärbt, mit Bleiacetat giebt sie einen weissen gelatinösen Niederschlag, der sich beim Trocknen sehr schnell grün färbt. Das Diamylbrenzcatechin färbt sich sowohl in Lösungen wie auch in trocknem Zustand bei längerem Liegen an Luft und Licht grün. So wird z. B. das mit Wasserdampf überdestillirte Product von Aether sofort mit grüner Farbe aufgenommen, durch Einleiten von schwefliger Säure wird die ätherische Lösung entfärbt.

Ob das Diamylbrenzcatechin zwei Hydroxyle enthält, konnte bisher aus Mangel an Material noch nicht nachgewiesen werden. Ein krystallisirtes Acetat konnte nicht erhalten werden.

Diamylpyrogallol, $\begin{matrix}(1)\ HO\\(2)\ HO\\(3)\ HO\end{matrix}\!\!\rangle C_6H\!<\!\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}$.

Die Darstellung desselben ist der des Diamylbrenzcatechins ganz analog. Das Reactionsgemisch von Pyrogallol, Amylen und Eisessigschwefelsäure wird nach 5—6tägigem Stehen mit Wasser versetzt, die ausgeschiedene, oben schwimmende, nahezu schwarze Oelschicht abgehoben und im luftverdünnten Raum bei Wasserbadtemperatur von den Polyamylenen möglichst befreit. Der Rückstand erstarrt dann nach längerem Stehen im Vacuum-Exsiccator zu einer braunen Krystallmasse, welche nach dem Trocknen auf porösen Thonscheiben wiederholt aus leichtflüchtigem Ligroïn umkrystallisirt wird. Lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, die sich beim Liegen an der Luft allmählich röthlich färben.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{26}O_3$
C	72.26	72.18 pCt.
H	9.89	9.77 »

Das Diamylpyrogallol wird von den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen. In Wasser, Soda und Ammoniak ist es unlöslich. Kali- und Natronlauge lösen es leicht auf, die Lösung färbt sich aber sofort violet.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Diamylpyrogallols zuerst grün und dann intensiv violet. Mit Wasserdampf ist das Diamylpyrogallol nicht flüchtig.

Ueberschüssiges Essigsäureanhydrid führt es bei längerem Kochen in ein Triacetat $(C_2H_3O)_3 : C_6H = (C_5H_{11})_2$ über, welches aus Weingeist in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 145° krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{32}O_6$
C	67.23	67.35 pCt.
H	8.22	8.16 »

Schliesslich seien noch einige Versuche mitgetheilt, welche Hr. Mai mit dem Tetrahydronaphtalinphenol und dem *m*-Kresolbenzoläthan angestellt hat.

Das Tetrahydronaphtalinphenol, $C_{10}H_{11}.C_6H_4.OH$, habe ich früher[1]) durch Condensation von Dihydronaphtalin mit Phenol gewonnen. In der Absicht, dasselbe in das entsprechende nicht hydrirte Naphtalinphenol $C_{10}H_7.C_6H_4OH$ überzuführen, wurde dasselbe mit Bimstein gemengt im Kohlensäurestrom bei dunkler Rothgluth erhitzt. Dabei ging ein Theil der Substanz unverändert in die Vorlage, ein anderer aber spaltete sich glatt in Naphtalin und Phenol. Diese

[1]) Diese Berichte XXIV, 179.

beiden Substanzen wurden durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und durch Behandlung mit Natronlauge getrennt. Das Phenol wurde durch die Eisenchlorid-Reaction sowie durch Ueberführung in Tribromphenol (Schmp. 92°) identificirt. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Naphtalin zeigte ebenso wie das aus demselben dargestellte Pikrat den richtigen Schmelzpunkt.

Die Destillation des Tetrahydronaphtalinphenols mit Zinkstaub sowie mit Bleioxyd führte zu keinem befriedigenden Resultat, ebenso wenig die Alkalischmelze und die Bromirung. Es wurde schliesslich noch versucht, ob der Methyläther des Tetrahydronaphtalinphenols vielleicht eher die gewünschte Abspaltung der vier am Naphtalinring addirten Wasserstoffatome erleiden würde.

Tetrahydronaphtalinanisol, $C_{10}H_{11}.C_6H_4.OCH_3$.

3 g Hydronaphtalinphenol wurden mit einer Lösung von 1.5 g Kali in ca. 10 ccm Methylalkohol und 4 g Jodmethyl vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Der Methyläther scheidet sich als schweres gelbliches Oel ab, welches abfiltrirt und mit sehr verdünnter Natronlauge gewaschen wird. Es erstarrt dann rasch und krystallisirt sehr leicht aus Alkohol in prächtigen, seideglänzenden, langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 71°. Das bei 60° getrocknete Anisol wurde mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt.

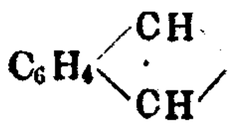
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}O$
C	85.34	85.71 pCt.
H	7.65	7.56 »

Das Anisol ist in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol und kaum in Wasser. Ueberschüssiges Brom wirkt in Schwefelkohlenstoff energisch substituirend ein und es entsteht ein schwer trennbares Gemenge krystallisirter Bromderivate, welche den Analysen zufolge zwei bis drei Atome Brom enthalten. Das Halogen ist in denselben so fest gebunden, dass es durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht eliminirt werden kann. Durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wird es zwar herausgenommen, indessen wird dabei lediglich Tetrahydronaphtalinanisol regenerirt. Destillation mit Bimstein oder mit Bleioxyd blieb ohne den gewünschten Erfolg.

Kraemer[1]) und Spilker haben bekanntlich die interessante Beobachtung gemacht, dass die Kohlenwasserstoffe, welche sie durch Vereinigung von Styrol mit Homologen des Benzols, z. B. *m*-Xylol mittels Schwefelsäure erhalten, z. B. $C_6H_5.\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}H.C_6H_3<\begin{matrix}CH_3\ (1)\\CH_3\ (3)\end{matrix}$ beim

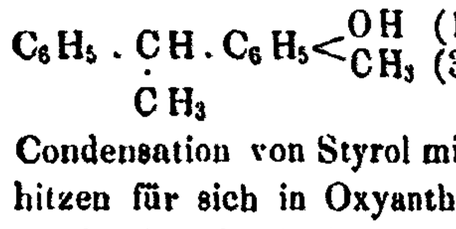
[1]) Diese Berichte XXIII, 3169.

Durchleiten durch dunkelroth glühende Röhren unter Abspaltung von Methan und 2 Atomen Wasserstoff in Homologe des Anthracens



übergehen.

Man hätte sonach erwarten dürfen, dass das *m*-Kresolbenzoläthan



welches Koenigs und Carl[1]) durch Condensation von Styrol mit *m*-Kresol dargestellt hatten, beim Ueberhitzen für sich in Oxyanthracen (Anthrol), beim Erhitzen mit Zinkstaub aber in Anthracen übergehen würde. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben indessen, dass das *m*-Kresolbenzoläthan grösstentheils unter Abspaltung von *m*-Kresol zerfällt. Allerdings wurde daneben — beim Erhitzen der Verbindung für sich — eine hochsiedende lebhaft fluorescirende, in Alkali mit gelber Farbe lösliche Verbindung erhalten, welche vielleicht das erwartete β-Anthrol sein konnte. Die Menge desselben war aber zu gering zu einer eingehenden Untersuchung. Uebrigens scheint ja auch das β-Anthrol nach Liebermann[2]) wenig beständig gegen Hitze zu sein, da es sich schon gegen 200° zersetzen soll.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass unter den Nebenproducten, welche sich bei der Darstellung des *m*-Kresolbenzoläthans durch Behandlung eines Gemisches äquimolecularer Mengen von Styrol und von *m*-Kresol mit Eisessig-Schwefelsäure bilden, neben unangegriffenem Kresol das flüssige Distyrol $C_{16}H_{16}$ vom Siedepunkt 310° nachgewiesen werden konnte, welches Erlenmeyer[3]) zuerst durch Erhitzen von Zimmtsäure mit wässriger Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 150—240° erhalten hat, und welches Erdmann[4]) später durch Kochen derselben Säure mit 50procentiger Schwefelsäure gewinnen konnte. Dasselbe wurde noch weiter identificirt durch die Ueberführung in das Dibromid, welches aus Alkohol in schönen seideglänzenden farblosen Nadeln krystallisirte und den richtigen Schmelzpunkt 102° zeigte. Das flüssige Distyrol entsteht in reichlicher Menge bei längerem Stehen von Styrol in einer Lösung von 1 Vol. reiner Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3898.
[2]) Ann. d. Chem. 212, 50.
[3]) Ann. d. Chem. 135, 122.
[4]) Ann. d. Chem. 216, 187.

393. W. Schmitz-Dumont: Zur Kenntniss des unlöslichen Schwefels.

(Eingegangen am 11. August.)

Von Bellamy findet sich unter dem Titel: »Reaction secondaire entre l'hydrogène sulfuré et l'hyposulfite de soude« in den Compt. rend. Bd. 91, S. 330 eine kurze Mittheilung betreffend einen Unterschied im chemischen Verhalten des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels gegenüber dem löslichen. Wird nämlich zur Darstellung von Natriumthiosulfat aus neutralem Sulfit und Schwefel die unlösliche Modification verwandt, so treten nach seiner Beobachtung folgende Erscheinungen auf, welche bei Benutzung von löslichem Schwefel ausbleiben:

1. Während des Kochens entwickelt sich Schwefelwasserstoff.
2. Die heiss filtrirte Lösung wird beim Stehen milchig und scheidet zugleich mit dem auskrystallisirenden Thiosulfat eine merkliche Menge Schwefel ab.
3. Der unlösliche Schwefel wird in weit grösserer Menge gelöst.

Da bisher keine chemischen Unterschiede der beiden Schwefelmodificationen bekannt waren, so schien es von Interesse, die Angaben Bellamy's zu prüfen, zumal da die beobachteten Erscheinungen — von ihm als secundäre Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Thiosulfat interpretirt — theoretisch nicht recht verständlich sind.

Als nun mit sorgfältig von Säure und Schwefelkohlenstoff befreitem Schwefel (beide Modificationen nach bekanntem Verfahren aus Schwefelblumen dargestellt) und reinem frisch umkrystallisirten Na_2SO_3, 7 aq die Versuche unter Anwendung wechselnder Substanzmengen mehrfach wiederholt wurden, ergab sich in gleicher Weise bei Verwendung von löslichem, wie von unlöslichem Schwefel Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welche auch nach mehrstündigem Kochen andauerte. Abscheidung von Schwefel im Sinne Bellamy's trat bei keinem der Versuche auf; selbst nicht während der Krystallisation des Thiosulfats. Erst bei längerem Stehen der Lösung an der Luft zeigte sich allmählich eine schwache Trübung, wie dies bei jedem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser der Fall ist.

Demgegenüber lag die Annahme auf der Hand, dass es sich hierbei um nichts anderes, als die von C. F. Cross und A. Higgin[1]) festgestellte Bildung von Schwefelwasserstoff durch Einwirkung von kochendem Wasser auf Schwefel handele; doch war immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei Gegenwart von Sulfit oder Thiosulfat eine weitere Reaction mit dem unlöslichen Schwefel Schwefel-

[1]) Chem. Soc. Journ. 35, 249. Diese Berichte XV, 1195.

wasserstoff in grösserer Menge erzeugt und dass nur diese von Bellamy bemerkt wurde, während die geringe, nur aus Umsetzung von Wasser und Schwefel herrührende Quantität bei Versuchen mit löslichem Schwefel ihm entging.

Quantitative Bestimmung des in aufeinander folgenden Zeiträumen entwickelten Schwefelwasserstoffes aus löslichem, bez. unlöslichem Schwefel beim Kochen mit Wasser einerseits und mit Wasser und Sulfit andererseits musste hierüber entscheiden.

Dementsprechend wurden zunächst je 5 g der beiden Modificationen zu je 250 g luftfreiem kochendem Wasser gegeben und der binnen 15 Minuten langem Kochen entweichende Schwefelwasserstoff in Silberlösung aufgefangen; weiter eine Stunde gekocht, wieder während 15 Minuten das Gas aufgefangen und so fort. Das verdampfende Wasser wurde durch nachfliessendes, luftfreies, siedendes Wasser ersetzt. Das ausgeschiedene Schwefelsilber wurde als Silber gewogen und auf Schwefelwasserstoff berechnet.

	Schwefel	
	löslicher	unlöslicher
1.	0.0451 g Ag = 0.0071 g H_2S	0.0450 g Ag = 0.0070 g H_2S
2.	0.0380 g Ag = 0.0059 g H_2S	0.0337 g Ag = 0.0053 g H_2S
3.	0.0292 g Ag = 0.0047 g H_2S	0.0320 g Ag = 0.0050 g H_2S

Aus diesen Zahlen geht mit genügender Sicherheit hervor, dass beim Kochen mit Wasser die beiden Modificationen keinen Unterschied zeigen hinsichtlich der Bildung von Schwefelwasserstoff.

In gleicher Weise wurde verfahren bei einer zweiten Versuchsreihe, in welcher zu 250 g Wasser 5 g Schwefel und 26 g Na_2SO_3, 7 aq, d. i. zwei Drittel der zur völligen Lösung des Schwefels erforderlichen Menge, gesetzt wurden.

	Schwefel	
	löslicher	unlöslicher
1.	0.0200 g Ag = 0.0032 g H_2S	0.0175 g Ag = 0.0027 g H_2S
2.	0.0138 g Ag = 0.0022 g H_2S	0.0134 g Ag = 0.0021 g H_2S
3.	0.0095 g Ag = 0.0015 g H_2S	0.0092 g Ag = 0.0014 g H_2S

Auch diese Zahlen zeigen durchaus übereinstimmenden Verlauf der Reaction auf beiden Seiten. Wie vorauszusehen, sind etwa zwei Drittel des Schwefels direct durch Umsetzung mit dem Sulfit der Einwirkung des Wassers entzogen worden und demgemäss betragen die hier entwickelten Mengen Schwefelwasserstoff nur gegen ein Drittel der in den vorhergehenden Versuchen erhaltenen. Die in beiden Versuchsreihen sich zeigende Abnahme der entwickelten Gasmengen erklärt sich aus dem Zusammenballen und dadurch verkleinerte Reactionsoberfläche des Schwefels.

Somit dürften nun endgültig die unter 1. und 2. erwähnten Unterschiede als nicht bestehend erwiesen sein.

Betreffend Punkt 3, die höhere Löslichkeit des unlöslichen Schwefels in Sulfitlösung, wurden noch folgende Versuche angestellt, obgleich sich schon aus den vorstehenden Zahlen schliessen lässt, dass gleiche Mengen der beiden Modificationen in Lösung geben.

1. Je 50 g Na_2SO_3, 7 aq, entsprechend 6 g Schwefel, wurden mit je 10 g der beiden Schwefelmodificationen und 300 ccm Wasser gekocht, nach 15 Minuten der rückständige Schwefel abfiltrirt, über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum getrocknet und gewogen. Es hinterblieben
   8.021 g löslicher 6.110 g unlöslicher Schwefel.
2. Angewandt die gleichen Mengen, eine Stunde gekocht; zurück blieben
   4.506 g löslicher 4.327 g unlöslicher Schwefel.
3. Angewandt die gleichen Mengen, zwei Stunden gekocht; zurück blieben
   4.400 g löslicher 4.312 g unlöslicher Schwefel.

Diese Zahlen zeigen 1. dass nur die Schnelligkeit der Lösung durch Sulfit verschieden ist, nicht aber die Quantität des aufgenommenen Schwefels; 2. dass die gelösten Mengen 5.60 g und 5.69 g dem theoretisch zur Bildung von Thiosulfat geforderten Gewicht Schwefel entsprechen; nicht aber, wie nach Bellamy's Angaben vermuthet werden könnte, bei der unlöslichen Modification ein Ueberschreiten der theoretischen Menge stattfindet.

II. Chem. Institut der Universität Berlin.

394. C. Willgerodt: Ueber die Constitution der Nitrosoazoverbindungen.

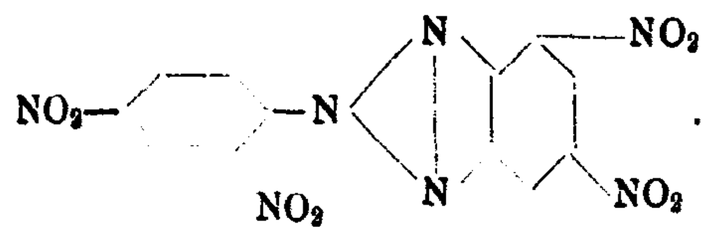
(Eingegangen am 11. August.)

Um einen Einblick in den Bau der »Nitrosoazoverbindungen« zu erhalten, sind von mir eine Reihe von Körpern nitrirt worden, deren Nitroproducte bis zu einem gewissen Grade Aufschluss über die Function des Stickstoffs der in Rede stehenden Substanzen zu geben vermögen.

Phenylazimidobenzol, Dinitrosoazobenzol und beide Nitrodinitrosoazobenzole [1]) liefern, wenn sie eine Stunde lang mit der 20fachen

[1]) Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher und Aerzte zu Bremen 1890, S. 65.

Menge Salpeter-Schwefelsäure, erhalten durch Mischen gleicher Gewichtstheile rauchender Salpetersäure und engl. Schwefelsäure, gekocht werden, ein und dieselbe Verbindung, nämlich das Tetranitro-Phenylazimidobenzol der Formel:



Dass die vorstehende Verbindung die Azimidgruppe enthält, wird dadurch bewiesen, dass sie aus dem Gattermann-Wichmann'schen Phenylazimidobenzol hervorgeht. Ihr Entstehen aus den α- und β-Dinitroso-nitro-azobenzolen spricht für das Vorhandensein des *m*-Dinitro-*o*-phenylenradicals, und die Existenz des unsymmetrischen *m*-Dinitrophenylrestes ergiebt sich aus den bekannten Regeln über die Nitrirung bestimmter monosubstituirter Benzole.

Diese Thatsachen berechtigen nun zunächst noch zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Wahre Nitrosoazoverbindungen existiren bislang nicht; dieselben sind vielmehr Azimidokörper oder Derivate derselben.

2. Wahre Nitrosoazoverbindungen existiren, dieselben gehen aber bei der Nitration in Azimidokörper über.

Entscheidet man sich für die letztere Ansicht, so ist man gezwungen anzunehmen, dass bei der Nitration der Dinitrosoazoverbindungen die zur Azogruppe orthogelagerte Nitrosogruppe reducirt und dadurch befähigt wird, die Azo- in die Azimidogruppe überzuführen, dass dagegen die zur Azogruppe paragelagerte Nitrosogruppe zur Nitrogruppe oxydirt wird. — Um diese interessante Frage, so weit es möglich ist, experimentell zu beantworten, sind von mir das Mononitro-mononitroso- sowie das Dinitro-mononitrosoazobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure in derselben Weise wie die Dinitrosoazoverbindungen behandelt worden, und es wurde constatirt, dass beide Körper nicht Tetranitro-phenylazimidobenzol, sondern Tetranitrophenylazoximidobenzol (»Tetranitronitrosoazobenzol«) lieferten. — Gegen die Annahme einer Reduction und Oxydation der Nitrosogruppen in den »Nitrosoazoverbindungen« beim Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure sprechen somit nach den von mir bekanntgegebenen Arbeiten zwei sehr gewichtige Gründe: 1) Nitrosogruppen der Mononitrosoazokörper können weder durch verdünnte Salpetersäure, durch Eisessig-Chromsäure, rauchende Salpetersäure, noch durch Salpeter-Schwefelsäure zur Nitrogruppe oxydirt werden. 2) Nitrosogruppen der Mononitrosoazoverbindungen lassen sich durch Salpeter-Schwefelsäure nicht reduciren.

Für die Existenz wahrer Nitrosoazoverbindungen spricht somit direct kein durch Experimente begründetes Factum; und wenngleich es zugegeben werden muss, dass Analogiefälle für die Möglichkeit sprechen, dass Reduction und Oxydation zweier Nitrosogruppen in Dinitrosoazokörpern unter Umständen durch einander bedingt werden können, so kann nach den festgestellten Thatsachen doch kaum noch daran gezweifelt werden, dass die von mir und meinen Schülern dargestellten Nitrosoazokörper Abkömmlinge der Zincke'schen Azimidoverbindungen sind; und damit hätte sich dann in der That der Ausspruch V. Meyer's [1]) bewährt, dass bis jetzt keine »wahren Nitrosoverbindungen« existiren.

Schwierig sind nun allerdings die beiden isomeren bei 219° und 238° schmelzenden Dinitro-phenylazimidobenzole (*α*- und *β*-Dinitrosonitroazobenzole), sowie die »Nitrosoazoxybenzole« und das »*s*-Trinitrosophenyl-*p*-bromazobenzol« zu erklären. — Die Feststellung der Constitution dieser Körper behalte ich mir vor.

Was nun die Darstellung und die Eigenschaften derjenigen Verbindungen anbetrifft, die ich zur Beweisführung für die Constitution der »Nitrosoazokörper« herangezogen habe, so sei darüber Folgendes hervorgehoben:

1. Tetranitro-phenylazimidobenzol.

Dasselbe wird dadurch dargestellt, dass man Phenylazimidobenzol, Dinitrosoazobenzol oder auch die beiden Nitrodinitrosoazobenzole eine Stunde lang mit der 20fachen Menge Salpeter-Schwefelsäure kocht, das Reactionsgemisch in Wasser einträgt, und die ausgefällte weissgelbe, flockige Masse zweimal mit Alkohol auskocht und schliesslich aus Toluol oder Eisessig etc. umkrystallisirt. Die reine Verbindung krystallisirt aus Eisessig in hellgelben Platten oder Prismen, die bei 195—196° schmelzen. Aus Toluol krystallisirt das Tetranitro-phenylazimidobenzol meist in dicken, langen weissgelben Prismen mit 2 Molekülen Krystalltoluol; aus Benzol krystallisirt dasselbe in weissgelben Nadeln mit 2 Molekülen Krystallbenzol. Ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist das Aceton; versetzt man die Acetonlösung mit Kalilauge, so wird sie roth gefärbt. In Aether, Alkohol und Chloroform ist die Verbindung schwierig löslich.

Analysen, die mit dem Tetranitro-phenylazimidobenzol und seinen Additionsproducten ausgeführt worden sind, ergaben folgende Resultate:

Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8$		Gefunden
C	38.4	38.6 pCt.
H	1.86	2.1 »
N	26.1	25.9 »

[1]) Diese Berichte XXI, 1291.

Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_6H_6$	Gefunden
Benzol 29.4	29.4 pCt.
Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_7H_8$	Gefunden
Toluol 32.9	32.8 pCt.

2. Tetranitro-phenylazoximidobenzol der Formel $C_6H_3(NO_2)_2 . (N_3O) : C_6H_2(NO_2)_3$.

Diese Verbindung wurde gewonnen durch Nitration von Nitronitroso- und Dinitronitrosoazobenzol in gedachter Weise.

Die durch Wasser aus der sauren Lösung ausgefällte Masse ist satt eigelb gefärbt und unterscheidet sich dadurch sofort sichtlich von der Ausfällung der vorigen Verbindung. Das Tetranitro-phenylazoximidobenzol ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht löslich in Aceton, aus dem es beim Verdunsten des Lösungsmittels in dünnen, wohlausgebildeten Krystallen abgeschieden wird. Eisessig nimmt diesen Körper beim Kochen in grösserer Menge auf und beim langsamen Erkalten der Lösung werden alsdann kleinere, gut ausgebildete, messbare Krystalle oder auch grössere, gelbe Prismen erhalten. Aus Benzol- und Toluollösungen krystallisirt auch diese Verbindung mit 2 Molekülen der Kohlenwasserstoffe. Alle Lösungen des Tetranitro-phenylazoximidobenzols haben eine satte gelbe Farbe. Der Zersetzungspunkt des Körpers liegt bei 192°.

Beim Analysiren der Benzol- und Toluolverbindung wurden folgende Daten erhalten:

Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_9, 2C_6H_6$	Gefunden
Benzol 28.52	28.44 pCt.
Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_9, 2C_7H_8$	Gefunden
Toluol 32.0	32.0 pCt.

Freiburg i/B., den 9. August 1892.

---

395. C. Nissen: Ueber α, β-Dichlorzimmtsäure (Phenylpropiolsäuredichlorid).

(Eingegangen am 11. August.)

Diese Säure haben bereits Roser und Haseloff[1]) zur Darstellung von Dichlorindon, aber offenbar nur als sehr unreines Zwischenproduct benutzt, da sie dieselbe als ein sehr stechend riechendes, langsam festwerdendes Oel bezeichnen. Ich stellte die Säure in gleicher Weise wie die Genannten durch Einleiten von Chlor in eine kaltgehaltene Lösung von Phenylpropiolsäure in Chloroform dar. Das Einleiten, während dessen auch etwas Salzsäure bemerkbar wird,

[1]) Ann. d. Chem. 247, 146.

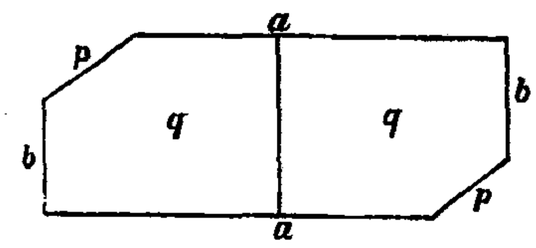
unterbricht man, sobald keine Chlorabsorption mehr stattfindet. Das bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung nun hinterbleibende Product zeigt ganz die von Roser und Haseloff angegebenen Eigenschaften, die aber nur der unreinen Substanz zukommen. Saugt man die halb breiige Substanz dagegen auf Porzellan ab, so lässt sich der auf diesem zurückbleibende feste Theil durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroïn leicht in hübschen Blättchen krystallisirt erhalten, die nur ganz schwach riechen und einen constanten Schmelzpunkt von 120—121° zeigen. Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich, unlöslich in Petroläther und in kaltem Wasser. Sodalösung löst sie, wenn die Säure ganz rein ist, farblos, ist die letztere nicht ganz rein, so wird die alkalische Lösung beim Kochen oder selbst längerem Stehen schön purpurroth.

Die α,β-Dichlorzimmtsäure, $\begin{matrix} C_6H_5 . \dot{C} . Cl \\ CO_2H . \dot{C} . Cl \end{matrix}$, gab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6Cl_2O_2$
Cl	32.86	32.72 pCt.

Eine zweite stereoisomere Säure, wie sie Roser und Haseloff bei der Addition von Brom an Phenylpropiolsäure[1]) nachgewiesen haben,

[1]) Bei einer Wiederholung dieser Arbeit erhielt ich die β-Dibromzimmtsäure von Roser und Haseloff (l. c. S. 139) in hübschen gelben Prismen, welche der Assistent der Technischen Hochschule, Hr. Dr. W. Müller, für mich zu messen die Güte hatte. Derselbe theilt mir darüber Folgendes mit:



(Projection auf die Endigung.)

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an.

Axenverhältniss:

a : b : c

= 0.9573 : 1 : 0.5244.

Die Krystalle stellen die Combination dar:

a = $\infty\bar{P}\infty$ (100)
b = $\infty\dot{P}\infty$ (010)
p = ∞P (110)
q = $\breve{P}\infty$ (011).

Die Winkelmessung ergab:

a : b = 90°
a : p = 136° 15′
b : p = 133° 45′
p : p = 92° 30′ (berechnet)
q : q = 124° 40′
a : q = 90°
b : q = 117° 40′.

Die Auslöschung auf $\infty\bar{P}\infty$ ist parallel den verticalen Prismenkanten.

konnte bei der Dichlorzimmtsäure nicht aufgefunden werden, obwohl ich sie anfangs in der öligen Mutterlauge vermuthete. Wurde diese aber dem Porzellan durch Aether entzogen, mit Sodalösung aus dem Aether ausgeschüttelt, und aus der Sodalösung durch Zusatz von Säure wieder freigemacht und ausgeäthert, so hinterblieb sie wieder als theilweise erstarrtes Oel, aus welchem wieder wie oben krystallisirte Säure gewonnen werden konnte. Nach mehrmaliger Erneuerung dieser Aufarbeitung blieb zwar wieder schliesslich ein Oel in nicht sehr bedeutender Menge zurück, das aber weder in Sodalösung vollständig löslich war, noch auch den Chlorgehalt einer Dichlorzimmtsäure besass.

α,β-Dichlorzimmtsaures Ammon, $C_6H_5 . CCl = C . Cl . CO_2NH_4$. Dasselbe bildet sich beim Lösen der Säure in wenig wässrigem Ammon, und scheidet sich beim Verdunsten im Luftpumpenexsiccator in langen Nadeln aus.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9Cl_2NO_2$
N	30.31	30.34 pCt.

Die Lösung des Salzes fällt Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalze nicht. Bleiacetat giebt einen weissen Niederschlag.

α,β-Dichlorzimmtsaures Silber, $C_6H_5 . CCl = CCl . CO_2Ag$, fällt aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als weisse Nadeln, die in siedendem Wasser löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5AgCl_2O_2$
Ag	33.30	33.33 pCt.

α,β-Dichlorzimmtsäuremethylester, $C_6H_5CCl = CCl . CO_2CH_3$. Durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der α,β-Dichlorzimmtsäure dargestellt, ist ein farbloses Oel.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8Cl_2O_2$
Cl	30.79	30.74 pCt.

Bei der Resubstitution der α,β-Dichlorzimmtsäure, welcher ihrer Entstehungsweise nach die sterische Formel $\begin{matrix} C_6H_5-C-Cl \\ CO_2H-C-Cl \end{matrix}$ besitzen sollte, hoffte ich in ähnlicher Weise zur Allozimmtsäure zu gelangen, wie Liebermann und Scholz[1]) vom Phenylpropiolsäurehydrobromid aus.

Bei dem deshalb vorgenommenen Kochen der α,β-Dichlorzimmtsäure mit Alkohol und Zink erwies sich aber das Chlor als so fest gebunden, dass die Behandlung mit Zink und Alkohol mehrmals hintereinander mit der inzwischen wiedergewonnenen Säure ausgeführt

[1]) Diese Berichte XXV, 950.

werden musste. Im Ganzen musste so 20 Stunden mit Zink und Alkohol gekocht werden [1]).

Die schliesslich so gewonnene Säure erwies sich fast vollständig als Zimmtsäure, Allozimmtsäure war daneben nicht mehr sicher nachzuweisen. Ein Schluss lässt sich aus diesem Versuch aber deshalb nicht ziehen, weil sehr wohl erstgebildete Allozimmtsäure bei dem langen Kochen mit Zink und Alkohol in Zimmtsäure übergegangen sein kann.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

396. A. Holt: Zur Stereochemie der Erukasäure und Brassidinsäure (III).

(Eingegangen am 11. August.)

Da die Brom- und Jodadditionsproducte der Behenolsäure mit Natriumamalgam Behenolsäure regeneriren [2]), und sich somit als Derivate der Brassidinsäure zu erkennen geben, war es interessant, auch die bisher unbekannten Chloradditionsproducte der Behenolsäure der gleichen Reaction zu unterwerfen.

Chloradditonsproducte der Behenolsäure.

Leitet man in eine gut durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung der Behenolsäure in Chloroform einen langsamen Chlorstrom ein, so wird annähernd ein Molekül Chlor glatt, und ohne bedeutendere Salzsäureentwicklung absorbirt. Nach dem Abblasen des Chlors und Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt ein dickflüssiges, schwach gelbliches Oel, welches der Analyse zufolge als Behenolsäuredichlorid (Dichlorbrassidinsäure) $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$ angesehen wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$
Cl	16.98	17.44 pCt.

Die Einwirkung von Natriumamalgam zeigte indessen, dass ein Gemenge vorlag, denn es konnte neben wenig Behenolsäure nur ein

---

[1]) Der gleichen Schwierigkeit begegnet man auch bei der in derselben Weise vorgenommenen Resubstitution des Jods in der α,β-Dijodzimmtsäure (Phenylpropiolsäuredijodid, diese Berichte XXIV, 4112). Beim Kochen mit Alkohol und Zink scheidet sich hier z. Th. auch freies Jod ohne Ersatz ab. Zum Schluss erhielt ich statt der erwarteten Allozimmtsäure ein Säuregemisch, das wesentlich aus Zimmtsäure und Phenylpropiolsäure bestand.

Liebermann.

[2]) Diese Berichte XXV, 963 Anmerk.

nicht näher identificirtes, chlorfreies Oel und, in geringer Menge Behensäure, vom Schmelzpunkt 76° isolirt werden. Behenolsäurechlorid erhält man dagegen rein, wenn man vom Behenolsäuredibromid ausgeht, und dieses durch zehnstündiges Kochen mit einem Molekül Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung in das Chlorid umsetzt. Das Reactionsproduct wird in viel salzsäurehaltiges Wasser gegossen, und bis zum Verschwinden der Bromreaction mit Wasser ausgewaschen. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man das Behenolsäuredichlorid rein als ein hellgelbes, dickes Oel, welches in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in warmem Alkohol, sowie den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$
Cl	17.35	17.44 pCt.

Wird das so erhaltene Dichlorid in siedender absolut alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so resultirt in guter Ausbeute (90 pCt. der Theorie) lediglich Behenolsäure. Letztere wurde durch ihren Schmelzpunkt (56°), ihre Indifferenz gegen Brom in Chloroformlösung, sowie durch das mit flüssigem Brom entstehende Tetrabromid vom Schmp. 82° identificirt. Das

Behenolsäuretetrachlorid $C_{22}H_{40}O_2Cl_4$

durch directes Chloriren der Behenolsäure zu erhalten, gelang trotz vielfacher Versuche nicht. Es kann indessen auf analogem Wege, wie das vorstehende Dichlorid leicht gewonnen werden, indem man das Behenolsäuretetrabromid durch zehnstündiges Kochen mit zwei Molekülen Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung in Behenolsäuretetrachlorid überführt. Die Reaction verläuft quantitativ. Das wie das Dichlorid isolirte Product fällt aus Alkohol zunächst als Oel aus, das bald zu langen schönen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 41° erstarrt.

	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{40}O_2Cl_4$
	I.	II.	
Cl	29.09	29.40	29.71 pCt.

Auch das Tetrachlorid geht bei der Einwirkung von Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung völlig in Behenolsäure über. Letztere schmolz bei 57° und gab mit flüssigem Brom das charakteristische Tetrabromid vom Schmelzpunkt 83°.

Gelegentlich der Versuche, weitere Additionsproducte der Behenolsäure darzustellen und möglicherweise als Derivate der Brassidinsäure zu erkennen, wurden einige Verbindungen erhalten, welche im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Behenolsäure.

Behenolsäure löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure mit schwach bräunlicher Farbe und unter geringer Erwärmung klar auf. Schon nach kurzer Zeit findet eine geringe Ausscheidung statt. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, oder auch nach einstündigem Verweilen auf dem Wasserbade wurde die nunmehr tiefdunkle, nach schwefliger Säure riechende Masse in kaltes Wasser gegossen, und die ausgeschiedene feste, graugrüne Substanz durch Waschen mit Wasser von aller Schwefelsäure befreit. Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Reactionsproduct ein weisses, schwefelfreies, sehr leichtes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 83°. Die Verbindung ist als eine Oxysäure $C_{22}H_{41}(OH)O_2$ anzusehen.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{42}O_3$
C	74.58	74.58 pCt.
H	11.79	11.86 »

und wohl identisch mit der früher [1]) aus Behenolsäure mittels starker Salzsäure erhaltenen Oxysäure vom Schmelzpunkt 80°. Ob sie als Oxyerukasäure oder Oxybrassidinsäure anzusehen ist, lässt sich noch nicht entscheiden, doch spricht ihre Entstehung aus Behenolsäure für letztere Auffassung.

Behenolsäureanilid, $C_{21}H_{39}.CO.NH.C_6H_5$.

Wird Behenolsäure mit überschüssigem Anilin 4 Stunden auf 220° erhitzt, und der Rohrinhalt mit heisser, stark verdünnter Salzsäure ausgekocht, so erhält man das Behenolsäureanilid. Aus Alkohol krystallisirt es als farblose, sehr voluminöse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 73°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{45}NO$
C	81.77	81.75 pCt.
H	11.27	10.95 »
N	3.83 3.65	3.41 »

Durch Halogenwasserstoffsäure wird das Anilid sehr leicht in seine Componenten gespalten; so reagirt es schon beim Uebergiessen mit starker Bromwasserstoffsäure unter Erwärmung. Gegen Kali ist es dagegen ziemlich widerstandsfähig. Erst bei zehnstündigem Kochen mit alkoholischem Kali war (bei 2 g Substanz) die Zerlegung vollständig, und es konnte alsdann Anilin, sowie Behenolsäure nachgewiesen werden.

Behenolsäurephenylhydrazid, $C_{21}H_{39}CO.NH.NH.C_6H_5$.

Werden moleculare Mengen Behenolsäure und Phenylhydrazin auf 140—145° erwärmt, so tritt eine energische Reaction ein, ver-

[1]) Diese Berichte XXV, 963.

bunden mit Temperaturerhöhung, Ammoniakentwicklung unter starkem Aufschäumen, und Rothfärbung der Masse. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet. Man kocht das Product mit viel salzsäurehaltigem Wasser aus, und krystallisirt aus Alkohol um. Das so erhaltene farblose, leichte Krystallpulver, aus kleinen Nädelchen bestehend, schmilzt bei 86.5°.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{46}N_2O$
C	78.79	78.87 pCt.
H	10.95	10.80 »
N	6.85	6.57 »

In kaltem Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung reducirt alkoholisch-ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung farblos, und wird auf Zusatz von wenig Kaliumbichromat vorübergehend dunkelroth. Dass der Phenylhydrazinrest nicht, wie ja a priori denkbar, in die dreifache Bindung eingegriffen hatte, liess sich durch die Oxydation mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung zeigen, wobei nach J. Tafel aus einem Säurehydrazid die Bildung eines Diphenylhydrazids[1]) zu erwarten ist. In der That wurden aus dem Oxydationsproduct zwei Verbindungen isolirt, nämlich Behenolsäure, sowie ein körnig krystallisirendes Product vom Schmelzpunkt 104—105°, welches sich durch die Analyse als Behenolsäurediphenylhydrazid, $C_{21}H_{39} . CO . NH . N(C_6H_5)_2$ erwies:

	Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{50}N_2O$
C	81.02	81.27 pCt.
H	10.17	9.96 »

Dies Diphenylhydrazid löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, welche auf Zusatz von wenig Kaliumbichromat rein blau wird.

Da diese Verbindungen eventuell auch zur Identifizirung der hochmolecularen, ungesättigten Säuren brauchbar sein konnten, habe ich bei dieser Gelegenheit noch die Phenylhydrazide der Eruka-, Brassidin- und Stearolsäure untersucht. Sie entstehen sämmtlich leicht durch Erhitzen molecularer Mengen Säure und Phenylhydrazin auf ca. 140° im Oelbade.

Stearolsäurephenylhydrazid, $C_{17}H_{31}CO . N_2H_3 . C_6H_5$, krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 81.5 bis 82°. Die Analyse ergab:

---

[1]) Diese Berichte XXV, 413 ff.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{38}N_2O$
C	77.74	77.83 pCt.
H	10.30	10.27 »
N	8.45	7.57 »

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, welche auf Zusatz von Kaliumbichromat in ein vergängliches Rosenroth umschlägt.

Erukasäurephenylhydrazid, $C_{21}H_{41} . CO . N_2H_2 . C_6H_5$, bildet ein weisses, leichtes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 82°.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{48}N_2O$
N	6.75	6.54 pCt.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und wird durch Kaliumbichromat blutroth, dann braun gefärbt.

Brassidinsäurephenylhydrazid, $C_{21}H_{41} . CO . N_2H_2 . C_6H_5$ hat den Schmelzpunkt 95° und bildet eine weisse, leichte Krystallmasse.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{48}N_2O$
N	7.10 6.90	6.59 pCt.

Die Farbreaction in concentrirter Schwefelsäure entspricht der der vorigen Verbindung.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

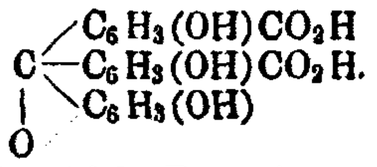
---

397. N. Caro: Ueber Oxyaurine und Oxyaurincarbonsäuren.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. August.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten[1]) eine grössere Anzahl von Oxyaurinen und Oxyaurincarbonsäuren beschrieben und auf ihre beizenfärbenden und spectroskopischen Eigenschaften untersucht. Im Folgenden theile ich noch einige ergänzende Versuche mit.

Oxyaurindicarbonsäure, 

1 Mol. Methylendisalicylsäure und 1 Mol. Resorcin werden in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und das Auflösen event.

[1]) Diese Berichte XXV, S. 939.

durch Erwärmen auf 60° beschleunigt. Die abgekühlte Lösung wird unter starkem Umrühren in eine Nitrose aus 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und ½ Theil Natriumnitrit eingetragen und die hierdurch gebildete Oxyaurindicarbonsäure durch Eingiessen der Lösung in Wasser gefällt. Der Farbstoff wird zur Reinigung in gleicher Weise, wie bei der Aurindicarbonsäure beschrieben (l. c.), in seine Schwefligsäureverbindung überführt. Zu diesem Zwecke wird die ausgefällte Oxyaurindicarbonsäure in Alkali gelöst, die Lösung bis zur Entfärbung mit Natriumbisulfitlösung versetzt und partiell mit Salzsäure neutralisirt. Es fällt dabei zuerst die farblose Schwefligsäureverbindung aus, während Harze in Lösung bleiben. Durch Erwärmen der Schwefligsäureverbindung auf 100° während 2 Stunden erhält man die reine Oxyaurindicarbonsäure, die aus heissem verdünnten Alkohol als rothes, mikrokrystallinisches Pulver ausgeschieden wird. Auch für die weiter unten beschriebenen Verbindungen wurde diese Darstellungs- und Reinigungsweise beibehalten. — Die Oxyaurindicarbonsäure ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Bei 140° zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{14}O_8$
C	63.50	63.96 pCt.
H	3.28	3.55 »

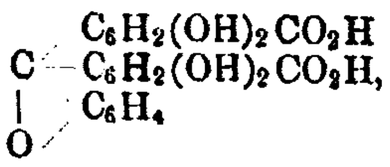
Die Baryum-, Calcium-, Blei-, Thonerde- und Eisensalze sind in Wasser sehr schwer resp. unlöslich und dunkelroth bis rothblau gefärbt.

Oxyaurindicarbonsaures Calcium, $C_{21}H_{12}O_8Ca$,

wurde, ebenso wie die im Folgenden beschriebenen Kalksalze, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der freien Säure mit Calciumchloridlösung dargestellt.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{12}O_8Ca$
Ca	8.94	9.25 pCt.

Dioxyaurindicarbonsäure,

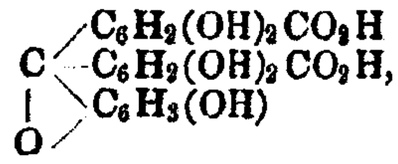


entsteht in der angegebenen Weise durch Condensation von 1 Mol. Methylendiresorcylsäure mit 1 Mol. Phenol.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{14}O_9$
C	61.24	61.46 pCt.
H	3.26	3.41 »

Dioxyaurindicarbonsaures Calcium, $C_{21}H_{12}O_9Ca$.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{12}O_9Ca$
Na	8.81	8.90 pCt.

Trioxyaurindicarbonsäure, 

wurde erhalten durch Condensation von Methylendiresorcylsäure (1 Mol.) mit Resorcin (1 Mol.). Sie krystallisirt in mikroskopischen Blättchen und ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, dagegen in Aether und Benzol unlöslich. Die Wasserlöslichkeit der Verbindungen dieser Reihe steigt mit der Zahl der Hydroxyle.

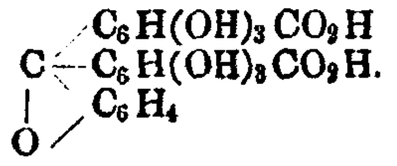
	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{14}O_{10}$
C	58.92	59.15 pCt.
H	3.04	3.28 »

Trioxyaurindicarbonsaures Calcium, $C_{21}H_{12}O_{10}Ca$.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{12}O_{10}Ca$
Ca	8.40	8.62 pCt.

Die Condensationsproducte der Methylendisalicylsäure resp. Methylendiresorcylsäure mit Pyrogallol konnte ich im analysenreinen Zustande nicht erhalten.

Die Condensationsproducte von Methylendigallussäure und Phenolen entstehen nur in schlechten Ausbeuten und ihre Reinigung ist infolge Oxydation der alkalischen und auch der wässrigen Lösungen äusserst schwierig.

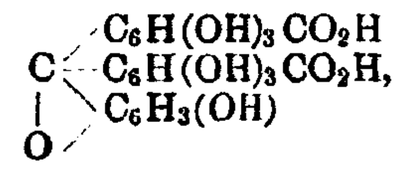
Tetraoxyaurindicarbonsäure, 

aus Methylendigallussäure in der angegebenen Weise dargestellt und gereinigt, stellt ein rothviolettes Pulver dar, das unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, heissem Wasser und Alkalien ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{14}O_{11}$
C	56.65	57.01 pCt.
H	2.74	3.16 »

Tetraoxyaurindicarbonsaures Calcium, $C_{26}H_{12}O_{11}Ca$.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{12}O_{11}Ca$
Ca	8.25	8.33 pCt.

Pentaoxyaurindicarbonsäure, 

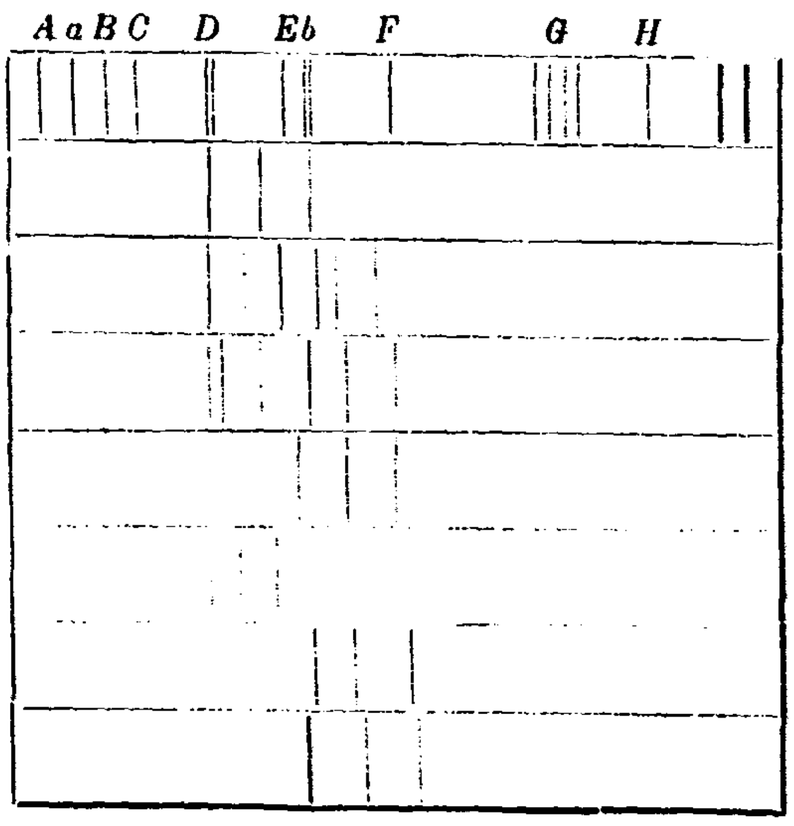
ist dargestellt worden durch Condensation von 1 Mol. Methylendigallussäure und 1 Mol. Resorcin in Lösung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Eisessig bei einer Temperatur von 5—7°.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{14}O_{12}$
C	54.65	55.02 pCt.
H	2.83	3.05 »

Pentaoxyaurindicarbonsaures Calcium

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{12}O_{12}Ca$
Ca	8.00	8.06 pCt.

Die dargestellten Aurindicarbonsäuren sind noch sämmtlich beizenfärbende Verbindungen. Sie färben schwächer und weniger schön, als die Aurintricarbonsäuren; die Resorcylsäure verursacht auch hier eine Nuancirung in's Orange, die Gallussäure in's Braun. Die Abkömmlinge der Methylendigallussäure färben schlecht, da sie sich in Lösung beim Kochen oxydiren. Charakteristische Relationen ergab der Vergleich der Absorptionsspectra der alkalischen Lösungen dieser Verbindungen. Wie die untenstehende, sowie die in diesen Berichten S. 949 befindliche Tafel zeigen, besitzen alle Abkömmlinge der Salicylsäure und des Phenols gleichmässig eine Auslöschung zwischen *D* und *b*, sämmtliche Abkömmlinge des Resorcins und der Resorcylsäure (β) eine Auslöschung zwischen *b* und *F*. Die gemischten Abkömmlinge zeigen beide Auslöschungen.



Schliesslich habe ich noch einige Versuche in der Richtung angestellt, ob auch die blosse Vermehrung der Hydroxyle des Aurins bei geeigneter Stellung derselben ohne Mitwirkung von Carboxylgruppen zu beizenfärbenden Aurinen führt. Von derartigen Verbindungen ist

bereits ein Trioxyaurin, das Resaurin von Nencki[1]) und Schmid, $C_{19}H_{14}O_6$, bekannt, das ich nach deren Angaben von Neuem dargestellt habe:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{14}O_6$
C	67.46	67.45 pCt.
H	4.13	4.14 »

und als Beizen nicht färbend befunden habe. Unter Benutzung derselben Darstellungsmethode habe ich ein Hexaoxyaurin, das Pyrogallaurin, dargestellt.

Hexaoxyaurin (Pyrogallaurin), $C\begin{cases}C_6H_2(OH)_3\\C_6H_2(OH)_3\\O-C_6H_2(OH)_2\end{cases}$.

3 Theile Pyrogallol werden mit 1 Theil Ameisensäure und 1 Theil Zinkchlorid 4 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 80° erhitzt; die geschmolzene Masse wird dann mit Salzsäure versetzt, mit Alkohol verdünnt, abfiltrirt und das Filtrat mit Aether gefällt. Das erhaltene Product wird mehrmals aus Alkohol mit Aether ausgefällt und dann aus heissem Alkoholäther ausgeschieden. Das Pyrogallaurin

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{14}O_9$
C	58.42	59.06 pCt.
H	3.61	3.62 »

stellt ein rothes, äusserst hygroskopisches Pulver dar, das leicht in Alkohol und Wasser löslich, dagegen unlöslich in Aether ist. In wässriger, sowie alkalischer Lösung oxydirt es sich leicht. Im Gegensatz zum Aurin und Resaurin erwies sich das Pyrogallaurin als ein, wenn auch nicht grade schön beizenfärbender Farbstoff, was offenbar von seinen Hydroxylgruppen abhängt.

Bezüglich der Analysenzahlen der vorstehenden Verbindungen möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass dieselben häufig etwas weniger Wasserstoff ergeben haben, als sich für die Verbindung berechnet. Offenbar hängt dies mit der grossen Neigung der Oxyaurine mit hohen Hydroxylzahlen zur Oxydation und dementsprechendem Wasserstoffverlust zusammen.

Organisches Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

[1]) Journ. für prakt. Chemie 23, 547.

398. E. Přiwoznik: Versuche über die Bildung von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat durch brennendes Steinkohlengas.

(Eingegangen am 11. August.)

Aus meinen, im CCXIII. Bande von Dingler's polytechnischem Journal, S. 223 veröffentlichten Untersuchungen geht hervor, dass der weisse Salzbeschlag, welcher sich an den, über leuchtenden Gasflammen aufgehängten Rauchschalen bildet, aus einfach-schwefelsaurem Ammoniak besteht. Da sich in die letztcitirte Abhandlung ein sinnstörender Druckfehler eingeschlichen hat, so sei mir gestattet, hier zu wiederholen, dass 0.1235 g des bei 100° C. getrockneten Rauchschalen-Beschlages 0.2175 g Baryumsulfat, entsprechend 60.4 pCt. Schwefelsäure ergaben, während die Formel $(NH_4)_2SO_4$ 60.6 pCt. Schwefelsäure verlangt.

Die mit einigen Tropfen Wasser bewerkstelligte Lösung des Sulfatbeschlages, welcher durch eine nicht leuchtende Gasflamme an einer mit Wasser gefüllten Platinschale entstand, hinterliess nach dem langsamen Verdunsten des Wassers tafelförmige, mit der Lupe deutlich sichtbare, glasartig durchsichtige Kryställchen mit ausgesprochenen Rhomboëderflächen, welche dem gesättigten schwefelsauren Ammoniak eigen sind.

Stärkere Salzbeschläge, als an den Rauchschalen kann man an den, in chemischen Laboratorien zu Wasserbädern verwendeten Gefässen beobachten, wenn dieselben andauernd im Gebrauch waren. Diese Salzansätze bestehen gleichfalls aus Ammoniummonosulfat, enthalten aber auch Ammoniumbisulfat und etwas, offenbar aus der Atmosphäre des Laboratoriums herrührenden Salmiak, welcher mit dem Ammoniumbisulfat eingedampft zur Entwicklung von Salzsäure nach folgender Gleichung Veranlassung giebt:

$$(NH_4)HSO_4 + NH_4Cl = (NH_4)_2SO_4 + HCl.$$

Die zu den Wasserbädern verwendeten Gefässe aus Kupfer und Eisen erleiden durch die directe Berührung mit den Gasflammen eine nicht unbedeutende Abnutzung, welche wie Lieben [1]) richtig bemerkt, nicht allein der Wirkung der Hitze und Oxydation durch die Luft, sondern zum Theil auch der, durch die Gasflammen gebildeten Schwefelsäure zuzuschreiben ist. In den, von solchen Gefässen stammenden Salzbeschlägen lässt sich daher auch Eisen oder Kupfer nachweisen, je nachdem das Material der Töpfe oder Schalen Eisen oder Kupfer ist. Beispielsweise ergab der von brennendem Leucht-

[1]) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien (mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse), Bd. 13, S. 292.

gas herrührende Beschlag an drei kupfernen Wasserbädern nach dem Auflösen im Wasser, Fällen mit Schwefelwasserstoffgas und Glühen im Wasserstoffgasstrome 0.5128 g Kupfersulfür, entsprechend 0.5155 g Kupfersulfat. Die Abnutzung der genannten Gefässe beträgt daher 0.4092 g Kupfer, welches durch Oxydation und durch die zerstörende Einwirkung der durch die Gasflammen gebildeten Schwefelsäure verloren ging.

Das schwefelsaure Ammon fängt bei 280° C. an sich zu zersetzen, weshalb anzunehmen ist, dass bei den Gasflammen die Bildung desselben nur im Flammenkegel und ausserhalb des Flammenmantels erfolgen kann. Da man auch den äusseren Rand der Röhre eines jeden Bunsenbrenners, welcher lange im Gebrauch war, mit schwefelsaurem Ammon überzogen findet, so ist der Beweis erbracht, dass auch an der Basis der in Rede stehenden Flammen die Bedingungen zur Bildung des genannten Sulfates vorhanden sind.

Die vielfach wiederholte, auffallende Beobachtung der Bildung von concentrirter Schwefelsäure bei den mehrfach beschriebenen, mit Platinschalen ausgeführten Versuchen führt nur allzu leicht zu der falschen Schlussfolgerung, dass beim Brennen von Steinkohlengas durch die Flammengase freie Schwefelsäure in die Atmosphäre, beziehungsweise in die, über Gasflammen in nicht verschlossenen Gefässen erwärmten Flüssigkeiten gelangt. Auch Lieben fand sich bewogen, diese Annahme zu machen und der Bildung von Ammoniumsulfat keine Bedeutung beizumessen. Desgleichen geben E. v. Meyer[1]) und Otto Binder[2]) an, dass beim Abdampfen von grossen Flüssigkeitsmengen aus dem Leuchtgas nicht unbeträchtliche Mengen Schwefelsäure diesen Flüssigkeiten zugeführt werden, ohne sich über die Form zu äussern, in welcher sich diese Schwefelsäuremengen befinden.

Dennoch ist die Frage, ob die Schwefelsäure aus den, zur Beleuchtung der öffentlichen Räume, Verkaufslokalitäten und Wohnstätten verwendeten Leuchtgasflammen in Form von sauren Dämpfen oder im gebundenen Zustande in die Atmosphäre dieser Räume gelangt von grosser Wichtigkeit und einer reiflichen Erwägung werth, weil die Schwefelsäuredämpfe bekanntermaassen einen schädlichen Einfluss auf die Respirationsorgane, auf Pflanzen, zarte Gewebe, Farbstoffe u. s. w. ausüben. Ich fand es daher begreiflich, dass Bengough, der frühere Direktor der englischen Gaswerke in Wien meine erste, in Dingler's polytechnischem Journal veröffentlichte Mittheilung über diesen Gegenstand missfällig zur Kenntniss nahm, zumal ich damals, wie später auch E. v. Meyer und Otto Binder der strikten Beantwortung dieser Frage auszuweichen suchte. Dank der durch die Lieben'sche

[1]) Journ. für prakt. Chem., Neue Folge, Bd. 42, S. 270 (1890).
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie, (1887), Jahrg. 26, S. 607.

Arbeit und die Notizen anderer Fachgenossen gebotenen Anregungen führen die jüngst gemachten Beobachtungen zu der Schlussfolgerung, dass Schwefelsäure im ungebundenen Zustande frei brennende leuchtende oder nicht leuchtende Steinkohlengasflammen nicht verlässt, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Stellt man eine 12 bis 13 cm weite, mit etwa 0.5 L Wasser gefüllte Platinschale in den nur wenig engeren Ring eines eisernen Dreifusses so über einem Bunsenbrenner auf, dass die nicht leuchtende Flamme desselben den Boden der Platinschale nur mit der Spitze des Flammenmantels berührt, so beschlägt sich der kalte Körper der Schale mit feinen Thautropfen, welche allmählich wieder verschwinden, ohne einen Schwefelsäurebeschlag zu hinterlassen.

Dagegen ist schon nach viertelstündiger Einwirkung der Flamme ein deutlicher, wenn auch schwacher Beschlag von Ammoniumsulfat wahrnehmbar, in welchem Ammoniak und Schwefelsäure leicht und deutlich nachzuweisen sind.

Deutet schon diese Beobachtung darauf hin, dass die, aus den Schwefelverbindungen des Leuchtgases gebildete Schwefelsäure nicht als Schwefelsäurehydrat, sondern als Ammoniumsulfat in den Verbrennungsproducten des Gases enthalten ist, so geht dies noch klarer aus den nächsten zwei Versuchen hervor:

Engt man fünf Liter destillirtes Wasser, von dem man sich durch Kaliumquecksilberjodid überzeugt hat, dass es keine Spur von Ammoniak enthält, an einem geeigneten, von Laboratoriumsdämpfen freien Orte, in einer Platinschale, direct über der Flamme eines Bunsenbrenners bis auf einen kleinen Rest ein, verdampft sodann diesen Rest des Wassers auf dem Wasserbade, so erhält man eine trockene Salzmasse, was nicht der Fall sein könnte, wenn die Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthielte. Bei Anwendung von völlig reinem destillirtem Wasser ist dieses Salz nichts anderes, als einfach-schwefelsaures Ammoniak. Der trockene Rückstand wog vom ersten Versuche 0.0121 g, vom zweiten 0.0094 g. Dass in beiden Fällen nicht genau dieselbe Salzmenge vom Wasser aufgenommen wurde, scheint nur von der etwas geänderten Disposition herzurühren, welche beim ersten Versuche, wo ein Bunsenbrenner mit Schornstein angewendet wurde, den Verbrennungsgasen mehr Gelegenheit gab, mit der abdampfenden Flüssigkeit in Berührung zu kommen. Der bei diesen Versuchen erhaltene Rückstand ist zu gering, um von einer quantitativen Analyse desselben verwendbare Resultate zu erhoffen. Bringt man aber das Salz durch Auflösen in einigen Tropfen Wasser und darauffolgendes langsames Verdunsten des letzteren zum Krystallisiren und besieht sodann die erhaltenen Krystalle unter dem Mikroskop, so nimmt man deutlich die Formen des Ammoniummonosulfates wahr.

Obgleich destillirtes Wasser aus den Flammengasen viel weniger Ammoniumsulfat aufnimmt, als basische Lösungen oder Lösungen von neutralen Salzen, so konnte zu den letztangeführten beiden Versuchen deshalb keine andere Flüssigkeit als Wasser verwendet werden, weil die alkalischen Lösungen und viele neutrale Salze auf schwefelsaures Ammoniak zersetzend einwirken.

Wenn man statt Platinschalen, Schalen aus Porcellan oder emaillirtem Eisenblech anwendet, um Wasser oder irgend eine Salzlösung über der Flamme eines Bunsenbrenners mit offenem Luftzuge zu verdampfen, so entsteht wohl auch Ammoniumsulfat, allein es zeigen sich auffallender Weise bei keiner wie immer gewählten Stellung und Grösse der Flamme Schwefelsäuretröpfchen in deutlich wahrnehmbarer Menge, deren Bildung bei Anwendung von Platinschalen so leicht zu bewerkstelligen ist.

Hieraus ist zu ersehen, dass im vorliegenden Falle die Bildung der freien Schwefelsäure von der Natur des Materials abhängt, aus welchem die zu den Versuchen verwendeten Schalen bestehen, d. h. dass wir es mit einer durch Absorption von Gasen durch einen starren Körper bewirkten chemischen Vereinigung zu thun haben. Bekanntlich verdichten alle starren Körper, sonach auch Glas, Porcellan und emaillirte Metalle an ihrer Oberfläche Gase und Dämpfe in Mengen, welche von bekannten Factoren abhängen. In ausserordentlich starkem Maasse aber besitzt Platin die Fähigkeit, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten, so dass wir ohne Weiteres annehmen können, die bei den besprochenen Versuchen beobachteten Mengen von Schwefelsäurehydrat seien durch Verdichtung entsprechender Mengen von Luftsauerstoff und der beim Verbrennen der schwefelhaltigen Bestandtheile des Leuchtgases zunächst gebildeten schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasserdampf entstanden, der sich beim Brennen des Leuchtgases in bedeutender Menge bildet.

Joung[1]) schreibt die Oxydation des Schwefels in der Steinkohlengasflamme zu Schwefelsäure einzig und allein der Gegenwart nascenten Wassers zu.

Die mehrfach besprochene Bildungsweise von concentrirter Schwefelsäure bei Anwendung von Platin lässt sich durch folgenden einfachen Versuch veranschaulichen: Man erhitze eine gut gereinigte Platinschale grösserer Gattung am besten über einer Weingeistflamme oder über glühenden Holzkohlen bis zum beginnenden Glühen und stürze dieselbe in noch heissem Zustande über eine etwas kleinere Schale aus Porcellan, in welcher sich wässerige schweflige Säure oder eine, mit Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefligsaurem Ammon befindet, der langsam schweflige Säure entströmt.

[1]) Jahresbericht üb. d. Fortschritte d. Chemie 1876, S. 970.

Während der kurzen Zeit von wenigen Minuten, welche die Platinschale zum Erkalten braucht, findet an ihrer Oberfläche durch Absorption von Sauerstoff und schwefliger Säure die Bildung von Schwefelsäure statt, von deren Gegenwart man sich leicht in der Weise überzeugt, dass man die Platinschale mit einigen Tropfen Wasser ausspült und das Spülwasser nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit einem Tropfen Baryumchloridlösung versetzt, die eine deutliche Trübung bewirkt.

Benutzt man bei dem besprochenen Versuche zum Ausglühen der Platinschale Leuchtgas anstatt einer Weingeistflamme, oder anstatt glühender Holzkohlen, so zeigt das zum Ausspülen der Schale verwendete destillirte Wasser die Reaction auf Schwefelsäure, wenngleich die Schale vorher den Dämpfen der schwefligen Säure nicht ausgesetzt wurde. In diesem Falle ist nämlich die Schwefelsäure-Reaction den im Steinkohlengase enthaltenen Schwefelverbindungen zuzuschreiben. Die in Fehling's Handwörterbuch der Chemie, Bd. 1, S. 27, 2. Zeile von oben befindliche Angabe, dass andere Gase als Wasserstoff von Platinblech nicht verdichtet werden, scheint demnach auf einem Irrthum zu beruhen.

Bezugnehmend auf meine im 13. Heft dieser Berichte veröffentlichte Abhandlung sei schliesslich noch bemerkt, dass auf Seite 2204, Zeile 7, 11 und 15 von oben anstatt »ccm«, »Kubikmeter« zu lesen ist.

Wien, den 8. August 1892.

399. Th. Zincke und O. Fuchs: Ueber die Einwirkung von Chlor auf 1. 3. 5.-Dioxybenzoësäure und über Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Untersuchung der symmetrischen Dioxybenzoësäure ist in der Erwartung unternommen worden, dass sich aus ihr das noch unbekannte Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen, $\begin{matrix}CCl_2 . CO . CCl,\\ CO . CCl_2 . CCl\end{matrix}$ werde erhalten lassen.

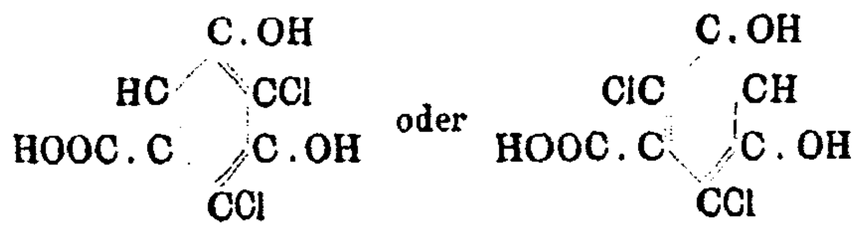
Aus diesem Diketon musste durch Reduction das ebenfalls noch nicht bekannte Tetrachlorresorcin, $C_6Cl_4(OH)_2$, entstehen. Beide Verbindungen verdienen Interesse. Das Diketon füllt eine Lücke

aus, da die beiden bis jetzt dargestellten Hexachlordiketohexene [1]) der Ortho- und Parareihe angehören, aus der Metareihe ist nur das aus Resorcin erhaltene Pentachlorderivat bekannt [2]), dessen Verhalten aber durch das noch vorhandene Wasserstoffatom beeinflusst werden kann, so dass es in seinen allgemeinen Beziehungen nicht ohne Weiteres mit den Perchlorderivaten verglichen werden darf.

Das Tetrachlorresorcin hat Bedeutung für die Frage nach der Existenz von Metachinonen der Benzolreihe, sind diese existenzfähig, so musste es sich in ein solches umwandeln lassen, ähnlich wie dem Einen von uns [3]) die Ueberführung des Tetrachlorbrenzcatechins in ein Orthochinonderivat gelungen ist. Die negativen Resultate, welche wir bis jetzt mit dem Trichlorresorcin erhalten haben, sind bezüglich der Metachinone nicht beweisend; das noch vorhandene Wasserstoffatom kann die glatte Oxydation verhindert haben.

Unsere Erwartungen sind nun insofern erfüllt worden, als wir das Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen und das Tetrachlorresorcin leicht erhalten konnten, eine Umwandlung des letzteren in ein Chinonderivat ist aber nicht gelungen, woraus wohl geschlossen werden darf, dass derartige Benzolderivate nicht existenzfähig sind, dass Bindungen, wie sie die folgenden Schemata darstellen, im Benzolring oder richtiger gesagt in dem Ring eines zweifach hydrirten Benzols nicht vorkommen können [4]).

Bei der Umwandlung der Dioxybenzoësäure in das Hexachlordiketon findet zunächst Substitution statt, isoliren konnten wir ein Dichlor- und ein Trichlorderivat:



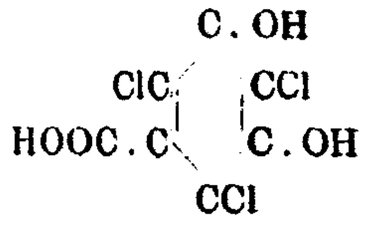
Dichlordioxybenzoësäure.

[1]) Zincke und Küster, diese Berichte XXI, 2719; Zincke und Fuchs, Ann. d. Chem. 267, 1.

[2]) Zincke und Rabinowitsch, diese Berichte XXIII, 3766.

[3]) Zincke, ebend. XX, 1776.

[4]) Auch mit Trichlor- und Tribromorcin haben wir Versuche angestellt, ebenfalls ohne Erfolg. In ätherischer Lösung werden diese Verbindungen von Salpetersäure in gelbe, ganz gut krystallisirende Körper übergeführt, welche der Klasse der von Weselsky zuerst beobachteten, später von Brunner und Kraemer untersuchten Azoverbindungen anzugehören scheinen.

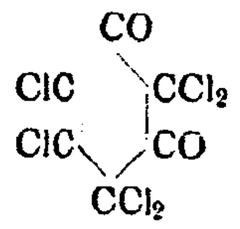
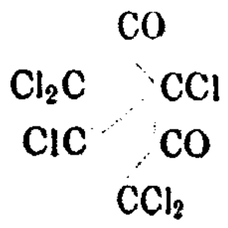


Trichlordioxybenzoësäure.

Aus dem Trichlorderivat entsteht dann das Diketon, indem die Gruppen ClC : C . OH übergehen in Cl_2C . CO und Chlor an Stelle von Carboxyl tritt. Dieser Ersatz erfolgt wohl so, dass sich zunächst Chlor addirt und dann Kohlensäure und Salzsäure austritt.

$$ClC : C . COOH + Cl_2 = Cl_2C . CCl . COOH$$
$$= ClC : CCl + CO_2 + HCl.$$

In welcher Reihenfolge diese Reactionen stattfinden, hat sich nicht ermitteln lassen, da Zwischenproducte nicht gefasst werden konnten. Jedenfalls geht die Einwirkung von Chlor auf die Substitutionsproducte leicht vor sich; diese werden rascher angegriffen wie die ursprüngliche Säure, weil sie löslicher sind.

Für das Hexachlordiketo-*R*-hexen ergiebt sich, wenn man die Kekulé'sche Formel zu Grunde legt oder die inneren Bindungen im Benzol unberücksichtigt lässt, die Formel:  . Nimmt man dagegen centrale Bindungen im Benzol an, so kommt man zu der Formel:  , falls nicht eine Umlagerung der Bindungen beim Uebergang der Trichlordioxybenzoësäure in ein Ketoderivat angenommen wird.

Mit der zuerst gegebenen Formel stehen alle bis jetzt beobachteten Umsetzungen des Diketons in guter Uebereinstimmung, mit letzterer lassen sie sich nicht in Einklang bringen.

Im Wesentlichen haben wir das Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen in derselben Richtung untersucht, wie das aus Resorcin erhaltene Pentachlorderivat derselben Reihe [1]); in einzelnen Punkten findet vollständige Uebereinstimmung, in anderen dagegen eine bemerkenswerthe Abweichung statt.

Durch Reductionsmittel geht das Hexachlor-*m*-diketon glatt und leicht in Tetrachlorresorcin über, es kann aus diesem durch

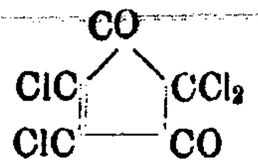
---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3766; XXIV, 912; XXV, 2219.

Einwirkung von Chlor regenerirt werden; von Phosphorpentachlorid wird es in Perchlorbenzol C_6Cl_6 übergeführt, zugleich entsteht ein Chlorphosphorderivat, welches auch aus den beiden isomeren Hexachlordiketonen (*o* und *p*) erhalten wurde [1]), mit Wasser geht es in den Phosphorsäureester, $C_6Cl_5OPO(OH)_2$, über.

Eine Umwandlung des Hexachlor-*m*-diketons in ein Octochlorderivat ist bis jetzt nicht gelungen, ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der isomeren *o*- und *p*-Verbindung, während das Pentachlor-*m*-diketon leicht zwei Atome Chlor aufnimmt [2]), das Vorhandensein von einem Atom Wasserstoff scheint demnach die Addition von Chlor zu begünstigen.

Mit freiem Chlor lässt sich eine Spaltung des Hexenderivats nicht erreichen, während ein analoges Pentenderivat:

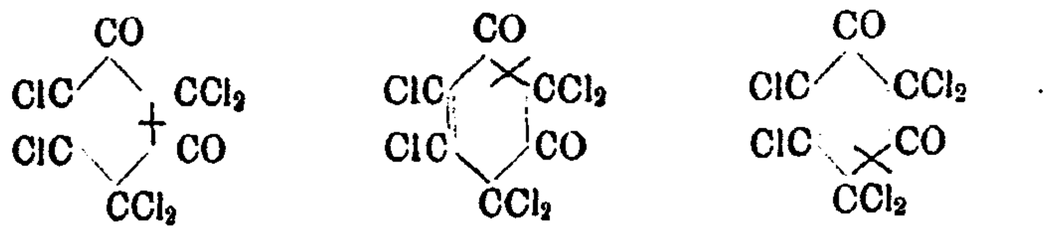


durch Chlor leicht gespalten wird [3]), der Hexenring scheint also beständiger zu sein, wie der Pentenring.

Eine Lösung von essigsaurem Natron sowie wässriger unterchloriger Säure führen leicht eine Spaltung des Hexachlordiketons herbei, im ersten Fall wird Wasser aufgenommen, es entsteht eine Säure, $C_6Cl_6O_3H_2$, im zweiten findet Addition von ClOH unter Bildung einer Säure, $C_6Cl_7O_3H$, statt.

Da die Spaltung des Diketons jedenfalls zwischen einer CO- und einer CCl_2-Gruppe eintritt, so kann sie an drei verschiedenen Stellen stattfinden, wie dies die folgenden Figuren andeuten:

I. II. III.



Die mit unterchloriger Säure erhaltene Säure, $C_6Cl_7O_3H$, giebt nun mit Alkali Chloroform und eine zweibasische Säure, $C_3Cl_4O_4H_2$, woraus folgt, dass sie die Gruppe CCl_3-CO enthalten muss; eine Spaltung nach dem Schema III kann demnach nicht eingetreten sein. Für die Säure, $C_6Cl_7O_3H$, kommt daher eine der beiden folgenden Formeln in Betracht:

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 924 und Ann. d. Chem. 267, 18.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3766.
[3]) Diese Berichte XXV, 2219.

I. $CCl_3 . CO . CCl = CCl . CCl_2 . COOH$,

II. $CCl_3 . CO . CCl_2 . CCl = CCl . COOH$,

während für die mit Alkali aus dieser Säure entstehende zweibasische Säure, $C_5Cl_4O_2H_2$, und eine Formel, nämlich $HOOC - CCl = CCl - CCl_2 - COOH$ möglich ist, die Säure ist Perchlor-*glutaconsäure*.

In ganz analoger Weise verläuft wahrscheinlich die Spaltung mit Natriumacetat, das Wasser wird sich an derselben Stelle addiren wie die unterchlorige Säure, und so werden auch für die Säure $C_6Cl_6O_3H_2$ zwei verschiedene Formeln in Betracht kommen:

I. $CHCl_2 . CO . CCl = CCl . CCl_2 . COOH$,

II. $CHCl_2 . CO . CCl_2 . CCl = CCl . COOH$.

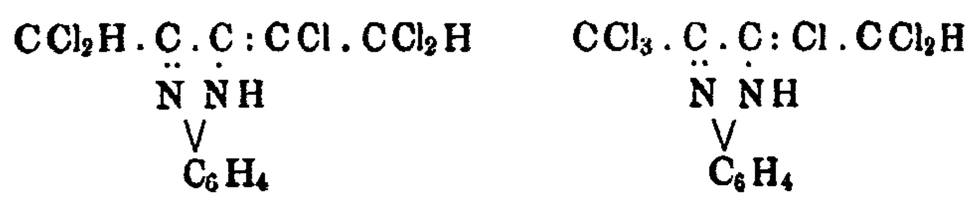
Beide Säuren geben nun beim Erhitzen mit Wasser Kohlensäure ab und gehen in Ketone: C_5Cl_7HO resp. $C_5Cl_6H_2O$ über, deren Constitution natürlich mit derjenigen der Säuren übereinstimmen muss, an Stelle von COOH befindet sich Wasserstoff.

Beide Ketone reagiren mit *o*-Phenylendiamin unter Austritt von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Salzsäure, entsprechend der Gleichung:

$$C_6Cl_7HO + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6Cl_6(C_6H_4N_2H) + H_2O + HCl.$$

Nach den bisherigen Erfahrungen treten die *o*-Diamine nur mit Sauerstoff oder Halogen, welche an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind in Reaction; aus dem Verlauf der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf die Ketone darf daher geschlossen werden, dass die CO-Gruppe nicht neben der CCl_2-Gruppe, sondern neben CCl steht, anderenfalls hätten 2 Mol. Salzsäure austreten müssen.

Die Azine werden den Formeln:



entsprechen.

Aus diesen Formeln folgt dann ohne Weiteres, dass die Säuren durch die beiden oben unter I gegebenen Formeln auszudrücken sind, während den Ketonen die Formeln:

$CCl_2H . CO . CCl = CCl . CCl_2H$ und $CCl_3 . CO . CCl = CCl . CO_2H$

zukommen, beide sind Derivate eines Methylallylketons.

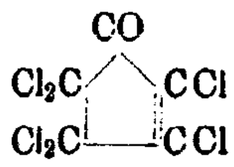
Der nahe Zusammenhang zwischen den beiden Säuren und den beiden Ketonen ergiebt sich auch aus dem Verhalten dieser Ver-

bindungen gegen Anilin, man erhält dieselben Anilide, indem 1 Atom Chlor gegen NHC_6H_5 ausgetauscht wird und die Säuren gleichzeitig Kohlensäure verlieren. Wahrscheinlich wird das Chloratom, welches austritt, dasselbe sein, welches bei der Einwirkung von *o*-Diamin sich abspaltet, die den Aniliden zukommenden Formeln würden demnach sein:

$CHCl_2 . CO . C = CCl . CCl_2H$ NHC_6H_5 $\qquad$ $CCl_3 . CO . C = CCl . CCl_2H$ NHC_6H_5

Auch durch Destillation für sich können die beiden aus dem Hexachlordiketon entstehenden Säuren in Ketone übergeführt werden. Die Säure $C_6Cl_6O_3H_2$ liefert dabei dasselbe Keton wie beim Erhitzen mit Wasser, es findet nur Abspaltung von Kohlensäure statt. Die Säure $C_6Cl_7O_3H$ dagegen verliert neben Kohlensäure noch 1 Molekül Salzsäure, es entsteht eine flüssige Verbindung von der Zusammensetzung C_5Cl_6O.

Der Austritt von Salzsäure bei dieser Zersetzung kann nur in zweierlei Art erfolgen, entweder unter Bildung eines Pentenderivats und zwar des von Zinke und Küster[1]) aus Hexachlor-*o*-diketo-*R*-hexen dargestellten, oder aber unter Bildung eines Ketons mit zwei doppelten Bindungen.



Pentenderivat

$CCl_3 . CO . CCl : C : CCl_2$

Keton der Allenreihe.

Die Untersuchung des Zersetzungsproductes hat nun ergeben, dass es verschiedene Körper enthält, zum grössten Theil besteht es jedenfalls aus dem obigen Pentenketon, dessen Vorhandensein durch Ueberführung in die Pentachlorpentolsäure, C_4Cl_5COOH, sowie durch Umwandlung in das fast bei 92° schmelzende isomere Keton[2]) sicher erwiesen wurde.

Die Anwesenheit einer zweiten Verbindung neben dem Pentenketon ergiebt sich aus dem Auftreten von Chloroform beim Behandeln mit Alkali; eine Verbindung von der Formel: $CCl_3 . CO . CCl : C : CCl_2$ wird in der That Chloroform geben müssen.

Alle Versuche, die Bildung dieser letzteren Verbindung zu umgehen, sind resultatlos verlaufen; so interessant der Uebergang der Hexochlor-*m*-diketo-*R*-hexens in ein Pentenderivat auch ist, praktisch lässt er sich noch nicht verwerthen, man wird für die Pentenreihe auch jetzt noch von der isomeren *o*-Diketoverbindung ausgehen müssen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2719.

[2]) Diese Berichte XXIII, 2206 und 2212.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen regen zu weiteren Versuchen mit dem Pentachlor- und dem Heptachlordiketon aus Resorcin an. Auf Grund verschiedener Beobachtungen haben wir der aus der Pentachlorverbindung entstehenden Säure die Formel: $CCl_2H.CO.CCl_2:CH:CCl.COOH$ gegeben, während nach den jetzigen Beobachtungen die Formel: $CCl_2H.CO.Cl:CH.CCl_2.COOH$ wahrscheinlich ist. Dieser Widerspruch muss gelöst werden und vor Allem versucht werden, die Säure in ein Keton, $C_5Cl_5H_3O$ überzuführen. Bei dem Heptachlordiketon sind Zincke und v. Lohr[1]) für die Säure $C_6Cl_8O_3H_2$ zu der Formel: $CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.COOH$ gelangt, in Uebereinstimmung mit den bei dem Hexachlordiketon gemachten Erfahrungen. Bei der Destillation sollte diese Säure nur ein Keton C_5Cl_7HO oder wenn zwei Moleküle Salzsäure austreten, das oben erwähnte Keton C_5Cl_6O geben.

Einige Beobachtungen, welche weiter verfolgt werden, wollen wir hier kurz andeuten; einige der hier in Betracht kommenden Säuren reagiren in charakteristischer Weise mit Ammoniak und mit Chlorkalk. Bei Einwirkung von Ammoniak tritt ein Atom Stickstoff ein während Kohlensäure und 3 Moleküle Salzsäure austreten, die entstehenden Verbindungen sind sehr beständig. Bei Einwirkung von Chlorkalk tritt Oxydation ein, man erhält Ketonsäuren mit 5 Atomen Kohlenstoff, eine derselben hat bei der Spaltung Monochlormaleïnsäure gegeben.

Bei all' diesen Versuchen haben wir auch der Möglichkeit Rechnung getragen, dass der Hexenring an verschiedenen Stellen gesprengt werden kann, wodurch verschiedene Verbindungen entstehen müssen, wir haben aber bis jetzt keine Beobachtung gemacht, welche hierfür spricht.

Experimenteller Theil.

Darstellung der Di- und Trichlordioxybenzoësäure und des Hexachlor-m-diketo-R-hexens.

Die Darstellung der beiden Säuren gelingt nur auf Umwegen, auch wenn man mit berechneten Mengen von Braunstein arbeitet, bilden sich höher gechlorte Producte, man erhält stets ein Gemenge von Substitutionsproducten. Als wir beispielsweise auf die Säure die zur Bildung des Trichlorderivats nöthige Menge von Chlor bei Gegenwart von Eisessig (10 Theile auf 1 Theil Säure) einwirken liessen, erhielten wir bei verschiedenen Versuchen stets eine anscheinend einheitliche Verbindung.

[1]) Diese Berichte XXV, 2219.

Die Analyse der häufiger umkrystallisirten Producte von zwei Darstellungen ergab:

	Ber. für $C_7Cl_3H_3O_4$	Gefunden	
C	32.63	32.35	32.97 pCt.
H	1.17	2.38	2.34 »
Cl	41.33	36.68	32.47 »

Der hohe Wasserstoffgehalt neben zu wenig Chlor deutet auf das Vorhandensein von Monochlorderivat resp. von unveränderter Dioxybenzoësäure, der zufällig stimmende Kohlenstoff auf die Anwesenheit von Ketosäuren.

Da durch Umkrystallisiren eine Trennung nicht gelang, so stellten wir mit Hülfe von Essigsäureanhydrid die Acetylverbindungen dar und suchten diese zu trennen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin konnten wir jetzt zwei Producte rein abscheiden, die Acetylverbindung einer Di- und einer Trichlordioxybenzoësäure; die erstere ist schwerer löslich und krystallisirt zuerst aus. Durch vorsichtiges Erwärmen mit verdünnter Natronlauge lassen sich die Acetylderivate leicht verseifen.

Die Darstellung des Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexens bietet keine Schwierigkeiten[1]); man vertheilt die Säure in der fünffachen Menge von Eisessig und leitet, ohne zu kühlen, trockenes Chlorgas bis zur Sättigung ein. Die Säure geht bald in Lösung, Entwicklung von Kohlensäurebläschen macht sich bemerkbar; die gesättigte Lösung bleibt verschlossen 24 Stunden stehen, dann leitet man abermals Chlor ein und lässt nochmals 24 Stunden verschlossen stehen, riecht die Flüssigkeit jetzt noch nach Chlor, so ist die Einwirkung beendet, andernfalls muss man nochmals Chlor einleiten. Das überschüssige Chlor lässt man abdunsten, destillirt den Eisessig im luftverdünnten Raum bei 90—100° ab und reinigt den bei Anwendung von roher Säure stets gefärbten Rückstand durch mehrmalige Destillation bei einem Druck von 11—15 mm.

2.4- oder 2.6-Dichlor-*s*-dioxybenzoësäure[2]), $C_6Cl_2(OH)_2HCOOH$.

Die Säure bildet, aus Benzol-Benzin umkrystallisirt, derbe farblose Nadeln, welche bei 202° schmelzen.

In Benzin und in Salzsäure ist sie wenig löslich, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

[1]) Für das Diketon haben wir zuletzt immer die rohe Säure benutzt, welche wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik verdanken, zur Darstellung der Substitutionsproducte muss man reine Säure anwenden.

[2]) Die Stellung des Chloratoms hat sich vorläufig nicht ermitteln lassen.

Ber. für $C_7Cl_2H_4O_4$		Gefunden	
C	37.69	37.13	— pCt.
H	1.81	2.23	— »
Cl	31.81	—	31.35 »

Acetylverbindung.

Krystallisirt aus Benzol-Benzin in schönen farblosen derben Krystallen, welche bei 179° schmelzen. Das Natriumsalz ist leicht löslich.

Ber. für $C_{11}Cl_2O_6H_8$	Gefunden
Cl 23.11	22.76 pCt.

Trichlor-*s*-dioxybenzoësäure, $C_6Cl_3(OH)_2COOH$.

Feine weisse Nadeln, bei 192° schmelzend, in Alkohol, Aether, Benzol, Wasser leicht löslich. Zum Umkrystallisiren eignete sich am besten Benzol-Benzin.

Ber. für $C_7Cl_3H_3O_4$		Gefunden	
C	32.63	32.43	— pCt.
H	1.17	1.38	— »
Cl	41.33	—	41.46 »

Der Methylester ist bis jetzt flüssig geblieben.

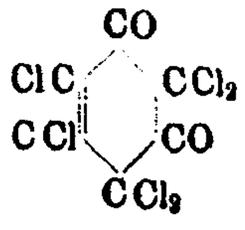
Acetylverbindung, $C_6Cl_3(OC_2H_3O)_2COOH$, bildet aus Benzol-Benzin krystallisirt feine, zu Warzen gruppirte Nadeln, welche bei 207° schmelzen.

Ber. für $C_{11}Cl_3H_7O_6$		Gefunden	
C	38.66	38.48	— pCt.
H	2.06	2.21	— »
Cl	31.16	—	30.66 »

Das Natronsalz der Acetylverbindung ist in Natronlauge schwer löslich. Der Methylester, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dicken, farblosen Nadeln, welche bei 116° schmelzen.

Berechnet	Gefunden
Cl 29.94	29.95 pCt.

Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen,



In der oben beschriebenen Weise dargestellt, bildet die Verbindung eine fast farblose krystallinische Masse, deren Schmelpunkt bei

115° liegt, sie kocht unter 13 — 15 mm Druck bei 159—160°, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, auch bei gewöhnlichem Druck kann sie, ohne sich erheblich zu ersetzen, destillirt werden. Der Geruch ist stechend, zu Thränen reizend. In Aether, Benzol, Chloroform ist das Diketon leicht, in Benzin schwer löslich, zum Umkrystallisiren eignet sich ein Gemisch von Aether mit Benzin oder auch Eisessig.

Das Krystallisationsvermögen der *m*-Verbindung ist nicht so gross wie das der *o*- und *p*-Derivate, leicht bilden sich übersättigte Lösungen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind tafelförmig oder dicke Prismen von monoklinem Habitus.

	Ber. für $C_6Cl_6O_2$	Gefunden	
C	22.75	22.63	— pCt.
H	0.00	0.13	— »
Cl	67.15	—	67.00 »

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Hexachlordiketon unter Bildung einer flüchtigen, stechend riechenden Verbindung, des unten näher beschriebenen Ketons $C_5Cl_6H_2O$. Aus Jodkalium macht das Diketon in essigsaurer Lösung Jod frei, von Reductionsmitteln wird es glatt in Tetrachlorresorcin übergeführt. Chlor ist bei 180—200° ohne Einwirkung, es tritt keine Spaltung des Sechsringes ein, in essigsaurer oder in Chloroformlösung andauernd mit Chlor behandelt, nimmt es kein Chlor auf. Mit Anilin konnte, im Gegensatz zu der *p*-Verbindung [1]) keine charakteristische Verbindung erhalten werden, Ammoniak führt Spaltung herbei, es entsteht ein Säureamid $C_6Cl_6HO_2NH_2$ (vergl. unten). Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich das *m*-Diketon genau wie die *o*- und *m*-Verbindung, man erhält Hexachlorbenzol: C_6Cl_6 (Schmp. 225°) und einen sauren Phosphorsäureäther: $C_6Cl_5OPO(OH)_2$ (Schmp. 203°).

Tetrachlorresorcin, $C_6Cl_4(OH)_2$.

Man löst das Hexachlor-*m*-diketon in etwa 10 Theilen Eisessig und fügt überschüssige concentrirte Lösung von Zinnchlorür zu; es findet starke Erwärmung statt und die Reaction geht rasch zu Ende. Man fällt mit verdünnter Salzsäure aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Das Tetrachlorresorcin bildet charakteristische, farblose lange Nadeln, welche bei 141° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich, auch in heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht, in verdünnter Salzsäure ist es schwer löslich.

[1]) Ann. d. Chem. 267, 23.

Ber. für $C_6Cl_4(OH)_2$		Gefunden	
C	29.05	28.81 —	pCt.
H	0.80	1.23 —	»
Cl	57.23	— 57.41	»

Eine Oxydation des Tetrachlorresorcins zu einem Chinon ist nicht gelungen, wir haben dieselbe unter den verschiedensten Bedingungen und mit den verschiedensten Oxydationsmitteln versucht, ohne zum Ziel zu gelangen.

Nach Stenhouse und Groves[1]) soll das Trichlororcin in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium einen chinonartigen Körper liefern, das Tetrachlorresorcin gab unter diesen Bedingungen nur unkrystallisirbare Producte.

Acetylverbindung $C_6Cl_4(OC_2H_3O)_2$. Weisse Nadeln, welche bei 145° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Eisessig, Aether, Alkohol, Benzol ziemlich löslich.

Ber. für $C_{10}Cl_4H_6O_4$		Gefunden
C	36.16	36.31 pCt.
H	1.82	1.96 »

Spaltung des Hexachlor-m-diketo-R-hexens durch Natriumacetat.

Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure,

$CCl_2H.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$.

Die Spaltung des Hexachlordiketons mit essigsaurem Natron gelingt glatt nur bei Gegenwart von Essigsäure, verfährt man so wie bei der correspondirenden Pentachlorverbindung, so treten beträchtliche Mengen von Nebenproducten auf; die aus dem Hexachlorketon entstehende Säure scheint leichter zersetzlich zu sein, wie die aus dem Pentachlorderivat sich bildende.

Man löst das Hexachlorketon in 5 — 6 Thl. warmem Eisessig, lässt erkalten und giesst nun in das 4 — 5 fache Volum Natriumacetlösung (1 Thl. kryst. Salz auf 10 Thl. Wasser); die Flüssigkeit bleibt klar, man lässt einige Minuten stehen und säuert dann stark mit Salzsäure an, wodurch die Säure als helles bald erstarrendes Oel ausgefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin wird sie gereinigt.

Die Säure $C_6Cl_6O_3H_2$ krystallisirt aus heissem Benzin in langen, farblosen Säulen, welche bei 112° schmelzen, in Aether, Alkohol, Benzol ist sie leicht, in Wasser nur wenig löslich.

[1]) Diese Berichte XIII, 1306.

Ber. für $C_6Cl_6O_3H_2$		Gefunden	
C	21.52	21.40 —	pCt.
H	0.60	0.72 —	»
Cl	63.58	— 63.49	»

Die Säure ist leicht zersetzlich, beim Erhitzen mit Wasser tritt milchige Trübung ein, unter Abspaltung von Kohlensäure bildet sich das Keton $C_5Cl_6OH_2$, welches, wenn auch weniger rein, durch trockne Destillation der Säure entsteht. Mit Anilin übergossen, tritt sofort Entwicklung von Kohlensäure ein, es entsteht ein Anilid, $C_5Cl_5(NHC_6H_5)H_2O$, identisch mit dem aus dem Keton $C_5Cl_6OH_2$ sich bildenden (siehe dort). Merkwürdig ist das Verhalten der Säure gegen Alkali, es tritt heftige Zersetzung unter Braunfärbung und starker Gasentwicklung ein. Das Gas ist nicht selbstentzündlich, sonst stimmt die Erscheinung sehr mit der von Zincke und Rabinowitsch bei dem Zersetzungsproduct der correspondirenden Säure aus Pentachlordiketon überein. [1])

Methylester. Mit Hülfe von Salzsäure dargestellt. Farblose Täfelchen, bei 93° schmelzend, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich.

Ber. für $C_7Cl_6O_3H_4$		Gefunden
Cl	61.02	61.28 pCt.

Amid der Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure

$$CCl_2H.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO.NH_2.$$

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlordiketon erfolgt eine einfache Addition der Elemente von Ammoniak, ebenso wie sich bei der Einwirkung von essigsaurem Natron Wasser addirt. Die entstehende Verbindung kann nur das Amid der durch Aufnahme von Wasser entstehenden Säure sein, entsprechend der obigen Formel. Eine Ueberführung des Amids in die Säure ist allerdings noch nicht gelungen.

Zur Herstellung des Amids löst man das Diketon in der zehnfachen Menge Benzol und leitet unter guter Kühlung Ammoniak ein, die Reaction tritt sofort ein, das Amid scheidet sich in Form feiner Nädelchen ab. Ist die Flüssigkeit gesättigt, so lässt man einige Zeit stehen, filtrirt und krystallisirt aus Benzol um.

Das Amid bildet weisse seidenglänzende Nadeln, welche bei 181° schmelzen. In Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich.

Ber. für $C_5Cl_6HO_2NH_2$		Gefunden	
C	21.57	21.60 —	pCt.
H	0.90	1.27 —	»
Cl	63.74	— 63.96	»

[1]) Diese Berichte XXIII, 3781.

In kohlensaurem Natron löst sich das Amid ohne Veränderung, von Natronlauge wird es unter Braunfärbung zersetzt.
Heisse Salzsäure ist ohne Einwirkung.

Zersetzung der Ketonsäure $C_6Cl_6O_3H_2$ *mit Wasser.*

Keton: $CCl_2H . CO . CCl : CCl . CCl_2H$.

Man löst die Säure in der doppelten Menge von Eisessig, verdünnt mit der 20 bis 30-fachen Menge Wasser und destillirt mit Wasserdampf so lange noch ölige Producte übergehen. Oder man kocht die Säure am umgekehrten Kühler mit Wasser bis die Entwicklung von Kohlensäure aufhört, trennt das Oel vom Wasser und bläst es mit überhitztem Wasserdampf über.

Zur Reinigung muss einigemal im luftverdünnten Raum destillirt werden.

Noch einfacher ist die Darstellung durch Erhitzen der Säure für sich, man lässt die Reaction zunächst bei gewöhnlichem Druck zu Ende gehen und destillirt dann das Keton unter vermindertem Druck ab [1]).

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6Cl_6O_3H_2 = C_5Cl_6H_2O + CO_2,$$

sie ist eine glatte, da immer 75–80 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten werden.

Aehnlich wie bei der correspondirenden Pentachlorsäure [2]) kann man auch hier das Hexachlordiketon direct mit Wasser zersetzen, die Ausbeute ist dann aber bedeutend geringer, da das Diketon durch Wasser nicht glatt in die Säure $C_6Cl_6O_3H_2$ übergeführt wird.

Das Keton $C_5Cl_6H_2O$ bildet ein bernsteingelbes, stark lichtbrechendes Oel, es siedet unter 20 — 25 mm Druck bei 147 — 148°. Der Geruch ist durchdringend, zu Thränen reizend.

Ber. für $C_5Cl_6H_2O$		Gefunden	
C	20.63	20.35 —	pCt.
H	0.69	0.75 —	»
Cl	73.17	— 72.73	»

In seinem Aeusseren gleicht das Keton der öligen aus dem Pentachlorresorcin erhaltenen Verbindung [3]), welche wahrscheinlich nach der Formel $C_5Cl_5H_3O$ zusammengesetzt ist und wohl derselben Reihe angehört.

[1]) Ein so dargestelltes und nicht weiter gereinigtes Keton enthielt 72.29 pCt. Cl, ber. 73.19 pCt.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3781.

[3]) Diese Berichte XXIII, 3784 Anm.

Einwirkung von o-Phenylendiamin. Bildung des Azins, $C_5Cl_5H_2N_2HC_6H_4$. Wie schon in der Einleitung dargelegt wurde, ist diese Reaction von Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution des Ketons und damit auch der Säure. Da 1 Molekül Wasser und 1 Mol. Salzsäure austritt, so schliessen wir, dass Säure und Ketone die Gruppe $CO-CCl$ und nicht $CO-CCl_2$ enthalten (vergl. die Einleitung). Die Einwirkung lässt man in kalter alkoholischer Lösung mit der freien Base vor sich gehen; die Flüssigkeit färbt sich erst röthlich, scheidet dann aber bald gelbe Nadeln ab, schliesslich zu einem Krystallbrei erstarrend. Man saugt ab und reinigt durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

Das Azin bildet breite strohgelbe Nadeln, welche sich häufig zu warzenähnlichen Gebilden vereinigen; es schmilzt bei 126°. In Wasser ist es unlöslich, in heissem Eisessig, in Aether und Benzol ziemlich löslich, weniger in Alkohol und Benzin.

Ber. für $C_{11}Cl_5N_2H_7$		Gefunden		
C	38.33	38.42	—	pCt.
H	2.03	2.25	—	»
Cl	51.47	—	51.08	»

Das Azin ist sehr beständig; Umwandlungsproducte haben sich nicht erhalten lassen.

Einwirkung von Anilin. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_5Cl_6H_2O + NH_2C_6H_5 = C_5Cl_5(NHC_6H_5)H_2O + HCl.$$

Man löst das Keton in der doppelten Menge Eisessig und setzt überschüssiges Anilin zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich, wird röthlich und scheidet nach einigem Stehen gelbe feine Nadeln ab, welche nach dem Waschen mit wenig kaltem Alkohol aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Das Anilid bildet derbe glänzende, gelbe Nadeln, welche bei 89° schmelzen. In Aether, Eisessig, Benzol, Benzin ist es leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Ber. für $C_5Cl_5H_2(NHC_6H_5)O$		Gefunden		
C	38.02	38.43	—	pCt.
H	2.32	2.53	—	»
Cl	51.04	—	51.02	»

Von Natronlauge wird das Anilid zersetzt, doch konnten keine krystallisirbaren Producte erhalten werden; auch bei längerem Kochen mit Alkohol oder bei langem Stehen damit tritt Zersetzung unter Bildung öliger Producte ein.

Dasselbe Anilid entsteht auch aus der Säure $C_6Cl_6O_3H_2$ nach der Gleichung:

$$C_6Cl_6O_3H_2 + NH_2C_6H_5 = C_5Cl_5(NHC_6H_5)H_2O + HCl + CO_2.$$

Die Reaction ist eine glatte. Man löst die Säure in etwas Eisessig und setzt überschüssiges Anilin zu; die Entwickelung von Kohlensäure beginnt sofort, nach einiger Zeit erstarrt das Ganze. Die Reinigung geschieht wie oben.

Spaltung des Hexachlor-m-diketo-R-hexens mit unterchloriger Säure.

Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure,

$CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$.

Zur Darstellung dieser Säure kann man, wenn man von reiner Dioxybenzoësäure ausgeht, ebenso verfahren wie bei der Darstellung der Säure $C_6Cl_3H_2O_3$ aus Resorcin[1]). Man chlorirt in der angegebenen Weise die Dioxysäure, lässt überschüssiges Chlor und den grössten Theil des Eisessigs abdunsten und vermischt dann mit verdünnter Chlorkalklösung. Auf 1 Theil Dioxysäure sind etwa 30 Theile einer Lösung nöthig, welche 1.15—1.2 Procent unterchlorige Säure enthält. Bei Anwendung der rohen technischen Säure muss das Hexachlor-*m*-diketon wie oben angegeben gereinigt werden; es wird dann in 3 Theilen Eisessig gelöst und die Lösung mit der nöthigen Menge Chlorkalklösung gemischt. Auf 2 Theile Diketon sind 30 Theile der Lösung nöthig.

Die Umsetzung erfolgt rasch, man säuert mit Salzsäure stark an und lässt einige Zeit stehen. Die Säure scheidet sich anfangs ölig aus, wird aber bald fest. Nach vollständigem Trocknen wird sie aus heissem Benzin oder aus einem Gemisch von Aether und Benzin umkrystallisirt. Ist noch Feuchtigkeit vorhanden, so zersetzt sich leicht ein Theil. Die Säure $C_6Cl_7HO_3$ krystallisirt aus heissem Benzin in wasserhellen Säulen oder dicken Nadeln, welche bei 117° schmelzen. Aus Aether-Benzin erhält man sie in grossen glänzenden, wohl ausgebildeten Krystallen von monoklinem Habitus. In Wasser ist die Säure nur wenig löslich; in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist sie leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

Ber. für $C_6Cl_7HO_3$		Gefunden	
C	19.44	18.82 —	pCt.
H	0.29	0.40 —	»
Cl	67.22	— 66.84	»

In ihrem Verhalten gleicht die Säure sehr der um 1 Atom Chlor ärmeren; beim Kochen mit Wasser wird sie unter Entwickelung von

[1]) Diese Berichte XXV, 2224.

Kohlensäure zersetzt; es entsteht das Keton C_5Cl_7HO. Mit Anilin entsteht unter Entwickelung von Kohlensäure ein Anilid $\cdot C_5Cl_6(NHC_6H_5)HO$, identisch mit dem aus obigem Keton entstehenden (siehe dieses). Von Alkali wird die Säure rasch unter Abspaltung von Chloroform zersetzt; es entsteht eine zweibasische Säure $C_5Cl_4O_4H_2$ (siehe unten).

Interessant ist die beim Erhitzen der Säure eintretende Zersetzung; unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure entsteht das von Zincke und Küster aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol dargestellte Pentenketon, C_5Cl_6O. Die Zersetzung ist aber keine glatte; es entstehen noch andere weniger gut charakterisirte Producte (vergl. die Einleitung und unten).

Der *Methylester*, mit Hülfe von Salzsäure dargestellt, bildet farblose, dicke säulenförmige Krystalle, welche bei 90° schmelzen. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich; zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Methylalkohol.

Ber. für $C_7Cl_7O_3CH_3$		Gefunden
Cl	64.76	64.81 pCt.

Zersetzung der Ketonsäure $C_6Cl_7O_3H$ *mit Wasser.*

Keton: $CCl_3 . CO . CCl : CCl . CCl_2H$.

Die Ueberführung der Säure $C_6Cl_7O_3H$ in das Keton C_6Cl_7HO durch Erhitzen mit Wasser und die Reinigung des Ketons geschieht in derselben Weise wie bei der chlorärmeren Verbindung (vgl. oben). Die Ausbeute ist gut, 75—80 pCt. der berechneten.

Das Keton C_5Cl_7HO bildet eine hellgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem stechendem Geruch; es siedet unter 13—15 mm Druck bei 182—185°.

Ber. für C_5Cl_7HO		Gefunden	
C	18.45	18.49	— pCt.
H	0.31	0.47	— »
Cl	76.32	—	75.55 »

Von dem Keton $C_5Cl_6H_2O$ unterscheidet sich die beschriebene Verbindung ganz wesentlich durch ihr Verhalten gegen Alkali; sie spaltet damit in Berührung Chloroform ab; gleichzeitig entsteht eine Säure, wahrscheinlich eine Tetrachlorcrotonsäure, deren Reinigung indessen nicht gelungen ist.

Gegen *o*-Phenylendiamin und gegen Anilin verhält sich das Keton ebenso wie das entsprechende chlorärmere.

Einwirkung von o-Phenylendiamin; Bildung des Azins $C_5Cl_6(N_2HC_6H_4)H$.

Die Reaction verläuft in derselben Weise wie bei dem oben beschriebenen Ketone, entsprechend der Gleichung:

$$C_5Cl_7HO + C_6H_4(NH_2)_2 = C_5Cl_6(N_2HC_6H_4)H + HCl + H_2O.$$

Man bringt äquivalente Mengen des Ketons und des *o*-Diamins in kalter alkoholischer Lösung zusammen; beim Stehen krystallisirt das Azin aus; durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es gereinigt. Aus 15 g Keton wurden 8 g reines Azin erhalten.

Strohgelbe, bei 149° schmelzende Nadeln, in Benzol, Aether, Eisessig ziemlich löslich, weniger in Benzin und Alkohol, in Wasser unlöslich.

Ber. für $C_{11}Cl_6N_2H_6$		Gefunden	
C	34.84	35.08	— pCt.
H	1.59	1.79	— »
Cl	56.16	—	55.77 »

Einwirkung von Anilin. Geht wie bei dem Keton $C_5Cl_6H_2O$ in der Kälte vor sich; beim Stehen einer mit Anilin versetzten Essigsäurelösung des Ketons scheidet sich das Anilid in Nädelchen ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bildet es schöne gelbe Nadeln, welche bei 134° schmelzen. In Alkohol und Benzin ist es ziemlich schwer, in Aether, Benzol und Eisessig leichter löslich.

Ber. für $C_6Cl_6(NHC_6H_5)HO$		Gefunden	
C	34.57	33.98	— pCt.
H	1.83	2.04	— »
Cl	55.72	—	55.83 »

Durch Erhitzen mit Alkali oder Salzsäure kann das Anilid zersetzt werden, die entstehenden Producte sind ölig und konnten nicht gereinigt werden.

Dasselbe Anilid entsteht in glatter Reaction auch aus der Säure $C_6Cl_7O_3H$:

$$C_6Cl_7O_3H + NH_2C_6H_5 = C_5Cl_6(NHC_6H_5)HO + HCl + CO_2.$$

Man löst die Säure in Eisessig, setzt unter Kühlung Anilin zu und lässt stehen. Die Entwicklung von Kohlensäure beginnt bald und nach einiger Zeit scheidet sich das Anilid direct ab oder kann durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zur Abscheidung gebracht werden. Gereinigt schmilzt es bei 134°.

Die Constitution des Anilids ist in der Einleitung besprochen worden.

Zersetzung der Ketonsäure $C_6Cl_7O_3H$ in der Hitze.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, verläuft diese Zersetzung so, dass verschiedene Verbindungen von der Formel C_5Cl_6O entstehen; in vorwiegender Menge bildet sich das Hexachlorketopenten $CO\begin{cases}CCl_2 . CCl_2\\ CCl . CCl_2\end{cases}$, isolirt konnte es nicht werden, wohl aber das durch Umlagerung entstehende Keton.

Um die Zersetzung der Säure herbeizuführen, erhitzt man vorsichtig unter gewöhnlichem Druck[1]), bis die Kohlensäureentwicklung nachlässt und destillirt dann unter vermindertem Druck ab. Durch Rectificiren im luftverdünnten Raume wird das Product gereinigt.

Man erhält ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Oel von dem charakteristischen, zu Thränen reizenden Geruch des Pentachlorketons. Der Siedepunkt lag bei 12—15 mm Druck bei 148—150°.

	Ber. für C_5Cl_6O	Gefunden I.	II.	
C	20.79	20.27	—	pCt.
H	0.00	0.08	—	»
Cl	73.69	—	72.61	»

Wird das Oel bei gewöhnlichem Druck einige Mal destillirt und dann stehen gelassen, so scheiden sich nach einiger Zeit klare farblose Krystalle aus, welche in Form, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften mit dem von Küster und Zincke beschriebenen isomeren Keton übereinstimmten[2]). Die Genannten erhielten dasselbe durch starkes Erhitzen des ersten Ketons, sowie durch Oxydation der umgelagerten Hexachloroxypentencarbonsäure.

Von Natronlauge wird das Oel unter Erwärmung und Auftreten eines Geruches nach Chloroform gelöst. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure bald erstarrende Oeltropfen einer Säure aus, welche sich als identisch mit der Pentachlorpentolsäure, $CCl_2:CCl.CCl:COOH$ erwies. Aus Benzin krystallisirte sie in kleinen, bei 127° schmelzenden Nadeln, das Ammonsalz schmolz bei 178—180°.

	Ber. für $C_5Cl_5HO_2$	Gefunden
Cl	65.55	65.50 pCt.

Hiernach kann kein Zweifel sein, dass beim Erhitzen der Säure $C_6Cl_7O_3H_2$ Hexachlorketopenten entsteht; bei diesen Umsetzungen geht also der Hexenring zunächst in eine offene normale Kette über und aus dieser entsteht unter Ablösung von 1 Atom Kohlenstoff der Pentenring.

Zersetzung der Säure $C_6Cl_7O_3H$ durch Alkali.

Tetrachlorglutaconsäure,

$HOOC.CCl_2.CCl:CCl.COOH.$

Die Darstellung dieser Säure bereitet keine Schwierigkeiten, wenn ein Ueberschuss von Alkali vermieden wird; man löst die

---

[1]) Beim Erhitzen unter vermindertem Druck entsteht auch Keton C_5Cl_7HO.

[2]) Diese Berichte XXIII, 2207.

Säure $C_6 Cl_7 O_3 H_2$ in kohlensaurem Natron und setzt nun tropfenweise verdünnte Natronlauge zu; sofort scheidet sich Chloroform in feinen Tröpfchen ab; man hört mit dem Zusatz der Natronlauge auf, wenn keine Trübung mehr eintritt, säuert dann sofort mit Salzsäure an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Abdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure als helles bald erstarrendes Oel. Zur Reinigung trocknet man sorgfältig, löst in wasserfreiem Aether, setzt Benzin zu und lässt im Vacuum verdunsten.

Die Perchlorglutaconsäure krystallisirt in farblosen, weichen, sich fettartig anfühlenden Tafeln und Blättern; ausser in Benzin ist sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 109—110°.

Ber. für $C_5 Cl_4 H_2 O_4$		Gefunden	
C	22.33	22.43	— pCt.
H	0.69	1.00	— »
Cl	52.88	—	52.76 »

Ammon-, Baryum- und Calciumsalz sind leicht löslich, beim Erwärmen der Lösung tritt unter Bräunung Zersetzung ein, wobei sich flüchtige stark zu Thränen reizende Verbindungen bilden. Der Methylester, mit Hülfe von Salzsäure dargestellt, ist bis jetzt flüssig geblieben.

---

400. Arnold Reissert und A. Junghahn: Ueber das Pr-3-Methyl-α-naphtindol.

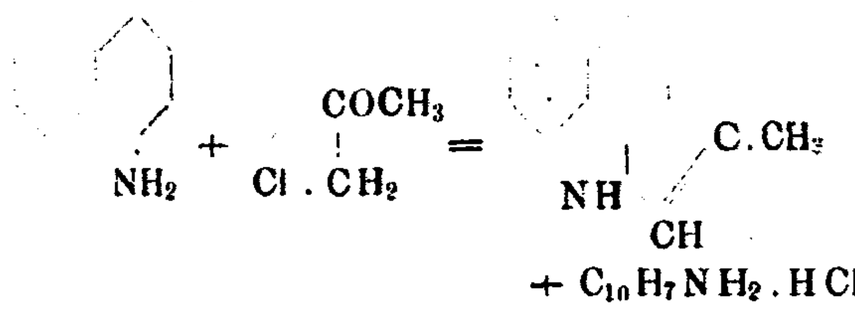
[Aus dem I. Berl. Univers.-Laborat. No. DCCCLXXXXI.]

(Eingegangen am 11. August.)

Im Chloraceton besitzen wir eine Substanz, von welcher man erwarten sollte, dass sie sich zu mancherlei interessanten Synthesen eignen würde, da sie zwei einander benachbarte Kohlenstoffatome besitzt, welche ausserordentlich reactionsfähig sind. So sollte das Chloraceton befähigt sein, Ringschliessung zu bewirken in den Fällen, wo hierzu die Anlagerung einer zweiatomigen Kohlenstoffkette an eine gegebene Substanz erforderlich ist. Dieses Erforderniss trifft zu bei der Bildung von Indolen aus aromatischen Aminen. Man sollte demgemäss die Bildung von Skatol aus Anilin und Chloraceton erwarten.

Ein Versuch, diese Condensation herbeizuführen, scheiterte an der Schwierigkeit, aus dem stark verschmierten Reactionsgemenge

etwas Fassbares zu isoliren, dagegen gelang es uns, das Skatol der α-Naphtalinreihe aus Chloraceton und α-Naphtylamin, wenngleich in schlechter Ausbeute, zu erhalten. Die Reaction verläuft gemäss der Gleichung:



$$+ C_{10}H_7NH_2 . HCl + H_2O.$$

Pr-3-Methyl-α-naphtindol, $C_{13}H_{11}N$.

Zur Darstellung der Verbindung eignet sich am besten die folgende Methode: Je 14 g (2 Mol.) α-Naphtylamin werden mit 4.5 g (1 Mol.) Chloraceton ohne Lösungsmittel in Selterwasserflaschen im siedenden Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt. Die schwarzbraune schmierige Reactionsmasse wird wiederholt mit Wasser ausgekocht zur Entfernung des gebildeten salzsauren Naphtylamins, wobei auch unangegriffene Mengen der freien Base in Lösung gehen. Der Rückstand wird scharf getrocknet, gepulvert und aus einer Retorte bei hoher Temperatur destillirt. Man erhält als Destillat eine wachsweiche gelbe Masse, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser noch aus verdünnter Essigsäure schliesslich in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 198° erhalten wird. Dieser Schmelzpunkt lässt sich jedoch erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren erreichen. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{13}H_{11}N$ des Methylnaphtindols stimmen:

	Theorie		Versuch	
C_{13}	156	86.19	86.20	— pCt.
H_{11}	11	6.08	6.18	— »
N	14	7.73	—	8.17 »
	181	100.00		

Der Körper löst sich leicht in Eisessig und absolutem Alkohol in der Hitze, in Benzol bereits in der Kälte, von Ligroïn wird er schwer und von Wasser garnicht aufgenommen. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure erleidet er Zersetzung unter Blaufärbung der Flüssigkeit. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch die alkoholische oder essigsaure Lösung des Indolkörpers indigoblau gefärbt.

Das bereits bekannte, mit unserer Verbindung isomere Pr-2-Methyl-α-naphtindol[1]) ist von dem unsrigen deutlich verschieden, die

[1]) Schlieper, Ann. d. Chem. 239, 237.

Fichtenspahnreaction besteht bei dieser Verbindung in einer blauvioletten Färbung, ihr Schmelzpunkt liegt bei 132°.

Acetyl-pr-3-methyl-α-naphtindol, $C_{13}H_{10}N.COCH_3$.

Die Acetylirung des Methylnaphtindols gelingt leicht durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid und Zersetzen des überschüssigen Anhydrids mit Wasser. Beim Erkalten der essigsauren Lösung erhält man Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in schwach röthlich gefärbten Nädelchen vom Schmelzpunkt 228° erhalten werden. Um diese Substanz in etwas grösserer Menge zu gewinnen, wurde das Product der Reaction zwischen Chloraceton und α-Naphtylamin nach dem Auskochen mit Wasser und Trocknen direct mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, das Anhydrid mit Wasser zersetzt, das ausgefallene Product getrocknet und mit Benzol in der Hitze extrahirt. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung erhält man alsdann die bereits beschriebene Substanz, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Die kalte Benzollösung enthält noch geringe Mengen nicht acetylirten Productes. Die Analyse des Acetylderivates gab auf die Formel $C_{15}H_{13}NO$ stimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
C_{15}	180	80.72	80.66	— pCt.
H_{13}	13	5.83	6.21	— »
N	14	6.28	—	6.25 »
O	16	7.17	—	— »
	223	100.00		

Der Körper löst sich ziemlich schwer in heissem Benzol und heissem Alkohol, ist unlöslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Wasser. Er zeigt nicht die Fichtenspahnreaction.

Versuche, dieses acetylirte Methylnaphtindol direct aus Chloraceton und Acetnaphtalid bezw. Natriumacetnaphtalid zu gewinnen, schlugen fehl.

401. Arnold Reissert: Ueber α-Phenylhydrazidopropionsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXXII.]

(Eingegangen am 11. August.)

Im Jahre 1884 habe ich einige Substanzen beschrieben, welche durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen erhalten werden. Die Verseifung der bei dieser Reaction sich bildenden Phenylhydrazidonitrile führt zu den entsprechenden α-Phenylhydrazidosäuren, von denen die α-Phenylhydrazidopropionsäure (aus Acetaldehydcyanhydrin) und das Anhydrid der α-Phenylhydrazidoisobuttersäure (aus Acetoncyanhydrin) eingehender beschrieben wurden.

Zur Zeit meiner Publication war bereits eine α-Phenylhydrazidopropionsäure bekannt, welche von E. Fischer und Jourdan[2]) durch Reduction der Phenylhydrazinbrenztraubensäure erhalten worden war, und für welche die genannten Forscher den Schmelzpunkt 152—153° angegeben hatten. Dieser Säure kommt aller Wahrscheinlichkeit nach die in Beziehung auf den Phenylhydrazinrest symmetrische Structur zu, wie sie durch die Formel $C_6H_5NH.NH.CH(CH_3)COOH$ ausgedrückt wird.

Der Umstand, dass die von mir erhaltene Verbindung gleicher Zusammensetzung einen höheren Schmelzpunkt besass und ferner das Ergebniss der Reduction derselben mit Zinn und Salzsäure, welche zur Bildung von α-Anilidopropionsäure neben Ammoniak führte, veranlasste mich, meine Säure als von der Fischer-Jourdan'schen verschieden anzusehen und ihr die Constitution

$$C_6H_5.N(NH_2)CH(CH_3)COOH$$

zuzuertheilen.

Vor Kurzem haben nun v. Miller und Rhode[3]) durch Anlagerung von Blausäure an das Phenylhydrazon des Acetaldehyds ein Phenylhydrazidopropionitril erhalten, welches mit dem von mir dargestellten identisch und nach den Genannten als symmetrisch constituirt zu betrachten ist. Die aus diesem Nitril erhaltene Säure stimmte vollkommen überein mit der Säure, welche zuerst von Fischer und Jourdan dargestellt, später von Japp und Klingemann[4]) genauer untersucht worden ist, und von welcher die Letztgenannten den Schmelzpunkt zu 172° bestimmten.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1451.
[2]) Diese Berichte XVI, 2241.
[3]) Diese Berichte XXV, 2058, 2064.
[4]) Ann. d. Chem. 247, 212.

Die zuletzt erwähnte Schmelzpunktsbestimmung verringerte den Unterschied zwischen meiner Säure, deren Schmelzpunkt ich zu 187° angab, und der Säure von Fischer und Jourdan bereits wesentlich. Die letztere Schmelzpunktsbestimmung ist aber zu hoch, da meine Säure, wie schon v. Miller und Rhode angaben und wie ich an einem von früher her aufbewahrten Präparat bestätigen konnte, nicht frei von Phenylhydrazinbrenztraubensäure war.

Schwer erklärlich blieb aber noch der von mir aufgefundene Uebergang der Phenylhydrazidosäure in die entsprechende Anilidosäure, da man von einer symmetrischen Phenylhydrazidosäure eine Spaltung in Anilin und Amidosäure bei der Reduction erwarten sollte, während dieselbe, wie bereits erwähnt, dabei in Ammoniak und Anilidosäure zerfiel.

Diese Verhältnisse veranlassten mich, die Säure aus dem Phenylhydrazidopropionitril nochmals darzustellen und zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im Folgenden kurz wiedergegeben.

Ich habe zunächst den Phenylhydrazidopropionsäureester auf die früher von mir beschriebene Weise aus dem Nitril mit Alkohol und trockner Salzsäure gewonnen. Derselbe wird in Gestalt seines salzsauren Salzes erhalten, aus welchem der freie Ester durch Alkalien als fast farblose Flüssigkeit abgeschieden wird, die sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure löst, Fehling'sche Lösung langsam in der Kälte, beim Erwärmen sofort reducirt und bei der Verseifung eine Säure liefert, die in ihren Eigenschaften nunmehr vollständig mit der symmetrischen Phenylhydrazidopropionsäure übereinstimmt. Lässt man den Ester einige Zeit im Exsiccator stehen, so scheidet er eine sich allmählich vergrössernde Menge von nadelförmigen Krystallen ab, welche bei 116° schmelzen, sich aber nicht mehr in verdünnten Säuren in der Kälte lösen und bei der Verseifung nicht Phenylhydrazidopropionsäure, sondern die in überschüssigen Säuren unlösliche Phenylhydrazinbrenztraubensäure liefern. Der Phenylhydrazidopropionsäureester selbst kann also nicht fest erhalten werden, sondern ist ölig; er geht jedoch ausserordentlich leicht durch freiwillige Oxydation in den Ester der Phenylhydrazinbrenztraubensäure über. Die Identität des so erhaltenen Esters mit dem durch Esterification der Phenylhydrazinbrenztraubensäure dargestellten konnte mit voller Sicherheit festgestellt werden.

Da es durch die beschriebenen Versuche ausser Zweifel stand, dass die bisher auf verschiedenen Wegen dargestellten α-Phenylhydrazidopropionsäuren mit einander identisch seien und die Structur eines symmetrischen secundären Phenylhydrazins besitzen, so war es im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass die Reduction dieser Säure zur Ani-

lidopropionsäure führen sollte, dagegen erschien es wohl möglich, dass unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure diese Umwandlung vor sich gehen könne.

Eine solche Herausspaltung eines Stickstoffatomes aus Phenylhydrazinderivaten, welche an beiden Stickstoffatomen substituirt sind, wie wir sie im vorliegenden Fall annehmen müssten, ist bereits mehrfach beobachtet worden. Hierauf beruht ja die Ueberführung der Phenylhydrazone in Indole, sowie wahrscheinlich auch die Umwandlung des Mandelsäurephenylhydrazids in Mandelsäureanilid[1]).

Der Phenylhydrazidopropionsäureester wurde daher mit concentrirter Salzsäure ohne Zugabe von Zink am Rückflusskühler etwa 4 Stunden lang gekocht. Es tritt hierbei zunächst Verseifung des Esters ein, darauf färbt sich die Lösung unter Trübung braun. Nach Beendigung der Reaction wird die erkaltete Lösung filtrirt, alkalisch gemacht, wobei etwas Ammoniak entwickelt wird, wieder von Verunreinigungen abfiltrirt und schwach angesäuert. Die Lösung wird darauf mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man eine krystallinische gelbliche Säure, welche noch geringe Mengen Phenylhydrazinbrenztraubensäure enthält, aber von Phenylhydrazidopropionsäure vollkommen frei ist. Man löst in sehr verdünnter Salzsäure, filtrirt von der ungelösten Phenylhydrazinbrenztraubensäure ab und schüttelt die Lösung nach dem Abstumpfen der Salzsäure wieder mit Aether aus. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation lässt sich die Phenylhydrazinbrenztraubensäure vollständig entfernen und man erhält eine weisse krystallinische Säure, welche Fehling'sche Lösung weder in der Kälte noch in der Hitze verändert. Die Substanz zeigte den Schmp. 157—158°, nach weiterer Reinigung schmolz sie mit synthetisch dargestellter α-Anilidopropionsäure an demselben Thermometer vollkommen gleichzeitig bei 161°. Sie gab ferner in wässriger Lösung mit einem Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt die tief smaragdgrüne Färbung, welche für die α-Anilidopropionsäure charakteristisch ist; mit Silbernitratlösung trat allmählich die Bildung eines Silberspiegels ein, was gleichfalls eine Reaction der Anilidopropionsäure ist. Zur Analyse reichte die erhaltene Substanzmenge nicht aus, doch scheint durch den beschriebenen Versuch die Bildung der α-Anilidopropionsäure bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf symmetrische α-Phenylhydrazidopropionsäure zweifellos bewiesen zu sein. Die Reaction verläuft sehr wenig glatt, was man daraus ersieht, dass stets Spuren von Anilin und wie es scheint auch kleine Mengen Phenylhydrazin dabei auftreten. Da auch stets Phenylhydrazinbrenztraubensäure ge-

[1]) Reissert und Kayser, diese Berichte XXIII, 3702.

bildet wird, so lässt sich der Vorgang vielleicht durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_6H_5NH.NH.CH(CH_3)COOH = C_6H_5NH.N:C(CH_3)COOH + C_6H_5NH.CH(CH_3)COOH + NH_3.$$

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass die unsymmetrische α-Phenylhydrazidopropionsäure bisher unbekannt geblieben ist. Um dieselbe darzustellen, habe ich die Methode befolgt, welche E. Fischer zur Darstellung der unsymmetrischen secundären Hydrazine anwandte, nämlich die Reduction der entsprechenden Nitrosoverbindungen. In dieser Weise sollte die gesuchte Verbindung aus der

α-Nitrosanilidopropionsäure, $C_6H_5N(NO)CH(CH_3)COOH$,

darstellbar sein. Die Nitrososäure lässt sich leicht auf folgende Weise erhalten: 16.5 g α-Anilidopropionsäure werden in 14 g concentrirter Salzsäure, welche nöthigenfalls mit etwas Wasser verdünnt ist, aufgelöst und diese Lösung unter Kühlung in eine starke wässrige Lösung von 8.5 g Kaliumnitrit getropft. Es scheidet sich ein dunkelgelbes Oel ab, welches beim Reiben mit dem Glasstab allmählich erstarrt. Zur Reinigung wird die Masse in Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt, stark verdünnt und angesäuert. Nach einiger Zeit krystallisirt die Säure alsdann aus. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man schliesslich kleine, zarte, sehr voluminöse, schwach bräunlich gefärbte Kryställchen vom Schmp. 88.5° corr., welche bei der Analyse die für α-Nitrosanilidopropionsäure berechneten Zahlen gaben:

	Theorie		Versuch			
C_9	108	55.67	55.99	55.80	—	pCt.
H_{10}	10	5.16	5.56	5.50	—	»
N_2	28	14.43	—	—	14.86	»
O_3	48	24.74	—	—	—	»
	194	100.00				

Die Säure löst sich ausserordentlich leicht in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, leicht auch in warmem Wasser, schwer in Ligroïn. Sie giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise. Ihre Ammoniaksalzlösung wird von Calciumchlorid, Baryumchlorid, Magnesiumsulfat, Quecksilberchlorid nicht gefällt, Eisensulfat und Eisenchlorid erzeugen flockige Niederschläge, Zinkchlorid fällt weisse Blättchen, Silbernitrat giebt einen krystallinischen weissen Niederschlag, der sich beim Erhitzen schwärzt. Kupfersulfat erzeugt eine schwach grüne Färbung, welche beim Erhitzen viel intensiver wird, was wahrscheinlich von einer Rückbildung der Anilidosäure herrührt.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht aus der Anilidosäure eine Substanz, welche Fehling'sche Lösung nach mehrstündigem Stehen in der Kälte nicht, sofort dagegen beim Erhitzen reducirt und die in Wasser sehr leicht löslich ist. Die nähere Untersuchung dieses Körpers, in welchem ich die asymmetrische α-Phenylhydrazidopropionsäure vermuthe, soll nach den Ferien wieder aufgenommen werden.

Im Anschluss daran beabsichtige ich auch die unsymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure und die α-Phenylhydrazidoisobuttersäure auf die im Obigen beschriebene Weise darzustellen. Was die letztere Säure anbetrifft, so habe ich in der oben citirten Arbeit Verbindungen beschrieben, welche als das Nitril, Imid und das innere Anhydrid der α-Phenylhydrazidoisobuttersäure aufgefasst wurden. Nachdem vor Kurzem C. A. Bischoff und Mintz [1]) gezeigt haben, dass die Einwirkung von Anilin auf Acetoncyanhydrin nicht zu der erwarteten α-, sondern zur β-Anilidoisobuttersäure führt, ist der gleiche abnorme Reactionsverlauf bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Acetoncyanhydrin nicht ausgeschlossen. Die erhaltenen Verbindungen wären alsdann als Abkömmlinge der β-Phenylhydrazidoisobuttersäure anzusprec' en und wäre in diesem Falle die intramoleculare Wasserabspaltung aus der Säure sehr bemerkenswerth, da der entstehende Anhydrokörper als ein Pyrazolidonabkömmling aufzufassen wäre.

Es sollen daher auch die β-Anilidosäuren und die daraus eventuell darstellbaren β-Phenylhydrazidosäuren in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

Herr Junghahn ist im Zusammenhang mit diesem Plane auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium mit der erneuten Untersuchung der Einwirkung von aromatischen Aminen auf Dibrombernsteinsäure beschäftigt.

Ich bitte die Herren Fachgenossen, mir das skizzirte Arbeitsgebiet für kurze Zeit noch überlassen zu wollen.

[1]) Diese Berichte XXV, 2326.

402. Julius Ephraim: Ueber Amidoderivate des Chinolins II.

[Aus dem 1. Chemischen Universitäts-Laboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 13. August.)

Während die α- und γ-Py-Chlorderivate des Chinolins mit Ammoniak entweder überhaupt nicht oder sehr schwer reagiren, sodass die Gewinnung der Amidochinoline durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorchinoline sehr schlechte Ausbeuten liefert, hat sich gezeigt, dass die Umsetzung der Chlorchinoline mit organischen Basen ziemlich glatt verläuft. Nachdem von Friedländer und Weinberg, sowie von Knorr und Klotz in dieser Weise substituirte, secundäre und tertiäre Py-Amidochinoline dargestellt waren, gelang es (diese Berichte XXIV, S. 2817) durch Spaltung der aus Phenylhydrazin und α-Chlorchinolin entstandenen Hydrazoverbindung ein primäres Py-Amin des Chinolins zu gewinnen. Es wurde nun ein höheres Homologes des α-Chlorchinolins, das α-Chlorlepidin, untersucht, um die allgemeine Gültigkeit der Reaction festzustellen und ein leichter zugängliches Ausgangsmaterial der im Pyridinkerne substituirten Amidochinoline zu gewinnen.

α-Chlorlepidin und Phenylhydrazin.

2 g Chlorlepidin (1 Mol.) werden mit 2.5 g Phenylhydrazin (2 Mol.) in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen gelinde über der freien Flamme erhitzt, bis die Reaction eintritt. Die mit Wasser ausgekochte Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet gelblich weisse Nadeln vom Schmp. 197°.

Es liegt Phenylhydrazo-α-Lepidin,

$$C_9H_5(CH_3)N.NH.NH.C_6H_5,$$

vor, dessen Eigenschaften denjenigen des Chinolinderivates völlig entsprechen.

Ber. für $C_{19}H_{15}N_3$		Gefunden
N	16.86	17.28 pCt.

Oxydation des Phenylhydrazolepidins.

Die Oxydation des Phenylhydrazolepidins geschieht in Eisessiglösung durch Zusatz von Eisenchlorid. Die rothe Lösung wird nach einiger Zeit mit Wasser bis zur entstehenden Trübung versetzt. Man erhält orangerothe Nadeln vom Schmp. 98°. Die Verbindung ist Phenylazo-α-Lepidin, $C_9H_5(CH_3)N.N{:}NC_6H_5$.

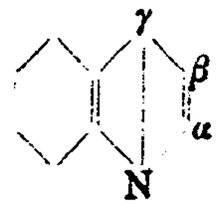
Ber. für $C_{10}H_{13}N_3$		Gefunden	
C	77.73	77.61	— pCt.
H	5.26	5.42	— »
N	17.00	—	17.46 »

Spaltung des Phenylhydrazo-α-Lepidins.

Die Spaltung des Phenylhydrazolepidins in das Amidolepidin und Anilin kann durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor am Steigrohr bewirkt werden. Erhitzen im Einschlussrohr, wie ursprünglich geschehen, ist unnöthig. Man kocht 1 g der Hydrazoverbindung mit ½ g rothen Phosphors und 10 ccm Jodwasserstoffsäure 1.67 eine halbe Stunde lang, verdünnt mit Wasser, filtrirt, macht das Filtrat alkalisch und destillirt das entstandene Anilin mit Wasserdampf ab.

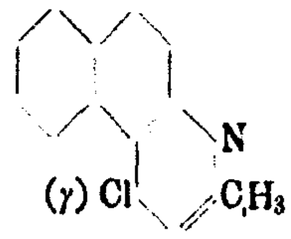
Der im Kolben verbleibende Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man ein schnell erstarrendes, röthlich braunes Oel. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren in weissen Nadeln vom Schmp. 133° erhalten. Den gleichen Schmelzpunkt geben Knorr und Klotz für das durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Chlorlepidin erhaltene α-Amidolepidin an. Dass diese Verbindung in der That vorliegt, wurde auch durch Darstellung und Analyse des Pikrates und Sulfates bestätigt. Die Ausbeute an α-Amidolepidin beträgt ⅓ des zur Darstellung der Hydrazoverbindung angewandten Chlorlepidins.

Die Thatsache, dass die im Pyridinkern in der α- und γ-Stellung chlorirten Chinolinderivate ihr Chloratom leicht gegen organische Basen (sowie Natriumäthylat) austauschen, während das in β-Stellung sowie am Benzolkern des Chinolins befindliche Halogene ebenso wenig ersetzbar ist, wie das in Benzolderivaten enthaltene, legt die Vermuthung nahe, dass diese Beweglichkeit von der Natur des stickstoffhaltigen Ringes abhängig ist. Es fragte sich, ob nur das Chinolin diese Eigenthümlichkeit zeigt, oder ob auch noch andere stickstoffhaltige Ringe einen derartigen Unterschied der relativen Stellungen zeigen. Aus der Betrachtung der Chinolinformel



folgt, dass diejenigen Kohlenstoffatome, welche mit dem Stickstoffatom verbunden sind, jene Eigenthümlichkeit besitzen, den mit ihnen verbundenen Gruppen eine besondere Beweglichkeit zu verleihen. Dem Chinolin analog constituirt sind die Naphtochinoline und es fragte sich, ob auch hier das α- oder γ-ständige Chloratom gegen Basen austauschbar ist. Die Versuche wurden zunächst mit β-Naphto-Py-γ-chlorchinaldin angestellt. Durch Kochen des nach Knorr aus β-Naphtylamin und Acetessigester dargestellten β-Naphto-Py-γ-oxy-

chinaldins mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorids und Eintragen des Reactionsproductes in Wasser wurde β-Naphto-Py-γ-Chlorchinaldin



erhalten. Dasselbe ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. (Schmp. 159.)

β-Naphto-Py-γ-Chlorchinaldin und Anilin.

1 g β-Naphto-Py-γ-Chlorchinaldin (1 Mol.) wird mit 0.8 g Anilin (2 Mol.) im Reagenzglas über der freien Flamme so lange gelinde erwärmt, bis die Reaction eintritt. Das Reactionsproduct wird nach mehrmaliger Behandlung mit heissem Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse Nadeln vom Schmp. 168°. Die Verbindung ist β-Naphto-Py-γ-Phenylamidochinaldin,

$$C_{13}H_7N.CH_3.NHC_6H_3.$$

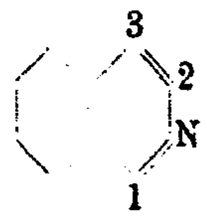
Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$	Gefunden
N 9.85	9.96 pCt.

β-Naphto-Py-γ-Chlorchinaldin und Phenylhydrazin.

Ebenso wie mit Anilin reagirt auch β-Naphto-Py-γ-Chlorchinaldin mit Phenylhydrazin. Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Chlornaphtochinaldin und Phenylhydrazin, behandelt mit Wasser und krystallisirt aus Benzol um. Die Verbindung, β-Naphto-Py-γ-Phenylhydrazochinaldin, $C_{13}H_7N.CH_3.NH.NH.C_6H_5$, stellt gelblich weisse, sich schnell verändernde Krystalle dar und schmilzt bei 189°.

Ber. für $C_{20}H_{17}N_3$	Gefunden
N 14.11	13.80 pCt.

Während das Naphtochinolin in seiner Constitution, besonders hinsichlich der Stellung des Stickstoffatoms zu dem aromatischen Ring, mit dem Chinolin eine vollkommene Analogie zeigt, ist das Isochinolin etwas abweichender gebaut.



Hier ist nur das 1- und 2-Kohlenstoffatom mit dem Stickstoffatom verbunden, während das γ-Kohlenstoffatom, wenn man die Con-

stitution des Pyridinringes analog dem in Chinolin vorhandenen auffasst, nicht mit dem Stickstoffatom in Zusammenhang stehen kann. Es war hiernach anzunehmen, dass das mit dem 1 und vielleicht auch mit dem 2 Kohlenstoffatom verbundene Halogen gegen Basen austauschbar sei, während dies für die 3-Stellung von vornherein ausgeschlossen war. Untersuchungen von S. Gabriel hatten auch in der That ergeben, dass in den 1-Chlorverbindungen des Isochinolins beim Behandeln mit Natriumäthylat das Chlor gegen die Aethoxylgruppe ersetzt werden kann, während dies bei den 2- und 3-Verbindungen nicht möglich ist.

Als die am leichtesten zugängliche 1-Chlorverbindung wurde das von S. Gabriel dargestellte 1-Chlor-2-Phenyl-Isochinolin untersucht.

1-Chlor-2-Phenyl-Isochinolin und Anilin.

1 g 1-Chlor-2-Phenyl-Isochinolin wird mit 0.75 g Anilin bis zum Eintreten der Reaction erhitzt.

Bei der Behandlung mit heissem Wasser erhält man eine dickflüssige Masse, die auf Zusatz von wenig Alkohol fest wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 126° 1-Phenylamido-2-Phenyl-Isochinolin, $C_9H_5N.C_6H_5.NH.C_6H_5$.

Ber. für $C_{21}H_{16}N_2$	Gefunden
N 9.45	9.45 pCt.

Durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung entsteht ein bei 202° schmelzendes Pikrat.

Ber. für $C_{27}H_{22}N_5O_7$	Gefunden
N 13.22	13.44 pCt.

1-Chlor-2-Phenyl-Isochinolin und Phenylhydrazin.

Um die ziemlich stürmisch verlaufende Reaction zwischen 1-Chlor-2-Phenyl-Isochinolin und Phenylhydrazin zu regeln, nimmt man die Erwärmung nicht über freier Flamme, sondern im Schwefelsäurebade vor.

Man erhitzt 1 g 1-Chlor-Phenyl-Isochinolin und 0.8 g Phenylhydrazin auf 140°. Das Reactionsproduct wird erst mit Wasser gekocht, die so entstehende ölige Masse wird beim Behandeln mit Alkohol fest. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man bei 185° schmelzende Nadeln, 1-Phenylhydrazo-2-Phenyl-Isochinolin, $C_9H_5N.C_6H_5.NH.NH\,C_6H_5$.

Ber. für $C_{21}H_{17}N_3$	Gefunden
N 13.50	13.10 pCt.

Es wurde weiter die Einwirkung von Verbindungen, welche ausser der Amidogruppe noch einen weiteren Rest enthalten, untersucht. Mit Harnstoff reagirt α-Chlorlepidin nicht. Dagegen tritt beim Erhitzen von Anthranilsäure mit α-Chlorlepidin eine Reaction ein.

α-Chlorlepidin und Anthranilsäure.

Man erwärmt 2.6 g Chlorlepidin (1 Mol.) mit 2 g Anthranilsäure (1 Mol.) bis zum Eintritt der Reaction über freier Flamme. Das erkaltete Product bildet ein braunes Harz, das bei der Behandlung mit warmem Wasser ein Oel bildet. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich ein fester Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 213° schmilzt.

Die Einwirkung der Anthranilsäure auf Chlorlepidin konnte nach der Gleichung:

$$C_9H_5N.CH_3.Cl + NH_2.C_6H_4.COOH = C_9H_5N.CH_3.NH_3.C_6H_4COOH + HCl.$$

verlaufen. Unter Abspaltung von Salzsäure würde dann eine substituirte Anthranilsäure entstanden sein. Es zeigte sich, dass die Reaction nicht in dieser Weise verläuft, sondern dass neben Salzsäure auch Wasser abgespalten wird.

	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$	Gefunden			
C	73.38	78.46	78.03	78.26	— pCt.
H	5.03	4.61	5.03	5.04	— »
N	10.07	10.76	—	—	10.61 »

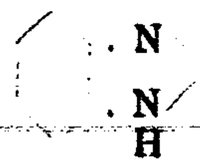
Die Verbindung ist eine Base. Sie ist durch Ammoniak fällbar, löst sich in Salzsäure, giebt ein Platindoppelsalz und in Benzollösung ein bei 217° schmelzendes Pikrat. Die Verbindung kann aus der wohl zunächst gebildeten Lepidylanthranilsäure derartig entstanden sein, dass die Wasserabspaltung entweder zwischen der Carboxylgruppe und einem Wasserstoffatom des Pyridinringes, oder zwischen der Carboxylgruppe und der Imidogruppe der Lepidylanthranilsäure erfolgt. Im ersteren Falle wäre die Verbindung dem von Graebe und Schöpf entdeckten Acridon analog. Im zweiten Falle läge ein Lepidylanthranil vor. Obgleich zwischen beiden Formeln noch nicht entschieden werden kann, ist es wahrscheinlicher, dass die Verbindung Lepidylanthranil ist, weil beim Kochen mit alkoholischem Kali die Verbindung verändert wird und in eine Säure übergeht.

403. Otto Fischer und Hugo Wreszinski: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Orthodiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. August.)

Durch die Versuche von O. Hinsberg sind die von Ladenburg entdeckten sogenannten Aldehydine als tertiäre Anhydrobasen (Imidazole) erkannt worden.

Das einfachste Glied dieser tertiären Imidazole ist das sogen. Methylmethenylphenylenamidin, welches der eine von uns [1]) durch Methyliren von Methenylphenylenamidin  erhalten hat.

Dasselbe bildet eine bei 278° unzersetzt flüchtige starke Base, welche bei 33° schmilzt. In ähnlicher Weise wurde auch das entsprechende Methylmethenyl — 1.3.4-toluylenamidin (l. c.) gewonnen.

Es war nun zu erwarten, dass diese einfachsten Repräsentanten der tertiären Anhydrobasen auch aus Formaldehyd nach der Reaction von Ladenburg darzustellen seien. Dies ist in der That der Fall. Man braucht nur die schwach salzsaure Lösung der betreffenden Diamine mit etwas überschüssigem Formaldehyd zu versetzen, die sich dunkelfärbende Lösung nach einiger Zeit mit Natronlauge alkalisch zu machen und mit Aether durchzuschütteln. Der Aether nimmt die Basen auf, welche man durch fractionirte Destillation reinigt. Die Ausbeute beträgt jedoch nicht mehr als 50 pCt. der Theorie.

Das z. B. aus 1, 3, 4-Toluylendiamin so erhaltene Product siedet bei 278—280°, bildet ein hellgelbes Oel und ist identisch mit dem Eingangs erwähnten Methylmethenyltoluylenamidin.

Ein Analyse des salzsauren Salzes, welches aus heisser mässig concentrirter Salzsäure leicht in schönen farblosen Prismen zu erhalten ist, ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2HCl$
C	58.7	59.1 pCt.
H	6.2	6.0 »

Ebenso verhält sich Formaldehyd gegenüber *o*-Phenylendiamin in schwach salzsaurer Lösung, indem das bei 278° siedende Methylmethenylphenylenamidin vom Schmelzpunkte 33° erhalten wurde.

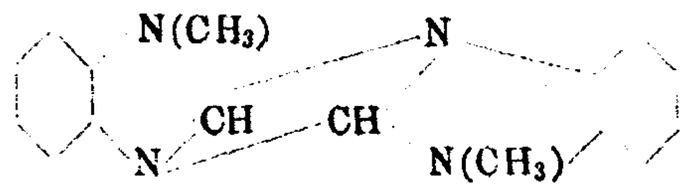
Wesentlich anders liegt die Sache, wenn man Formaldehyd in neutraler Lösung auf Orthodiamine einwirken lässt.

Hierbei entstehen Basen, welche aus 2 Mol. Diamin und 4 Mol. Aldehyd unter Austritt von 4 Mol. Wasser gebildet werden.

[1]) Diese Berichte XXII, 644.

Z. B. $2\,C_6H_8N_2 + 4\,CH_2O = C_{16}H_{16}N_4 + 4\,H_2O$
(*o*-Phenylendiamin)

Diese Basen sind also polymer mit den methylirten Amidinen. Ihre Constitution lässt sich vielleicht durch folgendes Schema ausdrücken.



o-Phenylendiamin und Formaldehyd.

2 g *o*-Phenylendiamin wurden in 15 g Alkohol heiss gelöst, zu der heissen Lösung 3 g fünfzigprocentigen Formaldehyds zugefügt und etwa 1 Minute zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung vorübergehend trübt und etwas amorphe, harzige Substanz abscheidet. Aus der abgezogenen, erkalteten Lösung scheidet sich nach Hinzufügen einiger Tropfen Wasser ein weisses, krystallinisches Pulver ab, dessen Abscheidung man durch Reiben mit einem Glasstabe befördern kann. Die Ausbeute ist ziemlich unbefriedigend. — Die abgeschiedene Krystallmasse wurde aus Aether umkrystallisirt, wobei prächtige, wohlausgebildete, dicke Tafeln vom Schmelzpunkte 144° gewonnen wurden. — Aus Alkohol, sowie auch beim raschen Verdunsten aus Aether erhält man spiessige Krystalle. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, fast gar nicht in Wasser und Ligroïn. Sie sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt, während bei raschem Erhitzen Zersetzung stattfindet. Eisenchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung eine kirschrothe Färbung.

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$
C	72.3	—	—	72.2 pCt.
H	6.3	—	—	6.1 »
N	21.6	—	21.1	21.2 »

Salzsaures Salz. $C_{16}H_{16}N_4 . 2\,HCl$. Man erhält dasselbe in Form von winzigen, weissen, in Wasser leicht löslichen Nädelchen, wenn man gasförmige Salzsäure in die alkoholische Lösung der Base einleitet. Das Pulver wurde direct mit Alkohol und Aether gewaschen und analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Cl	20.6	21.0 pCt.

Platinsalz. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus, wenn die concentrirte salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt wird. Es krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 240° schmelzen.

Die Moleculargewichtsbestimmung der Base nach Raoult in Benzollösung, wobei 0.218 g Substanz in 12.635 g Benzol gelöst wurden, ergab im Mittel eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.34°, woraus sich M zu 265 berechnet, während die Theorie 264 verlangt.

1, 3, 4-Toluylendiamin und Formaldehyd.

4 g Toluylendiamin wurden in 30 g absolutem Alkohol gelöst und mit 6 g 40 procentiger Formaldehydlösung gekocht. Schon in der Hitze scheidet sich ein dichter Krystallbrei ab, der sich beim Abkühlen noch vermehrt. Derselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen, bis letzterer farblos ablief und hierauf 2—3 mal aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gut; man erhält aus 4 g Diamin 3.5 g reines Product. Dasselbe bildet schöne weisse Blättchen oder derbe, diamantglänzende Krystalle, welche bei 222° schmelzen und schwer in Alkohol, Ligroïn und kaltem Benzol löslich sind. Die Substanz destillirt in kleinen Mengen unzersetzt und giebt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

Die Moleculargrösse wurde in Eisessig bestimmt und ergab M = 283, während es sich für $C_{18}H_{20}N_4$ zu 292 berechnet.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}N_4$
C	73.7	73.9 pCt.
H	7.2	6.7 »
N	19.3	19.2 »

Das salzsaure Salz wurde durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Aether als weisses, aus feinen Nädelchen bestehendes Krystallmehl erhalten. Dasselbe ist stark hygroskopisch.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}N_4 . 2\,HCl$
Cl	19.1	19.4 pCt.

Das schwefelsaure Salz bildet schöne, seidenglänzende Nadeln. Es wird leicht erhalten, wenn man die Base in einem Gemische von 4 Th. Alkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure warm auflöst und die Lösung einige Tage stehen lässt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser.

Pikrat. Dasselbe bildet sich in gelben, häufig zu Warzen vereinigten Nadeln, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit Pikrinsäure kocht.

o-Naphtylendiamin und Formaldehyd.

α-β-Naphtylendiamin wurde in alkoholischer, nicht zu sehr concentrirter Lösung einige Zeit mit Formaldehydlösung erwärmt. Die Lösung färbte sich hellgelb und nach dem Erkalten schied sich eine

zähe, harzige Masse von gelbgrüner Farbe ab, die auf dem Thonteller bald fest und krystallinisch wurde. Der Körper wurde zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem er sich in kleinen farblosen, am Lichte sich etwas gelb färbenden Nadeln abschied. Sehr schön erhält man die Substanz aus einer Mischung von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Benzol, woraus sie sich in schönen, bei 165° schmelzenden Würfeln abscheidet. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether und destillirt theilweise unzersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{20}N_4$
C	78.8	79.1 pCt.
H	5.3	5.5 »
N	15.7	15.4 »

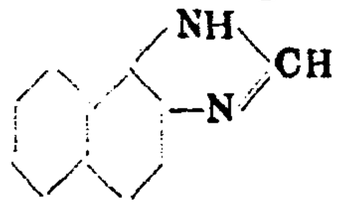
Salzsaures Salz. Dasselbe erhält man am besten durch Auflösen der Base in erwärmter, alkoholischer Salzsäure. Nach einigen Tagen schieden sich aus der concentrirten Lösung lange, seidenglänzende Nadeln ab, die meist sternförmig gruppirt waren.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{20}N_4 . 2HCl$
Cl	15.9	16.2 pCt.

Methenylnaphtylenamidin.

Diese Anhydrobase wurde von uns dargestellt, um ihr Methylproduct kennen zu lernen, welches mit der aus Formaldehyd und *o*-Naphtylendiamin entstandenen Base zu vergleichen war.

Die betreffende Anhydrobase wurde nach bekannter Methode aus α-β-Naphtylendiamin und Ameisensäure durch längeres Kochen und schliessliche Destillation gewonnen. Aus Aether krystallisirt dieselbe in grossen Blättern vom Schmelzpunkte 174°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform, Benzol, Ligroïn und Wasser; das Methenyl-α-β-naphtylenamidin



gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_8N_2$
C	78.4	78.5 pCt.
H	4.8	4.8 »
N	16.8	16.6 »

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus heisser salzsaurer Lösung in federförmigen, flachen Blättchen ab, welche sich am Lichte leicht etwas rosaroth färben.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_8N_2HCl$
Cl	18.1	17.8 pCt.

Das Sulfat scheidet sich aus heisser, nicht zu verdünnter Schwefelsäure in Flocken ab, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schöne seidenglänzende Blättchen bilden.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_8N_2)_2H_2SO_4$
H_2SO_4	22.4	22.5 pCt.

Methylmethenylnaphtylenamidin.

Ein Molekül der Anhydrobase wurde mit 10 Th. Holzgeist und 1 Mol. Jodmethyl unter Druck 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Das gelbgefärbte Reactionsproduct wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert, getrocknet und destillirt. Bei 286° ging ein hellgelb gefärbtes Oel über, welches bisher noch nicht im erstarrten Zustand erhalten werden konnte. Dasselbe zeigt in Alkohol und Aether eine schöne blaue Fluorescens.

Das salzsaure Salz wird aus alkoholischer Salzsäure in farblosen, kleinen Nädelchen erhalten, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2HCl$
C	65.64	65.9 pCt.
H	5.3	5.0 »
Cl	15.5	16.2 »

Wie man aus diesen Thatsachen ersieht, ist das tertiäre Methylmethenylnaphtylenamidin verschieden vom Einwirkungsproducte des Formaldehyds auf Naphtylendiamin in neutraler Lösung.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt und sollen sich auch auf andere Aldehyde erstrecken.

---

404. O. Brunck: Ueber einige Derivate des Diphenylparaphenylendiamins.

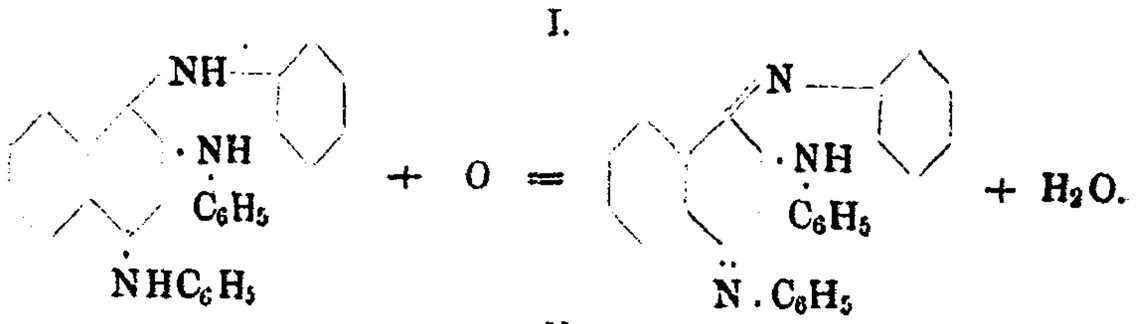
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. August).

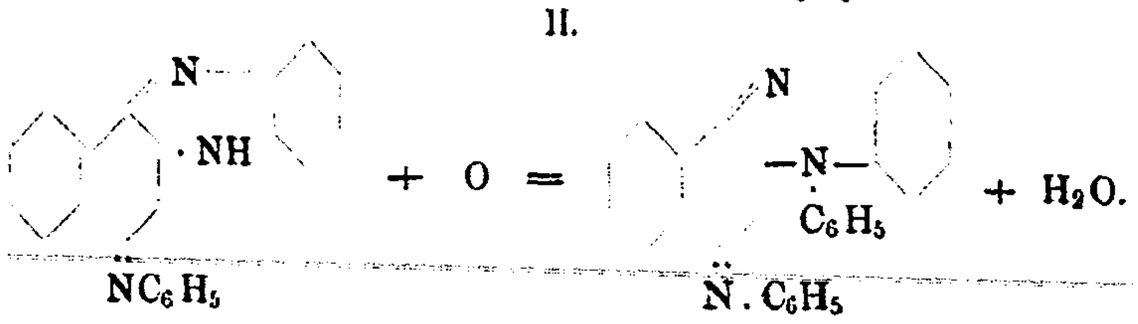
Bei der Darstellung von Rosindulinen aus Nitrosobasen der Naphtalinreihe und Anilin konnten O. Fischer und E. Hepp als Nebenproducte Tri- und Tetranilidonaphtalin isoliren, die sie durch Reduction von vorübergehend gebildetem Anilidonaphtochinonanil entstanden erklärten[1]). Das Trianilidonaphtalin lässt sich nun mit Leichtigkeit zu Rosindulin oxydiren, wobei in erster Phase wieder Anilidonaphtochinondianil zurückgebildet wird, das dann durch Zufuhr eines weiteren Atoms Sauerstoff und Wasseraustritt zum Rosindulinmolekül zusammenklappt.

[1]) Ann. d. Chem. 256, 251.

I.

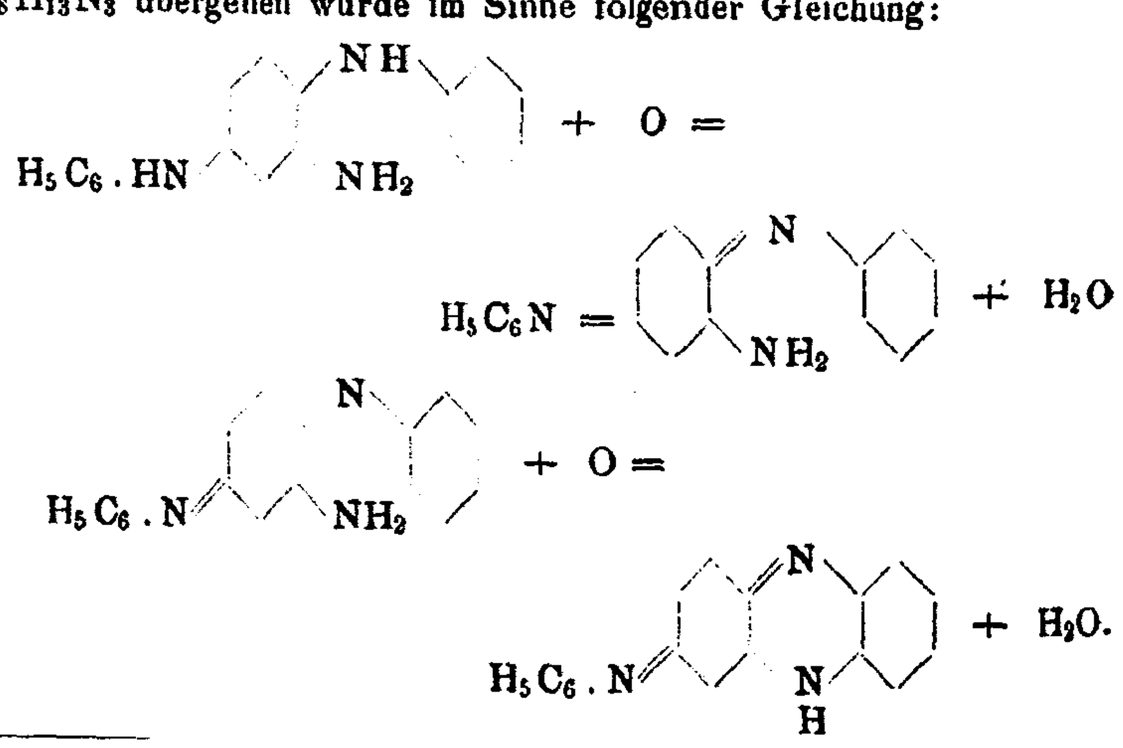


II.



Auf Veranlassung des Herrn Prof. O. Fischer unternahm ich es, zu untersuchen, ob homologe Triamine der Benzolreihe ein gleiches Verhalten zeigen würden und man auf diesem Wege zu einfachen Typen von Indulinen der Benzolreihe gelangen könnte. Denn gerade diese sind bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Induline sehr schwer zu erhalten, da durch Einwirkung der entstehenden Nebenproducte fast nur complicirte Derivate gebildet werden.

Da nun ein Trianilidobenzol bis jetzt noch unbekannt ist, wurde zunächst versucht, in das Dianilidobenzol (1, 4), das Calm'sche Diphenylparaphenylendiamin, eine Amidogruppe einzuführen. Es war dann zu erwarten, dass ein solcher Körper bei analogem Verhalten wie das Trianilidonaphtalin durch Oxydation zuerst in ein Indamin und dann unter Ringschliessung in ein Isomeres des von Fischer und Hepp[1]) aufgefundenen Benzolindulins von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N_3$ übergehen würde im Sinne folgender Gleichung:



[1]) Diese Berichte XXIII, 838.

Die Darstellung von Amidodiphenylparaphenylendiamin war in der Weise gedacht, dass in die Diacetylverbindung des Diphenylparaphenylendiamins zuerst eine Nitrogruppe eingeführt und der entstandene Körper verseift werden sollte. Bei der darauf folgenden Reaction musste dann die gesuchte Amidoverbindung erhalten werden, wenn nicht, was ja allerdings von vornherein sehr unwahrscheinlich war, die Nitrogruppe in einen Seitenkern eintrat.

Leider scheiterte der Versuch an dem ganz eigenthümlichen Verhalten, welches das Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin sowohl gegen Alkalien wie gegen Säuren zeigt, indem es sich gegen letztere ungemein beständig erwies, während es mit Alkalien in ganz anderem Sinne, als erwartet, reagirt und dabei ein Körper gebildet wird, der durch sein merkwürdiges Verhalten als Repräsentant einer ganz neuen Körperklasse erscheint. Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate seien in Folgendem kurz beschrieben.

Das zur Verwendung gelangte Diphenylparaphenylendiamin war zum grössten Theil nach der Methode von Calm[1]) aus Hydrochinon, Anilin, Chlorcalcium und Chlorzink dargestellt, theilweise aber auch nach O. Fischer und Wacker[2]) aus Nitrosodiphenylamin und Phenylhydrazin. Bezüglich des Schmelzpunktes dieses Körpers existiren sehr verschiedene Angaben. Calm giebt denselben bei 152° an, die beiden anderen Forscher bei 145°. Bandrowsky[3]) erhielt schliesslich durch Reduction von Chinondianil ein Diphenylparaphenylendiamin vom Schmelzpunkte 132—135° und behauptet, dass auch das von ihm zur Controlle nach der Methode von Calm dargestellte Product denselben niedrigen Schmelzpunkt gezeigt habe. — Das von mir verwendete, nach der Methode von Calm dargestellte sehr reine Product schmolz bei 146°, also fast gleich wie das Diphenylparaphenylendiamin nach Fischer und Wacker.

Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin.

Die Diacetylverbindung wurde nach Calm durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten und besass den von Calm angegebenen Schmelzpunkt von 191°, gleichgültig, nach welcherlei Methode dargestelltes Ausgangsmaterial zur Verwendung gelangt war.

Je 2 g der Acetylverbindung werden mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.40 auf dem Wasserbade soweit erwärmt, bis die Substanz beginnt, sich zu lösen. Hierauf wird das Kölbchen vom Wasserbade entfernt und durch häufiges Umschütteln vollständige Lösung herbeigeführt. Die rothe Flüssigkeit wird in Eiswasser gegossen und

---

[1]) Diese Berichte VXVI, 2805.
[2]) Diese Berichte XXI, 2609.
[3]) W. Monatsh. 1887.

der abgeschiedene blassgelbe Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Die Masse wird dann in Benzol gelöst und bis zur bleibenden Trübung mit Ligroïn versetzt, worauf sich beim Stehen eine rothbraune schmierige Nasse abscheidet. Aus der abgegossenen, klaren, goldgelben Lösung krystallisirt die Nitroverbindung in kleinen, am Glase festhaftenden, warzenförmigen Aggregaten. Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt erhält man das Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin in langen, seideglänzenden, blassgelben Nadeln, die meist zu grossen Büscheln vereinigt sind.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Wasser; er schmilzt bei 160°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{19}N_2O_2.NO_2$
N	11.3	11.4 pCt.

Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der angewendeten Diacetylverbindung und nimmt ab, je mehr Ausgangsmaterial zu einer Operation verwendet wird und je höher die Temperatur dabei steigt.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin.

Um aus der Verbindung die beiden Acetylgruppen zu entfernen, wurde die in Alkohol gelöste Substanz mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Aetzkalis versetzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelroth und nach etwa halbstündigem Kochen am Rückflusskühler hatte dieselbe eine tiefbordeauxrothe Farbe angenommen. Durch Wasser wurde ein braunvioletter Körper ausgefällt, der abfiltrirt, gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus viel Alkohol scheiden sich bei längerem Stehen prächtige violette, metallglänzende Blättchen ab, während man aus concentrirter Lösung den Körper als blauviolettes, prachtvoll irisirendes Pulver erhält. Derselbe löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. — Der Schmelzpunkt ist undeutlich. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft der Körper lebhaft. Bei der ersten Analyse wurde beim Erhitzen der Substanz das Rohr mit grosser Gewalt zertrümmert. Nur beim Vertheilen der Substanz auf eine lange Schicht gepulverten Kupferoxyds gelingt es, eine regelmässige Verbrennung zu erzielen. Die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Substanz ergab folgende Daten bei der Analyse:

C	69.7	70.0	— pCt.
H	5.5	5.5	— »
N	—	—	13.8 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult ergab für die in Eisessig gelöste Substanz im Mittel einen Werth von 264, woraus hervorgeht, dass nur innerhalb eines Moleküls die Reaction stattgefunden hat.

Gegen die erste Vermuthung, dass hier ein Azoxykörper vorliege, spricht ausser dem niedrigen Moleculargewicht auch die Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen Reductionsmittel; mit alkoholischem Schwefelammonium längere Zeit unter Druck auf 150° erhitzt, bleibt er vollständig unverändert. Mit Zinkstaub in alkalischer Lösung gekocht wird der Körper entfärbt, trübt sich aber an der Luft sofort wieder. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird Anilin abgespalten und es konnte ein wohlcharakterisirter, farbloser Körper mit den Eigenschaften eines Phenols erhalten werden. Dies Verhalten spricht auch gegen das Vorhandensein einer Nitrogruppe im Molekül.

Es wurde nun das Verhalten des Diphenylparaphenylendiamins sowie seiner Diacetylverbindung gegen alkoholische Kalilauge geprüft. Aus beiden Verbindungen wurde bei längerem Kochen ein rothbrauner, in schönen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als identisch mit dem Bandrowsky'schen Diphenylparaazophenylen oder Chinondianil erwies. Und wirklich scheinen in dem violetten Körper die beiden Stickstoffatome doppelt gebunden zu sein; denn wenn man ihn mit 20procentiger Salzsäure unter Druck auf 130° erhitzt, so wird Anilin abgespalten und man erhält eine schwarze kohlige Masse, die deutlichen Chinongeruch erkennen lässt. Leider gelang es nicht, ein krystallisirtes Spaltungsproduct zu erhalten, vielmehr war bei den verschiedensten Versuchen die Substanz entweder ganz intact geblieben oder gleich verkohlt. — Doch spricht gegen die Annahme eines Chinonimidderivates abgesehen von dem verschiedenen Verhalten gegen Reductionsmittel auch das Verhalten des Körpers gegen Anilin. Denn während z. B. Chinondianil beim Schmelzen mit Anilin leicht Azophenin bildet, wird der violette Körper hierbei auch bei längerem Erhitzen gar nicht angegriffen.

Der basische Charakter der Verbindung ist äusserst schwach. In alkoholischer Lösung entsteht durch Salzsäure ein gelbes, krystallisirendes Salz, das aber schon auf Zusatz von wenig Wasser dissociirt. Dieser Umstand lässt auch die Annahme einer ringförmigen Bindung der Stickstoffatome als unwahrscheinlich erscheinen.

Auch das durch Zinn und Salzsäure erhaltene Reductionsproduct giebt über die Constitution dieses merkwürdigen Körpers keinen Aufschluss. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man dasselbe als krystallinisches, silbergraues Pulver, das sich an der Luft langsam braun färbt. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und ätzenden Alkalien. Aus der alkalischen Lösung wird er durch Kohlensäure wieder gefällt. Mit Eisenchlorid färbt er sich bordeauxroth, ebenso mit Salpetersäure.

Analyse:

	Gefunden
C	71.8 pCt.
H	7.4 »
N	17.6 »

Einwirkung von Säuren auf Mononitrodiacetyldiphenyl-paraphenylendiamin.

Kocht man diesen Körper in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler, so geht die gelbe Farbe der Lösung in Rothbraun über und durch Wasser wird eine orangerothe amorphe Substanz gefällt, die sich durch ihre ungemein grosse Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln auszeichnet. Es gelang daher auch auf keine Weise, dieselbe in krystallisirter Form zu erhalten. Ich hielt den Körper anfangs für Mononitrodiphenylparaphenylendiamin und unterwarf ihn behufs Darstellung der Amidoverbindung der Reduction mit Schwefelammonium.

1 g desamorphen Pulvers wurde mit 40 ccm alkoholischen Schwefelammoniums im Rohre 8 Stunden auf 130—140° erhitzt. Aus der entstandenen goldgelben Lösung scheidet sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser die Base in krystallinischer Form ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dieselbe rein in Form von prachtvollen, diamantglänzenden, schwach gelb gefärbten Krystallen von rhombischem Habitus. Die Base krystallisirt mit einem Molekül Krystallalkohol. Beim Liegen an der Luft werden die Krystalle undurchsichtig und verwittern. Die Base schmilzt zwischen 162 und 164° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol nnd Benzol. In conc. Schwefelsäure löst sie sich schön blau.

Die Analyse der Base, insbesondere aber ihrer Salze ergab, dass nicht das Amidodiphenylparaphenylendiamin vorlag, sondern eine Anhydrobase von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_3$. Es war somit nur ein Acetylrest abgespalten worden und zwar der zur Nitrogruppe in Metastellung befindliche. — Der bei der Analyse der Base zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich wohl durch anhaftenden Krystallalkohol, der beim Trocknen nicht gänzlich entfernt werden konnte.

	Gefunden			Ber. für $C_{20}H_{17}N_3$
C	79.3	79.4	79.3	80.2 pCt.
H	6.4	6.2	6.0	5.7 »
N	14.4	—	—	14.0 »

Salzsaures Salz. Man erhält dasselbe aus salzsäurehaltigem Alkohol in silbergrauen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die bei 250° noch nicht schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}N_3.HCl$
Cl	11.0	10.9 pCt.

Das Platindoppelsalz erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in salzsäurehaltigem Alkohol in gelbgrünen, prismatischen Krystallen. In wässriger Lösung zersetzt sich das Salz beim Erwärmen unter Abscheidung von Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{20}H_{17}N_3.HCl)_2PtCl_4$
Pt	19.1	19.2 pCt.

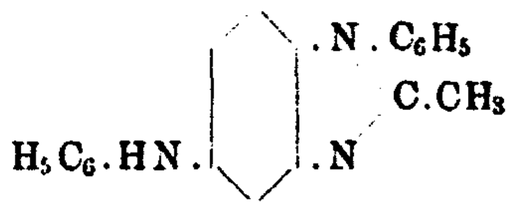
Auch bei tagelangem Kochen des Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamins mit Säure oder auch beim Erhitzen unter Druck gelang es nicht, beide Acetylgruppen zu eliminiren. Bei der darauf folgenden Reduction des entstandenen Productes wurde immer die oben beschriebene Anhydrobase erhalten.

Ganz im Gegensatze steht dies eigenthümliche Verhalten zu den Untersuchungen von Kleemann[1]) über den Einfluss einer in den Benzolkern eingetretenen Nitrogruppe auf das Verhalten von acetylirten primären Mono- und Diaminen. Derselbe kam dabei zu dem Resultate, dass eine zu einer acetylirten Amidogruppe in Orthostellung befindliche Nitrogruppe die Basicität der ersteren soweit abschwächt, dass das Säureradical nur noch sehr lose gebunden ist und der betreffende Körper sogar alkalilöslich wird, während das Säureradical an einen zur Nitrogruppe in Metastellung befindlichen Ammoniakrest viel fester gebunden erscheint.

Reducirt man Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin direct mit Schwefelammonium in gleicher Weise, wie oben beschrieben, so erhält man aus Alkohol krystallisirt eine Base in schönen, farblosen, sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen, vom Schmp. 180°. Dieselbe ist ein der oben beschriebenen Anhydrobase ganz analoger Körper, der ausserdem noch einen Säurerest enthält.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{19}N_3O$
C	77.0	77.4 pCt.
H	6.2	5.6 »
N	12.5	12.3 »

Kocht man die alkoholische Lösung dieser Base mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man das schwefelsaure Salz einer Base, die sich als vollständig identisch mit der oben beschriebenen Anhydrobase erwies. Dieser kommt also folgende Constitution zu:



[1]) Diese Berichte XIX, 334.

Ich versuchte nun, durch Nitriren der Diformyl- und Dibenzoylverbindung des Diphenylparaphenylendiamins zu dem gewünschten Ziele zu gelangen.

Diformyldiphenylparaphenylendiamin.

Man erhält diese Verbindung durch Kochen von Diphenylparaphenylendiamin mit der zehnfachen Gewichtsmenge Ameisensäure vom spec. Gewichte 1,2. Destillirt man den grössten Theil der überschüssigen Säure ab und verdünnt vorsichtig mit Wasser, so scheiden sich beim Stehen prismatische, zu grossen Warzen vereinigte Nadeln ab. Die Krystallmasse wird mit Soda gewaschen, mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine, weisse Nadeln vom Schmelpunkt 168°.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
C	76.2	75.9 pCt.
H	5.3	5.1 »
N	9.0	8.8 »

Bei den verschiedensten Nitrirungsversuchen konnte nur, wenn in gleicher Weise verfahren wurde wie bei der Diacetylverbindung, ein einheitlicher Körper isolirt werden, der sich aber als die Dinitroverbindung erwies. Derbe, blassgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 215°.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O_2(NO_2)_2$
N	13.8	13.8 pCt.

Ebenso wenig gelang es, nur eine Nitrogruppe in das schon von Calm [1]) beschriebene Dibenzoyldiphenylparaphenylendiamin einzuführen. Verfährt man in gleicher Weise, wie bei den anderen beiden Verbindungen, so erhält man in sehr guter Ausbeute ein in feinen, blassgelben Nädelchen krystallisirendes Product, vom Schmp. 248°, das sich als die Trinitroverbindung erwies. Der Körper ist bedeutend schwerer löslich als die vorhergehend beschriebenen Nitroverbindungen des Diphenylparaphenylendiamins.

	Gefunden		Ber. für $C_{32}H_{21}N_2O_2(NO_2)_3$
N	11.8	11.84	11.6 pCt.

[1]) Diese Berichte XVI, 2805.

405. Fritz Fuchs: Ein neuer Verbrennungsofen.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Unter den gebräuchlichen Verbrennungsöfen lassen sich im Allgemeinen zwei Systeme unterscheiden: Oefen, bei denen das Glasrohr in eine Rinne zu liegen kommt, — z. B. von Erlenmeyer und Babo — und solche, bei denen eiserne Kerne in Anwendung stehen — Glaser.

Beide Systeme haben ihre Vorzüge und Fehler. Durch die Rinne wird das eingelegte Rohr jedenfalls gegen Deformation geschützt, andererseits ist bei den Oefen dieser Construction das Rohr beim Anzünden der Flammen leicht dem Springen ausgesetzt, und macht jede Aenderung in der Wärmezufuhr zu sehr ihren Einfluss auf das in der Glühhitze sehr empfindliche Glasrohr geltend.

Die Eisenkerne in den Oefen — System Glaser — vermögen bedeutende Wärmemengen rasch aufzunehmen, auch rasch wieder abzugeben und bilden daher vorzügliche Regulatoren gegenüber schnell einander folgenden Schwankungen in der Wärmezufuhr. So sehr die Kerne dadurch auch zur Schonung des Glases beitragen, so muss man doch zugestehen, dass das Hantiren mit den Kernen ziemlich mühsam ist, und dass besonders beim Einschieben der Kerne bei glühendem Ofen das Glasrohr sehr schädlichen Erschütterungen ausgesetzt wird.

Ich war bestrebt, einen Ofen zu construiren, der die Vorzüge beider Systeme vereinigt, deren Fehler jedoch möglichst vermeidet.

Der Ofen nachstehender Construction enthält sowohl eine Rinne als Kerne.

Die Rinne hat hierbei nur den Zweck, dem Rohr eine sichere und ruhige Lage zu geben.

Dieselbe ist, wie aus untenstehender Figur 1 ersichtlich, aus Eisenblech ausgeschnitten.

Figur 1.

Statt dieser ausgeschnittenen Rinnen kann in den meisten Fällen auch eine gewöhnliche eiserne Rinne mit Erfolg angewandt werden.

Die Eisenkerne sind nach einem wesentlich neuen Principe construirt: dieselben besitzen neben der Beweglichkeit in horizontaler Richtung auch eine solche in verticaler, sie sind um eine Schiene drehbar. Wie aus beigefügter Zeichnung 2 ersichtlich, sind dieselben mit Handhaben versehen.

Figur 2.

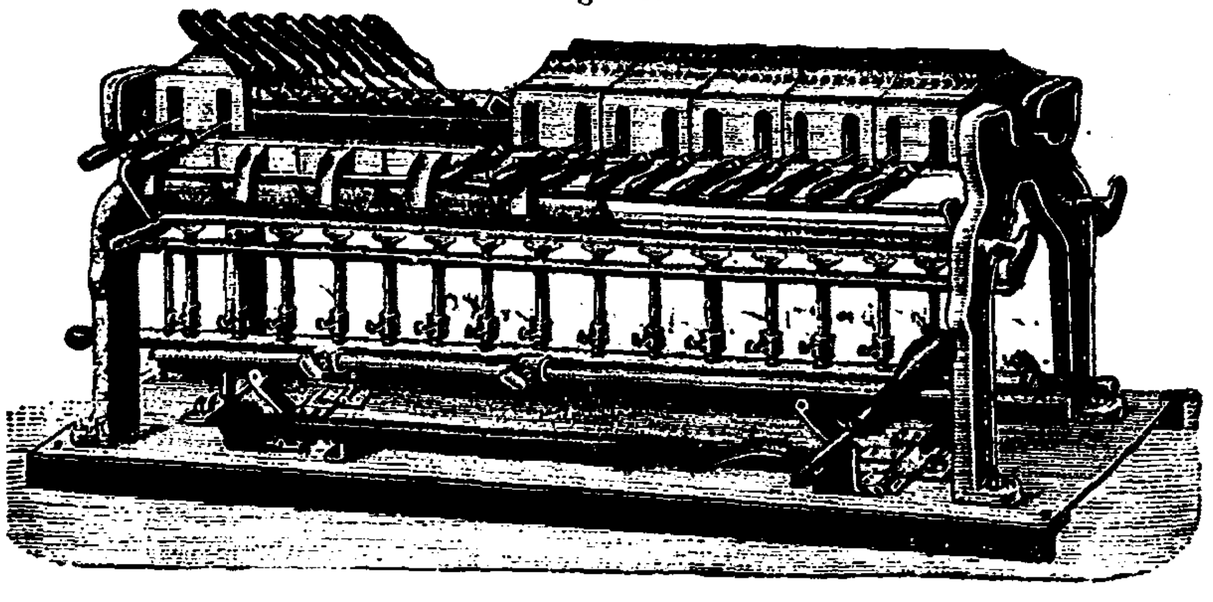
Die Kerne können in jedem Stadium der Verbrennung ohne die geringste Erschütterung des Rohres ein- und ausgeschaltet werden, wodurch es ermöglicht wird, den Gang der Verbrennung rascher und genauer zu reguliren als bei Oefen anderer Construction. Die Kerne können immer in dem Ofen verbleiben.

Der Vorgang beim Verbrennen ist folgender:

Das Rohr wird in die Rinne eingelegt; an jenen Stellen, wo man dasselbe kalt zu halten wünscht, werden die Kerne ausgeschaltet (gesenkt) und erst bei fortschreitender Verbrennung successive wieder eingeschaltet (gehoben). Beim Anzünden der Flammen braucht keine Vorsicht beobachtet zu werden. Die Handhabung der Kerne setzt keine besondere Uebung voraus. Beim Ausschalten wird durch einen kleinen Druck auf den Hebelarm der Kern ein wenig gehoben, sodann etwas zurückgezogen, worauf er durch sein Eigengewicht hinabsinkt. Beim Einschalten erfolgt eine ganz analoge Bewegung im entgegengesetzten Sinne.

Wesentlich verschieden von anderen Systemen ist die Anordnung der Thonkacheln.

Figur 3.



Das sogenannte Einschlagen der Brenner hat, wie gewiss schon viele meiner Fachgenossen bemerkt haben, gewöhnlich nicht seinen Grund in einer fehlerhaften Brennerconstruction, sondern in der Stellung der Thonkacheln, die die Wärme von oben und von den Seiten zurückstrahlen, vertikal nach unten jedoch frei ausstrahlen

lassen. Diese Wärme, nebenbei ein beträchtlicher Gasverlust, dient nur dazu, alle Eisentheile, besonders die Brenner, stark zu erhitzen, und führt so das Einschlagen der Flammen herbei.

Ich habe, um diese Nachtheile zu vermeiden, den Thonkacheln eine gekrümmte Form gegeben, derart, dass nur ein Spalt für die Brenner freigelassen wird. Die Hitze concentrirt sich infolgedessen auf das Rohr. Die Brenner und die unteren Theile des Ofens erwärmen sich nicht, und ausserdem wird eine bedeutende Gasersparniss erzielt.

Der Gasverbrauch des Ofens betrug pro Brennstunde 0.7—0.9 cbm Gas, wobei ich bemerken will, dass der Ofen bei langsam durchgeführter Verbrennung durchschnittlich $1^1/_2$ Stunden im Feuer stand; die Gaskosten einer Verbrennung stellen sich daher durchschnittlich auf 14—17 Pfennige (nach Berliner Heizgaspreisen).

Die Versuche wurden sowohl im geschlossenen als offenen Rohr nach der gewöhnlichen Methode mit Kupferoxyd ausgeführt; ich kann daher darauf verzichten, die Analysen (deren Zahlen sich innerhalb der erlaubten Fehlergrenze bewegen) hier zu veröffentlichen.

Die Elkan'sche Sauerstoffbombe hat sich bei den Versuchen sehr bewährt.

Herrn Dr. Löwenberg, der mir das Laboratorium der öff. Conditioniranstalt zu Berlin bereitwilligst zur Verfügung stellte, sowie Herrn Dr. Kuh spreche ich hier meinen besten Dank aus.

Was die Brenner anbelangt, so sind dieselben, der Stellung der Kacheln entsprechend, oben flachgedrückt und mit Vorrichtung zum Heben und Senken sowie zur seitlichen Verschiebung versehen.

Kurz zusammengefasst, bietet die Construction folgende wesentliche Vortheile:

1. grosse Schonung des Glasrohrs,
2. rasche und ausgiebige Wärmeregulirung,
3. bedeutende Gasersparniss.

Der Ofen steht unter Patentschutz und wird von der Fabrik chemischer Apparate Max Kaehler & Martini, Berlin W, angefertigt.

Wien, im Juli 1892.

406. Rich. J. Holland: Ueber die Aenderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters.

[Aus dem physikalischen Institute zu Leipzig.]

(Eingangen am 13. August.)

Soviel ich weiss, ist obige Frage bisher noch nicht zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht worden. Die neuerdings erschienene Abhandlung von Arrhenius ist während meiner Arbeit veröffentlicht worden.

Zudem waren die Nichtleiter, welche er benutzte, in den meisten Fällen Lösungsmittel der in den wässrigen Lösungen enthaltenen Salze. In der obigen Untersuchung sind dagegen nur solche Nichtleiter, welche für sich die gebrauchten Salze nicht lösen, und Methylalkohol als Lösungsmittel benutzt worden. Die Verdünnungen der alkoholischen Lösungen waren 10 — 200 mal grösser als die der von Arrhenius verwendeten wässrigen Lösungen.

Der Methylalkohol war möglichst rein und durch Destillation mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet. Die Salze, Kalium-, Natrium- und Lithiumnitrat waren ebenfalls chemisch rein und vor der Auflösung sorgfältig getrocknet.

Die Nichtleiter waren möglichst chemisch reines Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl.

Zuerst wurde eine concentrirte Lösung bereitet und $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{1000}$ und $\frac{1}{2000}$ normale Lösungen der Salze, und darauf dieselben mit je 5, 10, 15 und 20 Volumprocenten von jedem Nichtleiter bei 17.5° C. hergestellt. Die Messung der Widerstände wurde nach der gewöhnlichen Methode mit der Wheatston'schen Brücke und dem Telephon ausgeführt. Das Widerstandsgefäss hatte eine kleine Widerstandscapacität, und wurde so construirt, dass eine Aenderung des Abstandes der Elektroden nicht stattfinden konnte; es war mit einem mit Capillarrohre versehenen Glasstöpsel geschlossen, um eine Aenderung der enthaltenen Flüssigkeit durch Verdunstung oder Absorption zu verhindern.

Die Resultate der Beobachtungen sind die folgenden:

1. Die Leitfähigkeit wird durch Zusatz eines Nichtleiters vermindert, und zwar ist die Verminderung der Menge des zugedachten Nichtleiters proportional.

2. Die Verminderung der Leitfähigkeit variirt je nach der Natur des gelösten Salzes und des Nichtleiters. Der Reihe nach vermindern Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl die Leitfähigkeit immer stärker.

3. Die graphisch dargestellten molecularen Leitfähigkeiten geben gerade Linien.

Andere Regelmässigkeiten, welche schon in dem Falle der wässrigen und alkoholischen Lösungen beobachtet worden sind, lassen sich hier leicht erkennen, z. B. die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur; die Zunahme der specifischen molecularen Leitfähigkeit und Abnahme des Temperaturcoëfficienten mit zunehmender Verdünnung.

Die folgende Tabelle, welche den Einfluss der vier Nichtleiter auf die Leitfähigkeit einer $\frac{1}{100}$ normalen Natriumnitratlösung ergiebt, kann dazu dienen, obige Resultate zu erläutern.

Die darin angegebenen molecularen Leitfähigkeiten gelten für 23.6° C., sind auf Quecksilbereinheiten bezogen und mit 10^7 multiplicirt.

$\frac{1}{100}$ normale $NaNO_3$-Lösung.

(für $\frac{1}{100}$ normal KCl, $\lambda = 114.7$).

Procentgehalt des Nichtleiters	Benzol	Toluol	Xylol	Terpentinöl
0	70.45	(70.45)	(70.45)	(70.45)
5	64.30	64.46?	64.07	63.43
10	58.91	58.78	58.34	56.91
15	53.30	53.04	52.33	50.15
20	47.94	47.65	46.84	44.19

Die Arbeit wird noch weiter fortgesetzt.

407. M. Carlson: Säuren aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons.

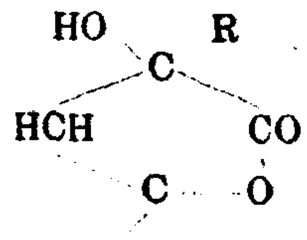
(Eingegangen am 13. August.)

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.]

Im Frühjahr 1891 wurden im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. J. Wislicenus Versuche über die Lactonbildung zweibasischer Dioxysäuren der allgemeinen Formel:

$$R.\overset{CO.OH}{C}(OH)-CH_2-\overset{CO.OH}{C}(OH)-R'$$

in der Erwartung begonnen, dass die zu beobachtenden Thatsachen wichtige Momente zur Beurtheilung der stereochemischen Theorien abgeben möchten. In diesen Säuren steht jede Hydroxylgruppe zu einer Carboxylgruppe in der α-, zur anderen in der γ-Stellung, beide müssen also der Lactonveresterung mit den γ-ständigen Carboxylgruppen fähig sein. Sind unsere Anschauungen über die stereochemischen Verhältnisse richtig, so darf indessen nur einmalige Lactonbildung stattfinden können, denn in dem Augenblicke, in welchem die Schliessung des Lactonringes erfolgt, muss sich die noch nicht veresterte Carboxylgruppe von ihrem γ-ständigen Hydroxyl so weit entfernen, dass hier die Ringschliessung unmöglich wird, selbst in dem an sich günstigen Falle, dass beide auf ein- und derselben Seite der Lactonring-Ebene liegen:

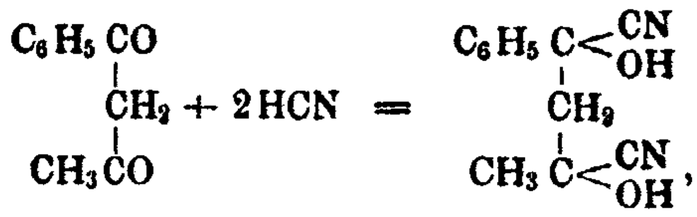


Als Ende 1891 die Arbeit Zelinski's [1]) über die von dem Acetylaceton aus dargestellten Dimethyldioxyglutarsäuren erschien, wurden die in gleicher Richtung hier begonnenen Versuche vorläufig abgebrochen, diejenigen über Benzoylacetonderivate aber, mit der ich bereits anderthalb Semester lang beschäftigt war, fortgesetzt. Da dieselben wenigstens in einer Richtung abgeschlossen sind, so übergebe ich sie hiermit der Oeffentlichkeit.

Behandelt man Benzoylaceton nach dem Verfahren von Wislicenus und Urech mit nascirender Blausäure, indem man seine alkoholische Lösung mit dem doppelten der zu 2 Mol. berechneten

[1]) Diese Berichte XXIV, 4006.

Menge von Cyankalium zusammenbringt und allmählich Salzsäure von 1.19 spec. Gew. hinzufliessen lässt, so entsteht das Dicyanhydrin des Doppelketons:



welches beim Behandeln mit wässerigen Mineralsäuren in die Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure übergehen muss.

Die letztere Umsetzung verläuft sehr wenig glatt, da unter allen Umständen grosse Massen von harzartigen Condensationsproducten entstehen, welche die Ausbeute an dem gesuchten Producte stark beeinträchtigen. Durch Alkalien wird die Zersetzung überdies eine ganz andere und liefert nur Monocarbonsäuren. Die besten Ausbeuten erhielt ich noch, wenn ich das rohe Blausäure-Additionsproduct mit viel Wasser versetzte, das ölig ausgefallene Cyanhydrin mit dem doppelten Volum rauchender Salzsäure von 1.19 spec. Gew. übergoss, und nach erfolgter Auflösung des braunen Oeles etwas mit Wasser verdünnte und dann mehrere Tage bis zum Sieden erhitzte. Ebenso wie bei der Einwirkung der Salzsäure in der Kälte scheiden sich grosse Mengen dunkelbrauner Harze aus, von denen man die wässerige Lösung abgiesst. Letztere wird dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Sodalösung aufgenommen, von Neuem abgeschiedenes Harz durch Filtration entfernt und die nun angesäuerte Salzlösung erschöpfend ausgeäthert. Der Aether hinterlässt einen Syrup, der mehr oder weniger schnell krystallinisch erstarrt und zunächst aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheiden sich feine, mit einander verfilzte Nädelchen (Säure A) aus, deren Schmelzpunkt bei wiederholtem Krystallisiren schnell bei 174—175° constant wird. Beim Verdunsten der Mutterlaugen erhält man von dieser Verbindung noch etwas mehr, doch erscheinen bald grosse glasglänzende Prismen (Säure B), deren Schmelzpunkt bei 163° constant ist.

Beide Verbindungen sind isomere Lactonsäuren der Formel $C_{12}H_{12}O_5$, denn sie geben bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet	Säure A v. 174–175° Schmp. Gefunden		Säure B v. 163° Schmp. Gefunden	
C	61.02	60.89	60.93	60.73	60.75
H	5.08	5.24	5.25	5.38	5.49

Von beiden wurden durch Fällung der neutralen Natriumsalzlösungen mit Silbernitrat die unlöslichen Silbersalze dargestellt und ebenfalls analysirt:

	Berechnet	Gefunden Salz der Säure A	Salz der Säure B
C_{12}	41.98	41.73	41.70
H_{11}	3.21	3.42	3.34
Ag	31.49	31.29	31.10
O_5	23.32	—	—

Durch Titrirung gewogener Mengen mit Zehntel-Normalalkali ergiebt sich für beide Säuren übereinstimmend, dass sie durch 1 Mol. KOH neutralisirt, beim Kochen mit einem Alkaliüberschuss und Zurücktitriren aber durch ein zweites Alkalimolekül verseift und in das neutrale Kaliumsalz einer zweibasischen Dioxysäure übergeführt werden. Die Dioxysäure aber ist aus beiden Lactonsäuren dieselbe. Man erhält sie leicht, wenn man das aus den Lactonsäuren dargestellte zweibasische Kaliumsalz mit der grade nöthigen Menge Salzsäure versetzt und ausäthert. Beim Verdunsten des Aethers bleiben farblose Nädelchen zurück, welche, seien sie aus der Lactonsäure A oder aus B dargestellt, stets dasselbe Aussehen haben, im Schmelzröhrchen übereinstimmend bei 151° zu erweichen beginnen und unter Wasserabgabe bei 168° vollständig verflüssigt sind.

Die Analysen ergaben zur Formel $C_{12}H_{14}O_6$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden Aus Säure A	Aus Säure B
C_{12}	56.69	56.77	56.79
H_{14}	5.51	5.58	5.37

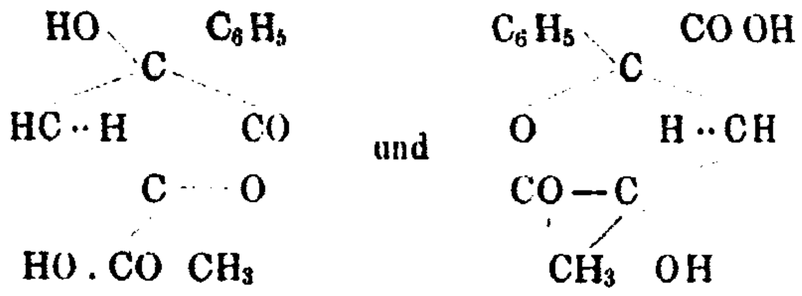
Die aus den neutralen Kaliumsalzen gefällten Silbersalze liessen ebenfalls keinerlei Unterschiede erkennen und lieferten zur Formel stimmende Verbrennungsresultate:

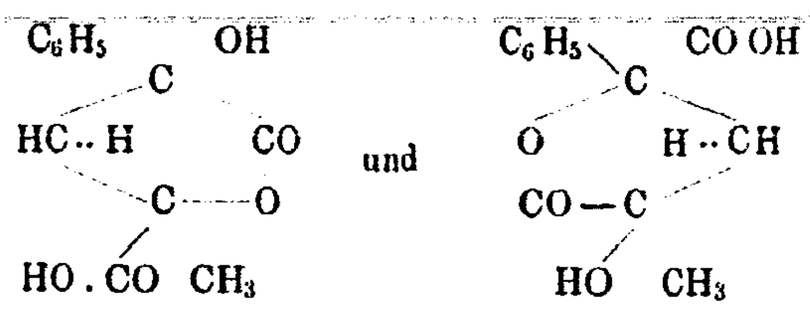
	Berechnet	Gefunden Aus Säure A	Aus Säure B
C_{12}	30.77	30.73	30.63
H_{12}	2.57	2.63	2.56
Ag_2	46.15	46.14	46.11
O_6	20.51	—	—

Beim Erhitzen grösserer Mengen der zweibasischen Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure tritt, wie oben erwähnt, Wasser aus. Hält man die Temperatur der geschmolzenen Masse für einige Zeit auf 170—175°, so wird der Rückstand beim Erkalten zu einem dicken Oele, welches allmählich erstarrt. Wird es in der ausreichenden Menge heissen Wassers gelöst, so krystallisiren beim Erkalten feine verfilzte Nädelchen, die bei 174—175° schmelzen und wieder die Lactonsäure A sind, während die Mutterlaugen beim Verdunsten schliesslich die glasglänzenden Prismen der bei 160—163° schmelzenden Lactonsäure B geben.

Die zweibasischen Säuren aus beiden Lactonsäuren verhalten sich in dieser Beziehung wieder vollkommen gleich, so dass man jede Lactonsäure durch Vermittlung der zweibasischen Säuren theilweise in die andere überführen kann.

Es geht daraus hervor, dass beide Lactonsäuren structurverschiedene Verbindungen sind, nämlich:





Welche specielle Formel der Lactonsäure A, welche B zukommt, ist allerdings nicht entschieden, beide werden aber zur gleichen Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure (resp. zur gleichen Verbindung enantiomorpher Säuren) und diese gehen wiederum in beide Lactonsäuren gleichzeitig über, ja nachdem die dem Phenyl, oder die dem Methyl benachbarte Carboxylgruppe sich mit dem zu ihr in γ-Stellung befindlichen Hydroxyl verestert.

Ein Dilacton habe ich bisher nicht gewonnen, doch werden die Versuche auch in dieser Richtung fortgesetzt.

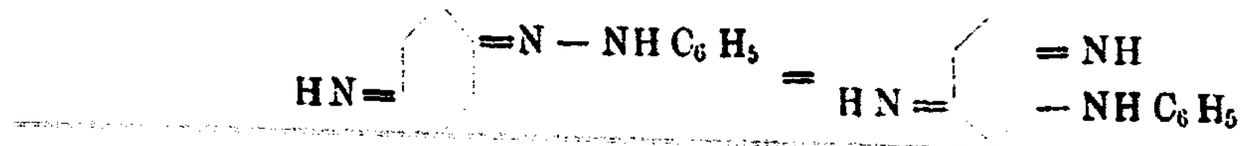
408. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Indulinbildung.

(Eingegangen am 13. August.)

Wie wir durch frühere Versuche nachgewiesen haben, sind die als Zwischenproducte bei der Indulinbildung beobachteten Substanzen als Parachinonanilide zu betrachten. Das bei der Indulinbildung so wichtige Azophenin ist Dianilidochinondianil. Das bei der Rosindulinbildung auftretende Chinon ist je nach dem angewendeten Ausgangsmaterial Anilidonaphtochinonanil oder Naphtochinondianil resp. Anilidonaphtochinondianil. Während nun der Uebergang dieser Chinone

in die Farbstoffe der Indulinreihe theoretisch keine Schwierigkeiten bietet, ist anderseits der Mechanismus der Bildung dieser Chinone aus Amidoazokörpern noch nicht genügend aufgeklärt.

Fasst man mit H. Goldschmidt die Amidoazokörper als Hydrazone auf, so lässt sich theoretisch dieser Vorgang als eine Umlagerung des Amidoazokörpers durch Wanderung des Anilinrestes in den Benzolkern auffassen. So könnte z. B. bei der Bildung des einfachsten Induline $C_{18}H_{13}N_3$ aus Amidoazobenzol folgende Umlagerung angenommen werden:



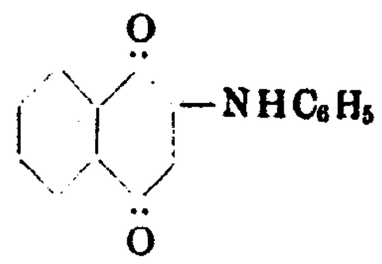
Anilidochinondiimid.

Durch die Versuche von P. Jacobson und W. Fischer (diese Berichte XXV, 992) sowie von O. N. Witt und Chr. Schmidt (diese Berichte XXV, 1013) sowie endlich von E. Täuber (diese Berichte XXV, 1019) ist bekannt geworden, dass soche Umlagerungen bei der Reduction von Azokörpern entstehen.

Wir haben nun gefunden, dass eine solche Wanderung der Anilidogruppe vom Stickstoff in den Benzolkern auch unter dem Einfluss von Eisessig stattfinden kann. Erhitzt man z. B. Benzolazo-α-Phenylnaphtylamin mit 80 procentiger Essigsäure unter Druck auf 130°, so wird in geringer Menge Anilidonaphtochinonanil, in beträchtlicher Menge Anilidonaphtochinon gebildet.

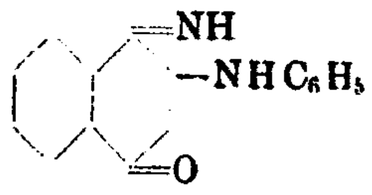
Aehnlich verläuft der Process, wenn man Benzolazo-α-Naphtol etwa 8—10 Stunden mit 20—25 Theilen Eisessig am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Stellt man diesen Versuch an, so beobachtet man kaum eine Aenderung der Farblösung; es scheidet sich aber in geringer Menge (5—8 pCt) ein sehr schwer löslicher Körper ab, der noch nicht genügend aufgeklärt ist. Filtrirt man heiss von demselben ab, destillirt dann den grössten Theil des Eisessigs ab und fällt mit Wasser, so wird ein dicker Brei abgeschieden, der mindestens aus drei Körpern besteht, nämlich unverändertem Farbstoff, Anilidonaphtochinon und einem dritten amorphen Körper von unbekannter Zusammensetzung; das Hauptproduct ist Anilidonaphtochinon. Zur Isolirung desselben wurde der getrocknete Niederschlag in Alkohol gelöst und heiss mit Natronlauge versetzt. Die Lösung wurde hierauf mit viel Wasser versetzt, wobei der unveränderte Farbstoff in Lösung bleibt, während Anilidonaphtochinon ausgeschieden wird. Letzteres wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Dasselbe bildet rubinrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 190—191°, löst sich in alkoholischer Natronlauge mit violetter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure carminroth und ist identisch mit dem von Plimpton

(Journ. Chem. Soc. **37**, 639) sowie von **Liebermann** und **Jacobson** (Ann. d. Chem. **211**, 82) erhaltenen Anilidonaphtochinon,



	Gefunden	Berechnet
N	5.4	5.6 pCt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich bei diesem Process aus dem Benzolazo-*α*-Naphtol zunächst durch Umlagerung das Anilidonäphtochinonimid,



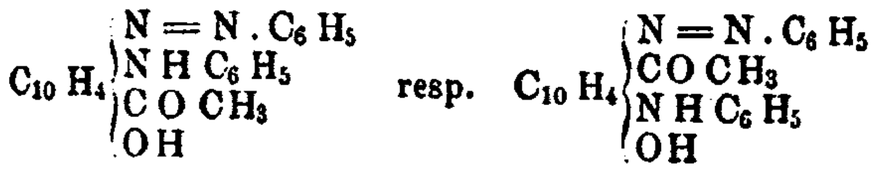
welches wir bis jetzt aber noch nicht zu isoliren vermochten.

Der oben erwähnte, ungemein schwer lösliche Körper, welcher sich beim Kochen von Benzolazo-*α*-Naphtol mit Eisessig in der Hitze abscheidet, besteht aus braunrothen, lebhaft flimmernden Nädelchen von grünem Reflex. Derselbe ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, löst sich etwas in siedendem Xylol und Cumol, leicht in heissem Anilin. In heisser verdünnter Kalilauge löst er sich mit fuchsinrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder unverändert abgeschieden. Leichter löslich ist derselbe in alkoholischer Kalilauge und wird in dieser Lösung auch bei längerem Erhitzen auf 150° unter Druck nicht verändert. Schmelzpunkt 233° unter Zersetzung.

Die aus siedendem Cumol umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse mit Bleichromat folgende Zahlen:

C = 76.5 pCt.
H = 4.9 »
N = 10.7 »

Vielleicht liegt hier ein Körper $C_{24}H_{19}N_3O_2$ vor (ber. C 75.6; H 5.0; N 11.0 pCt.), den man als Aceto-anilidobenzolazo-α-Naphtol auflösen könnte.

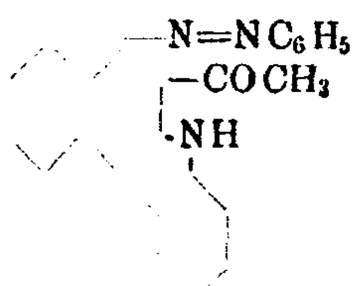


Setzt man zu dem in Alkohol suspendirten Körper concentrirte Schwefelsäure und kocht einmal auf, so geht derselbe mit blauer Farbe in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein schmutzig grüner, flockiger Niederschlag ab, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Beim Auskochen des entstandenen Körpers mit Benzol bleibt ein schwarzbrauner Rückstand. Aus der Benzollösung fällt man mit Alkohol einen gelbgrünen Niederschlag und krystallisirt denselben abermals aus Benzol. Man erhält so breite, goldgelbe Nadeln von hohem Schmelzpunkt, welche unzersetzt sublimiren. Der Körper ist schwefelfrei und unlöslich in Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe. Ueber Zinkstaub destillirt liefert er ein gelbes Oel, das in Aether grünliche Fluorescenz zeigt. Derselbe Körper bildet sich aus dem vorigen auch ohne Zusatz von Alkohol und scheint aus demselben durch Wasseraustritt entstanden zu sein.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{17}N_3O$
C	78.9	79.3 pCt.
H	4.4	4.6 »
N	11.3	11.5 »

Der indifferente Charakter der Verbindung scheint für ein Carbazolderivat von folgender Constitution zu sprechen.



Die Untersuchung der Einwirkung von Essigsäure auf Azofarbstoffe wird fortgesetzt.

Hrn. Dr. O. Brunck sind wir für seine Unterstützung bei obigen Versuchen zu grossem Danke verpflichtet.

Erlangen und Biebrich a. Rh.

409. L. Braun und R. Ebert: Ueber Disulfhydrate und Dirhodanate des Naphtalins.

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem bereits früher[1]) der Eine von uns (E.) über Versuche berichtet hatte, welche schon im Jahre 1877 gemeinschaftlich mit E. Kleiner zur Darstellung des Disulfhydrates und Dirhodanates der α-Naphtalindisulfonsäure (β—β; 2—7) angestellt wurden, lassen wir nachstehend einige Mittheilungen folgen, welche die Resultate weiterer Untersuchungen über dieselben Derivate der

I. Ebert & Merz'schen β-Naphtalindisulfonsäure (β—β; 2—6).
II. Armstrong'schen δ-Naphtalindisulfosäure (α—α; 1—5).

und ferner verschiedener Naphtolsulfonsäuren enthalten.

Aus Gründen persönlicher Natur sind wir genöthigt, diese Arbeit, obgleich sie durchaus noch kein abgeschlossenes Ganze bildet, abzubrechen ohne eine Wiederaufnahme derselben zu beabsichtigen.

Die Darstellung des Disulfhydrates der β-Disulfonsäure stösst, wie schon von Ebert[2]) und ebenso von L. Grosjean[3]) hervorgehoben wird, auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Ausbeuten sind sehr schlecht. Um daher eine Methode zu finden, welche die Darstellung von grösseren Quantitäten gestattet, wurde eine Serie verschiedener Versuche angestellt. Dieselben Versuche wiederholen sich bei Gelegenheit der Darstellung des δ-Derivates (obgleich bei letzterem die Ausbeuten gleich anfänglich gut waren) und stellen wir daher der Kürze halber die Resultate nebeneinander.

Das Ausgangsmaterial für die β-Säure war reines, zuvor in vier Fractionen zerlegtes Dichlorid, von dem jede Fraction den Schmelzpunkt 226° hatte; das δ-Dichlorid schmolz bei 178.°

Reductionsmittel	Ausbeute in pCt. der Theorie	
	β	δ
1. Zinkstaub und Salzsäure, Wasserbad	5	—
2. Zinn und Salzsäure, Wasserbad	fast 0	wenig
3. Zinkstaub und Schwefelsäure, Wasserbad, $1^1/_2$stündige Einwirkung, dann Einblasen von Wasserdampf	—	70
4. wie 3, aber unter sofortigem Einblasen von Dampf	3	80
5. Zinkstaub in Eisessiglösung, Wasserbad, 4 Sdt.	4	—
6. wie 5, $^1/_2$ Stunde auf freiem Feuer	11	22
7. wie 5, 1 Stunde auf freiem Feuer	11.6	—

[1]) Diese Berichte XXIV, 144.
[2]) Ebert und Kleinert, loc. cit.
[3]) L. Grosjean, diese Berichte XXIII, 2370.

Nicht besser waren die Resultate für β, als im Kohlensäurestrom gearbeitet wurde; es ging aber aus diesen Versuchen hervor, dass eine kurze, energische Einwirkung auf gelöstes Dichlorid die besten Ausbeuten giebt. Bezüglich des δ-Derivates aber zeigte sich die Reduction am ergiebigsten, wenn dafür gesorgt wurde, dass das gebildete Disulfhydrat möglichst schnell aller weiteren Einwirkung entzogen wurde (wahrscheinlich finden auch hier ähnliche Nebenreactionen statt, wie sie weiter unten für das β-Dichlorid auf Grund der Schiller-Otto'schen Arbeiten angedeutet sind). Es liess sich dies leider bei dem β-Derivat nicht in gleicher Weise ausführen, da dasselbe äusserst schwierig mit Wasserdämpfen flüchtig ist, während das δ-Disulfhydrat leicht damit übergeht.

Die weitere Verarbeitung fand genau in der von Ebert und Kleiner (loc. cit.) geschilderten Weise statt; war das Disulfhydrat mit Wasserdämpfen übergeblasen worden, so wurde es dem Destillat durch Schütteln mit Aether entzogen.

Die Ursache der geringen Ausbeute an β-Dichlorid mag allerdings in erster Linie darin zu suchen sein, dass sich das Disulfonchlorid im Allgemeinen chemischen Reactionen gegenüber äusserst beständig und unangreifbar zeigt, denn es konnte stets constatirt werden, dass ein grösserer Theil desselben intact geblieben war. Jedenfalls treten aber auch hier Nebenreactionen ähnlicher Art auf, wie sie von R. Schiller und R. Otto[1]) beobachtet wurden, d. h. es bilden sich gleichzeitig Disulfhydrat und Disulfinsäuren des Naphtalins nebeneinander und diese vereinigen sich dann unter Wasserabspaltung zu Naphtalinsulfiden. Da die Einwirkung des nascenten Wasserstoffs auf das Dichlorid nur bei höherer Temperatur möglich und diese gerade geeignet ist, nach den Beobachtungen genannter Forscher, die eben angedeutete Bildung von Sulfiden zu begünstigen, wird diese Ansicht sehr wahrscheinlich. Sie wird fernerhin durch folgende Beobachtung unterstützt:

Wie schon oben gesagt, blieb bei der Einwirkung des Reductionsgemisches stets ein grosser Theil des Dichlorides unangegriffen. Um daraus das Disulfhydrat zu extrahiren, wurde dieser Rückstand mit Alkohol, worin das β-Dichlorid fast unlöslich ist, heiss extrahirt. Um nun letzteres wieder benutzen zu können, sollte es zur Controlle seiner Reinheit in heissem Benzol gelöst werden, zeigte sich aber so schwer darin, sowie auch in siedendem Eisessig löslich, dass eine Verschiedenheit vom Dichlorid unschwer zu erkennen war.

Der Körper war ferner nicht in Aether löslich, wohl aber in heissem Anilin und konnte daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden werden.

[1]) R. Schiller und R. Otto, diese Berichte IX, 1588.

Der Schmelzpunkt des mit Benzol ausgekochten Rohproductes (4 g Dichlorid gaben 1.2 g davon), sowie des durch Lösen in Anilin gereinigten war 270°, also bedeutend höher als der des Dichlorids (226°). Ammoniak war beim Kochen damit ohne Einwirkung, es hatte sich also kein Zwischenproduct etwa der Form $C_{10}H_6\overset{SO_2Cl}{SH}$ gebildet, was wir anfänglich für nicht unwahrscheinlich hielten, da die ersten, wohl noch nicht gehörig von anhängendem Dichlorid befreiten Proben, noch Chlor enthielten.

Bei der später erfolgten Reinigung verschwand der Chlorgehalt, hingegen war ein sehr bedeutender Gehalt an Schwefel leicht nachzuweisen. Eine Bestimmung desselben ergab: 34.1 pCt. Schwefel (durch Schmelzen mit $NaOH + NaNO_3$ bestimmt.

Ein Naphtalindisulfid der Formel: $C_{10}H_6S_2$ würde einen Gehalt von 33.7 pCt. haben und könnte sich dasselbe recht gut nach den Schemata:

$$C_{10}H_6(SO_2Cl)_2 + 4\,H = C_{10}H_6(SO\,.\,OH)_2 + 2\,HCl;$$
$$C_{10}H_6(SO\,.\,OH)_2 + 3\,C_{10}H_6(SH)_2 = 4\,C_{10}H_6S_2 + 4\,H_2O;$$

bilden.

Einer besonderen Beachtung schien aber concentrirte Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rothem Phosphor als Reductionsmittel für das widerstandsfähige β-Dichlorid werth zu sein und wurden daher damit einige Versuche angestellt.

Bei mehrwöchentlichem Stehen einer entsprechenden Mischung bei gewöhnlicher Temperatur wurde keine Einwirkung erzielt, wohl aber liess sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° Disulfhydrat (resp. Bleimercaptid) isoliren, dem aber stets Naphtalin beigemengt war. Bei 24stündigem Erhitzen auf 180° war überhaupt nur Naphtalin entstanden und die höchste, auf diese Weise erzielte Ausbeute belief sich auf 2.6 pCt. der Theorie an Disulfhydrat (10stündiges Erhitzen auf 180°).

β-Naphtalindisulfhydrat, $C_{10}H_6<\overset{SH\ (2)}{SH\ (6)}$.

Das freie β-Disulfhydrat bildet schöne, glänzende farblose Schüppchen von schwachem, eigenthümlichen Geruch. Schmp. 177 — 178°.

Es ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser löslich und schwer mit Dampf flüchtig. Es sublimirt unter schwacher Verkohlung in leichten, glänzenden Flöckchen.

Mit Blei-, Kupfer-, Platinsalzen bildet es hell- bis dunkelgelbe, mit Silber- und Quecksilbersalzen weisse, flockige Niederschläge.

Eine durch Erhitzen mit Kaliumchlorat und Soda ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 33.21 pCt. Schwefel; Theorie 33.33 pCt.

β-Naphtalindirhodanat (2—6).

Durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf das in Alkohol suspendirte, fein zerriebene Bleimercaptid (welches keine besonderen, zu einer Beschreibung herausfordernden Eigenschaften besass), wurde das

Dirhodanat $C_{10}H_6 <^{SCN\ (2)}_{SCN\ (6)}$

hergestellt. Es repräsentirt, durch vorsichtiges Eindunsten des Alkohols gewonnen, eine farblose, geruchlose, aus verfilzten Nadeln bestehende Masse. Beim Versuche es zu sublimiren trat Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt lag bei 96°. In Alkohol, Aether, Eisessig ist es löslich, nicht aber in Wasser.

Kaliumsulfhydrat und Salzsäure gegenüber zeigte es genau dasselbe Verhalten wie das α-Dirhodanat (l. c.), es konnte also von einer Analyse, da das Material sehr knapp war, Abstand genommen werden

Neu war die Anwendung von Bromcyan zum Zwecke der Rhodanatbildung; sie hat die Annehmlichkeit, dass das Agens genau abgewogen werden kann, da die Einwirkung genau quantitativ verläuft. Da aber der Endpunkt der Reaction nicht durch einen Farbenwechsel wie bei Anwendung von Chlorcyan erkennbar ist, indem Bleimercaptid und Bromblei ziemlich eine Nüance besitzen und überdies das Arbeiten mit Bromcyan nicht gerade angenehm genannt werden kann, indem es die Schleimhäute bedeutend mehr angreift wie Chlorcyan, so ist letzteres für gedachten Zweck empfehlenswerther.

δ-Naphtalindisulfhydrat, $C_{10}H_6 <^{SH\ (1)}_{SH\ (5)}$.

Das reine Präparat stellt weisse, bei längerem Liegen (besonders in feuchtem Zustand) gelblich werdende, silberglänzende Blättchen dar, von schwachem, specifischen Sulfhydratgeruch, der immerhin stärker auftritt, wie bei dem β-Derivat. Es ist sublimirbar, schmilzt bei 103°.

In Alkohol, Aether, Benzol, salzsäurehaltigem Wasser ist es leicht löslich, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Beim Umkrystallisiren scheidet es sich ölartig ab und erstarrt erst später krystallinisch. Die Mercaptide gleichen denen des β-Disulfhydrates.

Die Theorie verlangt		Gefunden
C_{10}	62.50	62.80 pCt.
H_8	4.17	4.30 »
S_2	33.33	33.03 »

Derivate von Naphtolsulfosäuren.

Ganz interessante Körper wären Sulfhydrate von der Formel $C_{10}H_6 . OH . SH$ gewesen, doch sind alle auf ihre Darstellung hinzielende Versuche ohne positive Resultate verlaufen.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Salze von α-Naphtolsulfonsäure wurde von Claus und Oehler[1]), auf die von β-Naphtolsulfonsäure von Claus und Zimmermann[2]) studirt. Wir haben die Versuche genannter Forscher wiederholt und können ihre Angaben nur bestätigen.

α-β-Naphtolsulfosäure 1—2.

Aus Schäffer'scher α-Naphtolsulfonsäure erhielten wir, genau nach oben citirten Angaben anleitend, ebenfalls eine unkrystallisirbare, syrupartige Masse, welche durch viel Zinkstaub und sehr starke Salzsäure (es war dies noch die beste unter vielen sonst ausprobirten Methoden) in möglichst geschlossenem Kolben auf dem Wasserbade reducirt wurde. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung mit alkoholischem Bleiacetat ein dunkelgelbes Mercaptid gefällt. Letzteres bräunte sich beim Auswaschen und Trocknen und wurde zuletzt fast schwarz. Es wurde versucht, von einem etwas reiner aussehenden Präparat durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff den Bleigehalt zu bestimmen und wurden so 52.1 pCt. Blei gefunden.

Eine Verbindung: $(C_{10}H_6OHS)_2Pb$ würde 36 pCt., hingegen eine: $C_{10}H_6<^{O}_{S}>Pb$ 54 pCt. Pb verlangen. Statt eines gut charakterisirten Sulfhydrates aber liessen sich aus dem Alkohol, in dem das Mercaptid suspendirt gewesen war, nur braune Schmiere isoliren, welche aller Versuche, sie zur Krystallisation zu bewegen, spottete. Keine besseren Erfolge hatten Versuche, das Mercaptid mit wässrigem Schwefelwasserstoff zu zersetzen und das Sulfhydrat durch Ausschütteln mit Aether zu gewinnen.

Noch ungünstiger gestalteten sich die Verhältnisse bei Anwendung von

β-β-Naphtolsulfonsäure, 2—6, Schäffer's β-Säure.

Wenngleich wir bei Reduction der, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das naphtolsulfosaure Natron entstehenden teigigen Masse unzweifelhaft Spuren von Sulfhydrat resp. Bleimercaptid constatiren konnten, waren dieselben doch so gering, dass sich damit absolut nichts anfangen liess.

Endlich wurde noch die

α-α-Naphtolsulfosäure 1—4

aus Naphtionsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die Resultate schlossen sich eng an die negativen, bei Anwendung der α-β beobachteten an.

Zürich, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berchte XV, 312.

[2]) Diese Berichte XIV, 1477.

410. M. Schöpff: Ueber die Einwirkung von Anilin auf die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem[1]) habe ich eine Methode beschrieben, welche die Herstellung von Acridonderivaten gestattet. Diese besteht darin, dass man auf Acetanthranilsäure Phenole einwirken lässt und das Reactionsproduct destillirt. Mit β-Naphtol z. B. erfolgt die Reaction im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.COCH_3\\COOH\end{matrix} + C_{10}H_7.OH = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C_{10}H_6 + CH_3.COOH + H_2O.$$

Die Ausbeute lässt indessen sehr zu wünschen übrig. Wie einige vorläufige Versuche ergaben, lässt sich die Acridonbildung auch dadurch bewerkstelligen, dass man auf das Reactionsproduct conc. Schwefelsäure einwirken lässt, anstatt zu destilliren. Da die Umsetzung auch so nicht glatt verlief, erschien mir die Auffindung einer anderen Bildungsweise dieser Körperklasse wünschenswerth. Zu der soeben beschriebenen Synthese wurde eine *o*-Amidosäure (bezw. Acetylproduct) und ein Phenol verwendet, welche sich unter Wasser- (bezw. Essigsäure-)abspaltung zunächst zu einer in der Amidogruppe substituirten *o*-Amidosäure vereinigten. Mit demselben Erfolge sollte man ausgehend von einer Säure der Salicylsäurereihe durch Einwirkung eines Amins der aromatischen Reihe unter Wasserabspaltung zu einem derartigen *o*-Amidosäurederivat gelangen, das dann durch Abspaltung eines zweiten Moleküles Wasser ein Acridon bilden musste.

Der Vorgang wäre durch folgende allgemeinen Gleichungen zu veranschaulichen:

$$R_1<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + R.NH_2 = R_1<\begin{matrix}NH-R\\CO_2H\end{matrix} + H_2O,$$

$$R_1<\begin{matrix}NH-R\\CO_2H\end{matrix} = (R_1)<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>(R-H) + H_2O.$$

Acridon selbst auf diesem Wege zu erhalten, schien allerdings nicht möglich. Es sollte durch Einwirkung von Anilin auf Salicylsäure entstehen. Nach Versuchen von Limpricht[2]), welche die früheren von Hübner und Mensching[3]) gemachten Beobachtungen

---

[1]) Diese Berichte XXV, 1983. In dieser Notiz muss es S. 1982 Z. 1 und 2 v. o. »durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf Xanthon bei 180 « anstatt »aus Xanthon etc.«; S. 1983 Z. 4 v. o. »Entsulfonirung« anstatt »Hydrolyse« heissen.

[2]) Diese Berichte XXII, 2906.

[3]) Ann. d. Chem. 210, 341.

bestätigten, bildet sich hierbei ausschliesslich und in nur geringer Menge Salicylsäureanilid. Da nun der Hydroxylgruppe der Naphtole eine viel grössere Reactionsfähigkeit eigen ist als der Hydroxylgruppe in den Phenolen, so war die Möglichkeit vorhanden, dass die Naphtolcarbonsäuren, ähnlich wie die Naphtolsulfosäuren, diese leichte Ersetzbarkeit der Hydroxylgruppe mit den Naphtolen theilten.

Als daraufhin α-Naphtolcarbonsäure und Anilin erhitzt wurden, machte die unangenehme Eigenschaft der Naphtolcarbonsäuren, unter Abspaltung von Kohlensäure die Naphtole zurückzubilden, weitere Versuche mit dieser Säure allerdings unmöglich. Da aber die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure vor den beiden anderen bisher bekannt gewordenen Naphtolcarbonsäuren sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet und v. Kostanecki[1]) ihre Zugehörigkeit zur Salicylsäurereihe dargethan hat, habe ich die betreffenden Versuche mit dieser Säure ausgeführt, welche auch den gewünschten Erfolg hatten. Zwar entsteht nicht nur Anilidonaphtoësäure, sondern gleichzeitig noch zwei andere Producte, Oxynaphtoësäuranilid und Anilido-naphtoësäureanilid, deren Bildung durch die folgenden Gleichungen leicht erklärlich wird:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + C_6H_5.NH_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix} + H_2O,$$

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + 2\,C_6H_5.NH_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}NH-C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Nach v. Kostanecki ist die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure höchst wahrscheinlich eine $\beta_1\beta_2$-Verbindung.

Sollte sich diese Vermuthung durch die von A. Kernbaum in Angriff genommenen Versuche bestätigen, so wäre dadurch auch die Constitution der durch Einwirkung von Anilin auf die Säure entstehenden Verbindungen festgestellt.

β-Anilido-naphtoësäure (Phenyl-naphtylamin-*o*-carbonsäure), $C_{10}H_6\begin{matrix}NH-C_6H_5\\CO_2H\end{matrix}$.

β-Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 216° wurde mit einem Ueberschuss von Anilin 8 — 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. In der kochenden Flüssigkeit bemerkt man nach mehrstündigem Erhitzen die Abscheidung glänzender Krystallflitter. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Krystallkuchen. Das heisse und noch flüssige Reactionsproduct giesst man in verdünnte Salzsäure und kocht auf, um überschüssiges Anilin zu entfernen. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen, wobei ein in perlmutterglänzenden Blättchen

[1]) Diese Berichte XXV, 1642.

krystallisirter Körper ungelöst zurückbleibt, der bei 243—44° schmilzt und β-Oxy-naphtoësäureanilid ist. Die alkoholische Lösung fällt man mit Wasser, wodurch ein bräunlich-gelber Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Sodalösung behandelt, um die Anilidosäure in Lösung zu bringen. Hierbei bleibt ein braun gefärbter, roh bei 157° schmelzender Körper zurück, welcher das Anilido-naphtoësäureanilid darstellt. Die von diesem abfiltrirte, gelbgefärbte Flüssigkeit giebt auf Zusatz einer Säure einen schön goldgelb gefärbten Niederschlag. Erscheint die alkalische Flüssigkeit rothbraun gefärbt, so sind noch grössere Mengen unveränderter β-Naphtolcarbonsäure vorhanden. Durch fractionirte Fällung mit einer Säure kann diese leicht von der Anilidonapthoësäure getrennt werden. Wenn man allmählich mit einer Säure neutralisirt, so fällt zunächst die goldgelb gefärbte Anilidosäure aus. Bei einiger Uebung kann man leicht den Punkt erkennen, an dem die Ausscheidung der nur schwach hellgelb gefärbten Naphtolcarbonsäure beginnt. Eine vollständige Umsetzung lässt sich nicht bewerkstelligen, ohne dadurch die Menge der Nebenproducte erheblich zu vergrössern. Die Einwirkung des Anilins auf die β-Naphtolcarbonsäure kann auch im geschlossenen Rohr vorgenommen werden. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschieht in derselben Weise, wie vorher angegeben wurde.

Versuche, die Bildung der beiden Anilide neben der Anilidosäure durch Anwendung des neutralen Natriumsalzes der Naphtolcarbonsäure zu umgehen, waren ohne Erfolg; es trat überhaupt keine Reaction ein.

Die β-Anilido-naphtoësäure krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, besonders schön aus Eisessig in Blättchen oder Nadeln und schmilzt bei 235—37°. Die aus Eisessig mehrfach umkrystallisirte Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$		Gefunden	
N	5.32	5.69	5.43 pCt.

Die alkoholische Lösung der Säure giebt auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung und ist dadurch, abgesehen von der Färbung der Substanz selbst, leicht von der β-Naphtolcarbonsäure zu unterscheiden, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung zeigt. Die Säure ist sublimirbar.

Das Natriumsalz wurde durch Einwirkung der berechneten Menge Natriumalkoholat auf die in absolutem Alkohol gelöste Säure erhalten.

Ber. für $C_{10}H_6<^{NH-C_6H_5}_{CO_2Na} + 1^1/_2 H_2O$		Gefunden
H_2O	8.65	8.43 pCt.,
	für das wasserfreie Salz:	
Na	8.07	8.20 pCt.

Das schwach gelb gefärbte, in rosettenförmig angeordneten Nadeln krystallisirende Salz giebt durch doppelte Umsetzung mit Metallsalzen meist schön gefärbte schwer lösliche Niederschläge. Mit Chlorbaryum, sowie Chlorcalcium entstehen schwach gelb gefärbte Ausscheidungen, mit Magnesiumsulfat eine rein gelbe; das Chromsalz ist orange, das Eisensalz graugrün, das Kupfersalz grünlich-gelb; das Silbersalz bildet einen hellgelben Niederschlag, der sich am Lichte infolge von Zersetzung dunkler färbt und schmutzig graubraun wird.

β-Anilido-naphtoësäureanilid, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH-C_6H_5 \\ CO-NH-C_6H_5 \end{matrix}$.

Der bei der Darstellung der Anilidosäure als Nebenproduct erhaltene braungefärbte, bei 157° schmelzende Körper, welcher in Sodalösung unlöslich war, erwies sich als das Anilid der vorher beschriebenen Säure. Zur Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt. Auf Zusatz von Wasser fällt aus dem alkoholischen Filtrat ein grünlich-gelb gefärbter Körper aus, der aus Eisessig umkrystallisirt in schön ausgebildeten Tafeln oder Stäbchen erhalten wurde, die bei 168—169.5° schmolzen. Die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung:

Ber. für $C_{23}H_{18}N_2O$		Gefunden	
N	8.28	8.23	8.50 pCt.

Durch Erhitzen der Anilidosäure mit Anilin erhält man denselben Körper.

β-Oxy-naphtoësäureanilid, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$.

Die bei der Aufnahme des Reactionsproductes von Anilin und β-Naphtolcarbonsäure in Alkohol ungelöst zurückbleibenden perlmutterglänzenden Blättchen stellen das Anilid jener Säure dar. Dieses zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. In Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther ist es so gut wie unlöslich, etwas leichter wird es von Aether aufgenommen; aus Eisessig, in dem es sich schwierig löst, lässt es sich am besten umkrystallisiren.

Es schmilzt bei 243—44°. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$		Gefunden	
N	5.32	5.85	5.85 pCt.

In kohlensauren Alkalien ist es unlöslich, in Aetzalkalien löst es sich schwierig, besser auf Zusatz von Alkohol; die Lösung zeigt dann grüne Fluorescenz. Auf Zusatz einer Säure fällt es in Flocken aus. Kocht man die Lösung dieses Körpers mit Alkalien, so spaltet sich Anilin ab.

Als einziges Product entsteht das Oxynaphtoësäureanilid, wenn man die Einwirkung von Anilin auf β-Naphtolcarbonsäure in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie Phosphorsäureanhydrid oder Phosphortrichlorid vollzieht.

Berechnete Mengen Anilin und β-Naphtolcarbonsäure wurden zusammengeschmolzen und der durch geringe Temperaturerniedrigung festwerdenden Masse Phosphortrichlorid (3g auf 10g Säure) allmählich zugefügt. Es trat starke Salzsäuregasentwicklung ein. Die Reaction wurde durch Erwärmen unterstützt, nachdem alles Phosphortrichlorid eingetragen war; als keine Salzsäure mehr auftrat, wurde das Reactionsproduct mit heissem Wasser und verdünnter Natronlauge, in der das Oxynaphtoësäureanilid so gut wie unlöslich ist, ausgezogen. Der in Alkohol fast unlösliche Rückstand bildete wie der vorher beschriebene Körper perlmutterglänzende Blättchen, die aus Eisessig umkrystallisirt, gleichfalls bei 243—44° schmolzen.

Da in der β-Anilido-naphtoësäure sich die beiden Substituenten in benachbarter Stellung zu einander befinden, so musste sich durch Einwirkung wasserentziehender Mittel eine Condensation im Sinne der folgenden Gleichung hervorbringen lassen:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH-C_6H_5\\COOH\end{matrix} = C_{10}H_6\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + H_2O,$$

es sollte also ein Phenonaphtacridon entstehen, ganz analog der Bildung von Acridon aus Phenylanthranilsäure (*o*-Anilidobenzoësäure[1]).

Löst man β-Anilido-naphtoësäure in conc. Schwefelsäure, so färbt sich die anfangs schmutzig braune Lösung sehr langsam beim Stehen in der Kälte, bedeutend schneller, innerhalb einer Stunde, beim Erwärmen auf 60—75° intensiv dunkelroth. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein gallertartiger, voluminöser, ponceaurother Niederschlag ab, der zum grössten Theil beim Schütteln, vollkommen beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Eine Probe dieser Lösung zeigt, wenn man sie sehr stark mit Wasser verdünnt, eine prächtige, grüne und äusserst intensive Fluorescenz. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Soda und dampft etwas ein, so scheiden sich schöne, orange gefärbte Flocken aus. Die leichte Löslichkeit dieses Körpers in Wasser macht es sehr wahrscheinlich, dass neben der Condensation gleichzeitig eine Sulfurirung vor sich gegangen ist. Um das Phenonaphtacridon selbst zu erhalten, wurde deshalb die Condensation der Anilido-naphtoësäure mittelst Zinkchlorid versucht. Erhitzt man diese beiden Substanzen nur kurze Zeit auf 200—220°,

---

[1]) Graebe und Lagodzinski: Diese Berichte XXV, 1734.

so färbt sich die Schmelze unter Aufschäumen carminroth. Sie ist leicht in Alkohol löslich, der namentlich bei genügender Verdünnung intensiv hellgrüne Fluorescenz zeigt. Die gelb gefärbte, alkoholische Lösung wird mit Wasser gefällt, wodurch das Condensationsproduct in orangegefärbten Flocken ausgeschieden wird. Um noch vorhandene unveränderte Anilidosäure zu entfernen, behandelt man das Product mit Ammoniak und krystallisirt alsdann aus Alkohol um. Das Phenonaphtacridon scheidet sich in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln aus der Lösung aus. In den meisten Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Aceton, Benzol ist es löslich; die Lösungen zeigen die gleiche, intensive grüne Fluorescenz, am schwächsten die benzolische Lösung. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in Gelb umschlägt. In conc. Salzsäure ist es nur schwierig und gleichfalls mit rother Farbe löslich; durch Verdünnung mit Wasser scheidet sich der Körper wieder unverändert ab.

Die weitere Untersuchung dieser durch die Condensation der β-Anilidonaphtoësäure entstehenden Producte behalte ich mir vor. Es soll ferner geprüft werden, ob durch Ersetzung des Anilins durch seine Homologen, durch die Naphtylamine oder im Kern substituirte Aniline ähnliche Körper zu erhalten sind.

411. Ernst Täuber und Egmont Halberstadt: Eine neue Synthese des Diphenylenoxyds.

(Eingegangen am 15. August.)

In einer vor anderthalb Jahren erschienenen Abhandlung[1]) wurde von dem Einen von uns ein neues Isomeres des Benzidins beschrieben, nämlich das Di-*o*-Diamidodiphenyl. Die Constitution dieser Verbindung ergab sich sowohl aus ihrer Synthese wie auch aus dem Uebergang in Carbazol beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck.

In der genannten Abhandlung wurde bereits erwähnt, dass die aus dem neuen Diamidodiphenyl erhältliche Tetrazoverbindung beim Kochen ihrer wässrig-salzsauren Lösung in ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel übergehe, das in Alkali unlöslich ist; und es wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass dieses Oel unreines Diphenylenoxyd darstelle. Eine nähere Prüfung hat die Richtigkeit jener Vermuthung erwiesen. Die Darstellung des Diphenylenoxyds aus Di-*o*-

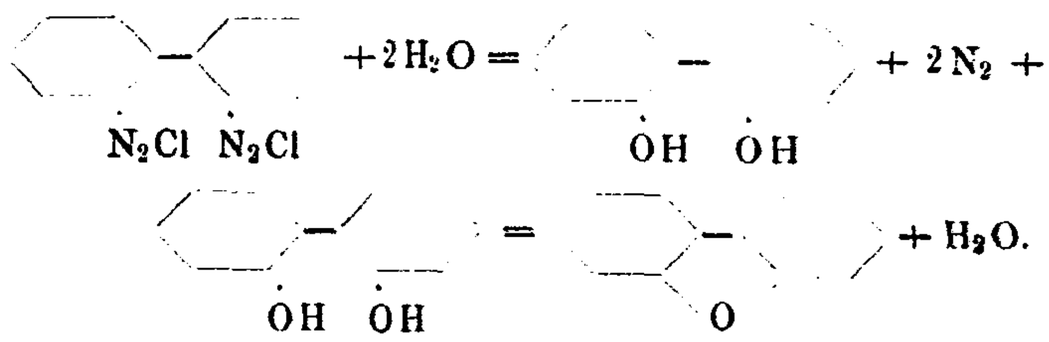
[1]) Diese Berichte XXIV,

Diamidodiphenyl ist ausserordentlich einfach: Man löst z. B. 1.84 g Base in 50 ccm Wasser und 10 ccm 20procentiger Salzsäure, kühlt die Lösung mit Eis und fügt 1.4 g Natriumnitrit in Wasser gelöst unter Umrühren langsam hinzu. Nach einigen Minuten erwärmt man die klare hellgelbe Lösung der Tetrazoverbindung im Kolben auf dem Wasserbade. Unter Stickstoffentwicklung wird ein dunkles Oel ausgeschieden, das in der Kälte erstarrt. Durch Destillation mit Wasserdampf erhält man ein bereits im Kühlrohr krystallinisch erstarrendes, farbloses Oel, in einer Ausbeute von 70 pCt. des angewandten Diamins. Die Analyse ergab die für Diphenylenoxyd berechneten Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{12}H_8O$
H	5.10	4.83	4.76 pCt.
C	85.65	85.33	85.71 »

Das Diphenylenoxyd wurde mit solchem verglichen, welches nach Graebe's Methode aus Phenol dargestellt war und dabei die vollkommenste Uebereinstimmung beider Producte constatirt, sowohl durch den Schmelzpunkt und den Siedepunkt des Diphenylenoxyds selbst, wie auch durch die Schmelzpunkte des Dinitro- und des Dibromsubstitutionsproductes.

Die neue Synthese des Diphenylenoxyds wird durch folgende Formelbilder veranschaulicht:



Die Graebe'sche Methode[1]) ergiebt nur etwa 4 pCt. des angewandten Phenols, während nach der oben beschriebenen Darstellungsweise circa 75 pCt. der Theorie an Diphenylenoxyd erhalten werden. Für die Darstellung von Diphenylenoxyd wird trotzdem die ältere Methode bei Weitem vorzuziehen sein, so lange nicht eine einfache Bildungsweise des Di-*o*-Diamidodiphenyls bekannt ist. Die neue Synthese besitzt nur ein theoretisches Interesse, indem sie jeden Zweifel an der Constitution des Diphenylenoxyds beseitigt.

[1]) Diese Berichte VII, 396 f.

412. A. Michaelis und R. Hermens: Ueber das β-Succinylphenylhydrazid oder das 1-Phenyl-3, 6-Orthopiperazon.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 13. August.)

Von den Succinylderivaten des Phenylhydrazins sind bis jetzt das Succinylphenyldihydrazid[1], $C_2H_4(CONHNHC_6H_5)_2$, und das dem Succinimid entsprechende α-Succinylphenylmonohydrazid[2], $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>N.NHC_6H_5$, bekannt, während das einen sechsgliedrigen Ring darstellende β-Succinylphenylhydrazid, $\begin{matrix}CH_2.CO.NH\\CH_2.CO.NC_6H_5\end{matrix}$ bis jetzt noch nicht erhalten worden ist. Da diese von einem σ-Piperazin, $\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH\\CH_2.CH_2.NH\end{matrix}$, sich ableitende Verbindung uns von besonderem Interesse schien, haben wir die Darstellung derselben in mehrfacher Richtung versucht und sind auch nach einer Reihe vergeblicher Versuche zum Ziele gelangt.

Zunächst versuchten wir die fragliche Verbindung analog dem 1-Phenyl-3, 5-Pyrazolidon aus dem Bernsteinsäureesterphenylhydrazid zu erhalten, aus dem sie durch Verseifen ebenso entstehen konnte, wie das genannte Pyrazolidon aus dem Malonsäureesterphenylhydrazid[3]:

$$\begin{matrix}CONHNHC_6H_5\\CH_2\\CH_2\\CO.OC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}&CO&\\CH_2&&NH\\CH_2&&NC_6H_5\\&CO&\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Diese Reaction führte jedoch nicht zum Ziele, indem durch ein unten zu besprechendes Zwischenproduct hindurch so der fünfgliedrige Ring, das α-Succinylphenylhydrazid, $\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>N.NHC_6H_5$, entstand. Die Aethoxylgruppe trat also nicht mit dem Wasserstoffatom des Anilinrestes, NHC_6H_5, sondern des Ammoniakrestes NH aus.

Wir untersuchten dann die Einwirkung des Succinylchlorids auf Natriumphenylhydrazin und erhielten auf diese Weise unter Entwicklung von Salzsäure die gesuchte Verbindung:

---

[1]) Emil Fischer und Fr. Passmore, diese Berichte XXII, 2734. Freund und Goldsmith, diese Berichte XXI, 2462.

[2]) B. Hötte, Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 293.

[3]) Michaelis und Burmeister, diese Berichte XXV, 1502.

$$\begin{matrix} CO\,Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO\,Cl \end{matrix} + \begin{matrix} N\,.\,Na\,C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} & CO & \\ CH_2 & & N\,C_6H_5 \\ CH_2 & & NH \\ & CO & \end{matrix} + NaCl + HCl.$$

Das β-Succinylphenylhydrazid oder das 1-Phenyl-3,6-*o*-Piperazon ist eine schön krystallisirende, sehr reactionsfähige Verbindung von durch den Imidrest bedingtem sauren Charakter.

Bernsteinsäureesterchlorid, $C_2H_4\begin{matrix} CO\,O\,C_2H_5 \\ CO\,Cl \end{matrix}$.

In Verfolg unserer ersten Versuchsreihe zur Darstellung des β-Succinylphenylhydrazids mussten wir zunächst das noch nicht bekannte Bernsteinsäureesterchlorid erhalten, um vermittelst desselben das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid zu gewinnen. Dieses Chlorid erhielten wir in guter Ausbeute durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ätherbernsteinsaures Natrium, $C_2H_4<\begin{matrix} COO\,Na \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, das nach der Methode von Heintz[1]) durch Kochen einer absolut alkoholischen Lösung von Bernsteinsäureanhydrid mit Soda dargestellt wurde[2]). Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_4\begin{matrix} CO.O\,C_2H_5 \\ CO.O\,Na \end{matrix} + PO\,Cl_3 = 2\,C_2H_4\begin{matrix} CO\,O\,C_2H_5 \\ CO\,Cl \end{matrix} + NaPO_3 + NaCl.$$

Zur Ausführung wurden 30 g des ätherbernsteinsauren Natriums in einem Fractionskolben allmählich und unter Abkühlen mit 15 g Phosphoroxychlorid versetzt, nach Beendigung der sehr lebhaften Reaction noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt und alsdann der flüchtige Theil des Kolbeninhalts im luftverdünnten Raume abdestillirt.

Das fast farblose Destillat fractionirten wir im luftverdünnten Raume, wobei unter 90 mm Druck bei 144° das reine Chlorid überdestillirte. Aus 30 g des ätherbernsteinsauren Salzes erhielten wir 10.8 g des Chlorides.

Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	43.7	43.5 pCt.
H	5.4	5.5 »
Cl	21.6	21.8 »

[1]) Jahresbericht für Chem. 1859, 280.

[2]) Wir haben dasselbe auch in genügender Reinheit von Kahlbaum bezogen.

Das Bernsteinsäureesterchlorid, $C_2H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\COCl\end{matrix}$, bildet eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich mit kaltem Wasser erst allmählich und bei starkem Schütteln zersetzt. Es riecht stechend und raucht etwas an der Luft. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt es grösstentheils in Bernsteinsäureanhydrid und Chloräthyl:

$$C_2H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\COCl\end{matrix} = C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + C_2H_5Cl$$

und auch bei vermindertem Druck tritt diese Zersetzung im geringen Grade gegen Ende der Destillation stets auf, indem sich etwas Bernsteinsäureanhydrid im Kühlrohr ansetzt.

Bernsteinsäureesterphenylhydrazid, $C_2H_4\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}$.

Diese Verbindung entsteht leicht durch Umsetzung von 1 Mol. des beschriebenen Esterchlorides mit 2 Mol. Phenylhydrazin,

$$C_2H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\COCl\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH.NH_2 = C_2H_4\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.NH.NH.C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NHNH_3Cl.$$

14 g des Bernsteinsäureesterchlorides wurden in absolut ätherischer Lösung allmählich mit einer ebensolchen Lösung von 18.5 g Phenylhydrazin versetzt, vom reichlich ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin abfiltrirt und das ätherische Filtrat abdestillirt. Es hinterblieb ein dickes, röthlich gefärbtes Oel, das sich beim Kochen mit Wasser grösstentheils löste. Aus dem Filtrat schieden sich reichlich weisse Nadeln ab, die der Analyse zufolge die gesuchte Verbindung darstellten.

	Berechnet	Gefunden		
C	61.02	61.38	—	pCt.
H	6.77	6.94	—	»
N	11.86	11.82	12.03	»

Das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid schmilzt bei 107°, ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Aether. Es reducirt Fehling's Lösung beim gelinden Erwärmen und zeigt deutlich die Bülow'sche Reaction.

Löst man das Esterhydrazid in wenig verdünnter Kalilauge unter Erwärmen auf, lässt erkalten und versetzt mit Salzsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose Nadeln ab, die bei 137° schmelzen. Diese zeigten jedoch nicht die Zusammensetzung eines Succinylphenylmonohydrazids, sondern enthielten ausserdem die Elemente von ½ Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
C	60.30	60.10	60.26 pCt.
H	5.52	5.75	5.82 »
N	14.07	13.57	13.60 »

Die Verbindung entspricht diesen Zahlen zufolge 2 Molekülen Bernsteinsäurephenylhydrazid weniger 1 Molekül Wasser. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser und reducirt Fehling's Lösung bereits nach einiger Zeit in der Kälte. Beim Umkrystallisiren wurde gewöhnlich die unveränderte bei 137° schmelzende Verbindung erhalten, mitunter aber noch ein Körper der bei 158° schmolz. Dieser bildete sich immer beim Erhitzen der Verbindung auf 170° und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser. Es wurde also so ein Körper erhalten, der nahezu denselben Schmelzpunkt zeigte, wie das von Hötte[1]) durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin erhaltene α-Succinylphenylhydrazid $\begin{matrix}CH_2 . CO\\ CH_2 . CO\end{matrix}>N . NHC_6H_5$, das nach Hötte bei 155° schmilzt. Auch die Analyse wies auf ein Succinylphenylhydrazid hin.

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	63.8 pCt.
H	5.26	5.4 »
N	14.70	14.8 »

Zur directen Vergleichung stellten wir uns die Hötte'sche Verbindung dar und fanden in der That den Schmelzpunkt 155° bestätigt. Wir beobachteten jedoch, dass das α-Succinylphenylhydrazid beim Erhitzen in schönen breiten, weissen Blättern sublimirt und dass diese sublimirte Verbindung den von uns beobachteten Schmelzpunkt 158° besitzt. Zur weiteren Bestätigung der Identität beider Verbindungen stellten wir aus beiden nach der Vorschrift von Hötte durch Zusatz einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Natrium zu der alkoholischen Lösung der Verbindung und Hinzufügen von wenig Salzsäure die Nitrosoverbindung dar. In der That wurden so (nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol) in beiden Fällen identische Verbindungen vom Schmelzpunkt 83—84° erhalten.

Danach ist die bei 137° schmelzende Verbindung wahrscheinlich ein Anhydrid des Bernsteinsäurephenylhydrazids:

$$\begin{matrix}C_6H_5 . NH . NH\,CO . C_2H_4 . CO\\ C_6H_5 . NH . NH\,CO . C_2H_4 . CO\end{matrix}>O,$$

das beim Erhitzen unter Verlust von 1 Molekül Wasser in α-Succinylphenylhydrazid übergeht.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 293.

Das Bernsteinsäureesterphenylhydrazid liefert also beim Verseifen keinen sechsgliedrigen, sondern einen fünfgliedrigen Ring.

β-Succinylphenylhydrazid oder 1-Phenyl-3, 6-ortho-Piperazon,

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . NC_6H_5 \\ CH_2 . CO \quad NH \end{matrix}$$

6 g Natrium wurden in Natriumphenylhydrazin übergeführt, dieses unter Benzol gepulvert und in einem Kolben mit 42 g in Benzol gelösten Succinylchlorids unter Abkühlen in etwa 3 Antheilen versetzt. Anfangs trat eine ziemlich starke Erwärmung (bis zum Sieden des Benzols) ein, dann erfolgte keine merkliche Reaction mehr. Es wurde nun der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei eine lebhafte Salzsäureentwicklung eintrat, die bald geringer wurde, aber gegen 80 Stunden lang deutlich wahrgenommen werden konnte. Der ausgeschiedene feste Kuchen wurde abfiltrirt, erst mit Benzol, dann mit Alkohol gewaschen und zuletzt zur Entfernung des Chlornatriums in einer Reibschale mit Wasser zerrieben[1]). Das hinterbleibende, längere Zeit mit Wasser gewaschene Pulver wurde darauf in heissem Wasser gelöst und von wenig ungelöst gebliebener harziger Substanz abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich farblose Blättchen in reichlicher Menge aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser chlorfrei waren. Dieselben entsprachen der Formel eines Succinylphenylmonohydrazids $C_4H_4O_2$, $N_2HC_6H_5$.

	Berechnet	Gefunden			
C	63.16	63.14	63.30	—	pCt.
H	5.26	5.31	5.40	—	»
N	14.70	14.68	14.70	14.70	»

Die Verbindung schmolz bei 199° und war also isomer mit dem von Hötte dargestellten α-Succinylphenylhydrazid. Da sich aus dem Bernsteinsäurechlorid durch Ersatz der Chloratome durch den Hydrazinrest $C_6H_5N_2H$ nur zwei Structurisomere ableiten lassen, das eine aber die eben angeführte Hötte'sche Verbindung ist, so bleibt für die von uns dargestellte Verbindung nur die Formel $\begin{matrix} CH_2 . CO . NC_6H_5 \\ CH_2 . CO . NH \end{matrix}$ übrig.

Das 1-Phenyl-3, 6-ortho-Piperazon, wie man diesen Körper rationell benennen muss, krystallisirt aus verdünnter wässriger Lösung

[1]) In dem abfiltrirten Benzol waren nur geringe Mengen des β-Succinylphenylhydrazins enthalten.

in sehr schön ausgebildeten völlig durchsichtigen Blättchen, reducirt Fehling's Lösung beim Erhitzen und zeigt die Bülow'sche Reaction nicht mehr, indem die Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch chromsaures Kalium nicht mehr roth, sondern nur gelblich gefärbt wird, während das α-Succinylphenylhydrazid die genannte Reaction sehr deutlich giebt. Das Piperazon ist schwer löslich in kaltem Wasser und auch in siedendem Alkohol, leicht in heissem Wasser und in heissem Eisessig. In wässrigen Alkalien, auch Ammoniak, ist es leicht löslich, während sich das α-Succinylphenylhydrazid in alkalischem Wasser wenig mehr löst als in reinem Wasser. Eine Nitrosoverbindung bildet es nicht mehr. In diesen Eigenschaften entspricht es durchaus dem analog constituirten von Hötte dargestellten β-Phtalylphenylhydrazid.

Ob die Bildung des Piperazons aus Succinylchlorid und Natriumphenylhydrazin direct erfolgt oder, wie nicht unwahrscheinlich, das Umsetzungsproduct eines Succinylphenylhydrazidchlorids oder das Einwirkungsproduct von Succinylchlorid auf erst gebildetes Succinylphenyldihydrazid $C_2H_4(CONHNHC_6H_5)_2$ darstellt, müssen weitere Versuche entscheiden.

1-Phenyl-2-Acetyl-3, 6-ortho-Piperazon, $\begin{matrix} CH_2.CO.NC_6H_5O \\ CH_2.CO.NC_2H_3O \end{matrix}$

Erhitzt man das Piperazon mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid bis die farblose Lösung sich zu bräunen beginnt und versetzt nach dem Erkalten mit Alkohol, so scheidet sich schon beim Stehen die Acetylverbindung in farblosen Blättchen aus.

	Berechnet	Gefunden
C	62.07	62.22 pCt.
H	5.17	5.04 »
N	12.07	12.13 »

Die Verbindung bräunt sich bei 172°, schmilzt bei 179° und ist sehr schwer löslich auch in heissem Wasser, leichter in Alkohol. Auch von verdünntem Alkali wird sie in der Kälte nicht gelöst, wohl aber unter Zersetzung in der Hitze. Dementsprechend reducirt sie Fehling's Lösung beim Erhitzen.

Die weitere Untersuchung des β-Succinylphenylhydrazids behalten wir uns vor.

Rostock, den 10. August 1892.

413. E. Haegele: Ueber einige Condensationsproducte der Amidophenole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Amidophenole und schwefelhaltige Condensationsproducte der letzteren[1]), machte ich die Beobachtung, dass sich die Amidophenole, und zwar namentlich die Para-Verbindung, fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin mit Aldehyden, etwas schwieriger mit Ketonen condensiren. Da die so entstehenden, schön krystallisirenden, meistens gefärbten Verbindungen, soweit mir bekannt, noch nicht dargestellt und in neuerer Zeit analoge Körper von grösserem Interesse geworden sind[2]), so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis eine Reihe derselben analysirt und näher untersucht.

Die Condensationsproducte des *p*-Amidophenols mit den Aldehyden werden in ganz derselben Weise gewonnen wie die Hydrazone: man schüttelt eine Lösung des *p*-Amidophenols in verdünnter Essigsäure mit dem Aldehyd, wobei sich das Condensationsproduct sofort fest und krystallinisch ausscheidet. Beim directen Zusammenbringen der Componenten erfolgt die Condensation ebenfalls unter Erwärmung und sichtbarem Wasseraustritt.

Die Condensationen mit *o*-Amidophenol wurden durch Erwärmen desselben mit dem Aldehyd bewirkt.

Benzyliden-*p*-amidophenol $C_6H_5CH:NC_6H_4.OH$.

5 g *p*-Amidophenol wurden in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt und geschüttelt. Alsbald schied sich die Benzylidenverbindung in feinen Nadeln und kleinen Blättchen aus, die abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

	Berechnet	Gefunden
C	79.19	79.04 pCt.
H	5.57	5.72 »

Das Benzylidenamidophenol bildet umkrystallisirt grosse Blätter die bei 163° schmelzen und in Alkohol leicht, in Wasser unlöslich sind.

---

[1]) Diese Untersuchungen werden später in einer ausführlichen Abhandlung über die Thionylamine mit veröffentlicht werden. Michaelis.

[2]) Vgl. z. B. W. v. Miller und J. Plöchl. Diese Berichte XXV, 2020.

Oxybenzyliden-*p*-amidophenol, $C_6H_4<^{OH}_{CH:NC_6H_4.OH}$.

Diese Verbindung wird wie die vorhergehende unter Anwendung von Salicylaldehyd dargestellt. Sie bildet gelbe, bis gelbroth gefärbte Blättchen, die bei 135° schmelzen und aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

	Berechnet	Gefunden
C	73.24	73.19 pCt.
H	5.16	4.96 »

Durch verdünnte oder conc. Schwefelsäure wird die Verbindung in schwefelsaures Amidophenol und Salicylaldehyd übergeführt.

Auch hier gelingt die Condensation zu einem Phenanthridinderivat ebenso wenig wie mit dem von Pictet und Ankersmit[1]) dargestelltem Benzyliden-*o*-amidophenol.

Methoxybenzyliden-*p*-amidophenol, $C_6H_4<^{OCH_3}_{CH_6N:C_6H_4.OH}$.

Beim Schütteln der essigsauren Lösung des *p*-Amidophenols mit Anisaldehyd scheidet sich diese Verbindung sofort in schwach gelbgefärbten Krystallen aus.

	Berechnet	Gefunden
C	74.00	73.74 pCt.
H	5.73	5.79 »

Das Methoxybenzyliden-*p*-amidophenol schmilzt bei 188° und krystallisirt aus heissem Alkohol in schön ausgebildeten gelben Prismen. In kaltem Wasser ist es wenig, leichter in heissem, leicht in Aether und Benzol löslich.

Cinnamyliden-*p*-amidophenol, $C_6H_4CH:CH.CH:N.C_6H_5.OH$.

Die Verbindung wird unter Anwendung von Zimmtaldehyd wie die vorhergehende dargestellt und bildet aus Alkohol umkrystallisirt hellgrüne Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
C	80.71	80.55 pCt.
H	5.83	5.93 »

Das Cinnamylidenamidophenol schmilzt bei 223°, ist in kaltem Wasser oder Alkohol schwer, in den heissen Flüssigkeiten leichter, in Aether, Benzol, Eisessig leicht löslich.

Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Brom, so wird dieses sofort aufgenommen und es krystallisirt das Dibromcinnamylidenamidophenol $C_6H_4CHBr-CHBr.CH=NC_6H_4.OH$ in tief dunkelrothen, fast schwarzen Nadeln aus.

[1]) Ann. d. Chem., 266, 140.

	Berechnet	Gefunden
Br	41.88	41.72 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 287° und ist in Alkohol schwer, in Wasser unlöslich.

Isopropylenamidophenol, $(CH_3)_2C:NC_6H_4.OH$.

Schüttelt man eine essigsaure Lösung von *p*-Amidophenol mit Aceton, so scheidet sich kein Condensationsproduct aus. Kocht man aber die Base mit überschüssigem Aceton, so krystallisirt beim Erkalten das Isopropylenamidophenol in farblosen Blättchen aus.

	Berechnet	Gefunden
C	72.48	72.18 pCt.
H	7.38	7.43 »

Das Isopropylenamidophenol schmilzt bei 158° und lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren.

Eine Condensation des *p*-Amidophenols mit Acetophenon gelang nicht.

Auch mit *o*-Amidophenol condensiren sich wie schon angegeben die Aldehyde leicht, doch werden die Condensationsproducte hier am besten durch Erwärmen des Amidophenols mit den Aldehyden erhalten. Die Benzylidenverbindung ist bereits von Pictet und Ankersmit dargestellt.

Oxybenzyliden-*o*-amidophenol, $C_6H_4<^{OH}_{CH:NC_6H_4.OH}$.

Diese Verbindung bildet, wie eben angegeben unter Anwendung von Salicylaldehyd dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, feine rothe Nadeln die bei 175° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.24	73.06 pCt.
H	5.16	5.18 »

Das Oxybenzyliden-*o*-amidophenol ist auch in siedendem Wasser nur schwer, leicht in Alkohol und in Aether, schwerer in Benzol löslich.

Methoxybenzyliden-*o*-amidophenol, $C_6H_4<^{OCH_3}_{CH:NC_6H_4.OH}$.

Erwärmt man das *o*-Amidophenol mit Anisaldehyd, so entsteht diese Verbindung leicht unter Wasseraustritt. Sie bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt gelbbraune Nadeln, die bei 89° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	74.00	73.73 pCt.
H	5.73	5.72 »

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen der vorhergehenden Verbindung.

Cinnamyliden-*o*-amidophenol, $C_6H_5CH:CH.CH:N.C_6H_4.OH$.

Dieses Condensationsproduct bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, glänzende Blättchen, die bei 79° schmelzen und in Alkohol sowie in Aether leicht löslich sind.

Rostock, den 10. August 1892.

414. Paul Seidel: Fulminur- und Desoxyfulminursäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Schmitt, Dresden.]

(Eingegangen am 11. August).

In einem ersten Bericht über Fulminursäure (diese Berichte XXV, 431) beschrieb ich einen Ester dieser Säure und eine aus diesem sich bildende neue Säure, die ich als Desoxyfulminursäure bezeichne.

Da ich die Versuche nicht fortsetze, so stelle ich hier noch kurz die bis Ende vorigen Semesters erhaltenen Resultate zusammen. Die Untersuchungen werden aber im hiesigen Laboratorium weiter geführt.

Der Ester bildete sich beim Erhitzen des Silbersalzes der Fulminursäure mit Jodäthyl unter Druck. Erhitzt man nur kurze Zeit länger, als bis der Farbenumschlag vom Weiss des fulminursauren Silbers in das Gelb des Jodsilbers eingetreten ist, so findet man im Reactionsproduct zwei verschiedene Ester vor. In vorwiegender Menge entsteht der neue Ester, wenn man bei längerem Erhitzen die Temperatur bis etwa 100° steigert; jedoch ist anzurathen, hierbei nie mehr als 10 g Silbersalz für eine Operation zu verwenden, da bei Anwendung grösserer Mengen gewöhnlich heftige Explosionen stattfinden und das Silber als schwarze, schwammige Masse zurückbleibt.

Durch Kochen mit Wasser wird der Ester nicht verändert; er lässt sich deshalb durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Wasser leicht völlig rein erhalten, da die noch vorhandene geringe Menge des erstbeschriebenen Esters glatt in die in Wasser sehr leicht lösliche Desoxyfulminursäure übergeht und ein nebenbei entstandenes öliges Product, welches wie die Alkylcarbimide die Augen heftig zum Thränen reizt, ebenfalls zersetzt wird. Die auf diese Weise erhaltenen langen farblosen Nadeln wurden zur Analyse verwendet.

Ber. für $C_3H_3(C_2H_5)O_3N_3 + H_2O$		Gefunden
H_2O	10.29	10.65 pCt.

Ber. für $C_3H_3(C_2H_5)O_3N_3$		Gefunden
C	38.22	28.34 pCt.
H	4.46	4.37 »
N	26.75	26.98 »

Dieser Ester schmilzt bei 155° und zersetzt sich erst über 175°. In Alkohol ist er leichter löslich als der andere. Die weitere Vergleichung der beiden Ester ergab Folgendes:

Mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 110—120° erhitzt, liefern beide unter Sprengung der Fulminurgruppe Chlorammon, salzsaures Hydroxylamin, Kohlensäure und Chloräthyl.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt ebenfalls vollständige Zersetzung ein; Aethylamin konnte bei keinem nachgewiesen werden.

Beim Erhitzen mit wasserfreiem Ammoniak, das in Chloroform gelöst war, entstand aus dem Ester vom Schmelzpunkt 133° desoxyfulminursaures Ammoniak, aus dem Ester vom Schmelzpunkt 155° aber ein Körper, der sich als Amid der Fulminursäure erwies.

Ber. für $C_3H_2(NH_2)O_3N_3$		Gefunden
C	28.12	28.30 pCt.
H	3.12	3.01 »
N	43.75	43.70 »

Das Amid ist unlöslich in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln; in heissem Wasser löst es sich in sehr geringer Menge auf (3 g brauchten 1 L.), beim Erkalten fällt es dann in farblosen gestreiften Blättchen aus; auch in Natronlauge ist es in der Kälte ohne Veränderung löslich. Beim Erhitzen bleibt es bis 250° vollkommen unverändert; weiter erhitzt bräunt es sich und schmilzt dann unter reichlicher Entwicklung von Blausäure sich vollkommen zersetzend. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt das Amid im Gegensatz zu dem von Ehrenberg, Journ. f. prakt. Chem. (2) 30, 48 beschriebenen Amid der Isofulminursäure keine Doppelverbindung.

Ueber die Desoxyfulminursäure sei noch Folgendes nachgetragen.

Die Säure wird am reinsten erhalten, wenn man den bei 133° schmelzenden Ester bloss mit Wasser kocht; zwar erhält man sie auch beim Kochen mit Alkohol, doch macht sich hier schon eine weitergehende Reduction bemerkbar: es tritt Blausäure in ziemlicher Menge auf. Von dem stets in geringer Menge zurückgebildeten fulminursauren Ammon wird sie durch Lösen in absolutem Alkohol getrennt.

Die Säure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in langen, dem monosymmetrischen System angehörenden Prismen; im Gegensatz zur Fulminursäure zeichnet sie sich durch ganz besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Das Krystallwasser giebt die Säure schon beim Stehen an der Luft und auch beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure sehr leicht ab.

Beim Erhitzen der Desoxyfulminursäure resp. deren Salze mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 110—120° tritt vollständige Zersetzung ein unter Bildung von Kohlensäure, Chlorammon, und salzsaurem Hydroxylamin. Letzteres entsteht jedoch nicht wie bei der gleichen Zersetzung der Fulminursäure in genau 1 At. Stickstoff entsprechenden Menge; die Titration mit Jod und Magnesia ergiebt stets weniger; bei mehreren Bestimmungen schwankten die erhaltenen Werthe zwischen $^1/_4$ und $^1/_2$ der auf 1 At. Stickstoff berechneten Menge Hydroxylamin. Die hierzu benutzte Säure war vollkommen frei von Fulminursäure. Der Grund der nicht quantitativen Hydroxylaminbildung wird in der theilweisen Reduction desselben zu Ammoniak durch die bei der Zersetzung der Desoxyfulminurgruppe auftretenden überschüssigen zwei Wasserstoffatome zu suchen sein.

Versuche, die Desoxyfulminursäure durch Salpetersäure oder Jodlösung wieder in die Fulminursäure zu verwandeln, führten zu keinem Resultate.

Die Salze der Desoxyfulminursäure sind alle mehr oder weniger gefärbt. Die Alkalisalze, das Silber- und Bleisalz sind eigelb, das Kupfersalz grünschwarz, das Nickelsalz blassroth. Mit Eisenoxydulsalzen geben die concentrirten Lösungen der Alkalisalze der Desoxyfulminursäure eine intensiv blaurothe Färbung; mit Eisenoxydsalzen ist die Färbung nur schwach orange. Zum Unterschiede von der Fulminursäure giebt die Desoxyfulminursäure kein schwerlösliches Kupferammonsalz. Das Silbersalz lässt sich, wenn es aus schwach saurer Lösung ausgefällt wird, ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren; das aus neutralen und alkalischen Lösungen erhaltene zersetzt sich stets unter Abscheidung eines hellbraunen, pulverigen Niederschlages. Das reine Salz der Analyse unterworfen ergab:

Ber. für $C_3H_2AgN_3O_2$		Gefunden
C	16.36	16.58 pCt.
H	0.97	1.14 »
N	19.09	19.20 »

Die Fulminursäure bildet also wie Cyansäure, Cyanursäure etc. zwei Reihen Ester. Der Aethylester vom Schmelzpunkt 133° ist wegen seines leichten Ueberganges in Aldehyd und Desoxyfulminursäure als Vertreter der Sauerstoffester zu betrachten, der Aethylester

vom Schmelzpunkt 155° als Vertreter der Stickstoffester. Es ergiebt sich dies auch aus den Schmelzpunkten, welche bei den Stickstoffestern stets höher liegen als bei den Sauerstoffestern und ferner aus der Bildungsweise, da die Stickstoffester immer bei höherer Temperatur entstehen.

Die Desoxyfulminursäure verhält sich zur Fulminursäure in Bezug auf die Säuregruppe genau wie Blausäure zu Cyansäure.

Von der Aufstellung einigermaassen sicherer Constitutionsformeln für Fulminur- und Desoxyfulminursäure muss vor der Hand noch abgesehen werden. Nur möge darauf hingewiesen sein, dass die von Ehrenberg (Journ. f. prakt. Chem. (2) 32, 104) für die Fulminursäure aufgestellte Formel $\begin{matrix}HN:C-O\\ HN:C-O\end{matrix}>C:N(OH)$ wohl die Bildung von genau 1 Molekül Hydroxylamin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, von genau 2 Molekülen Ammoniak beim Glühen mit Natronkalk und die Zersetzung durch verdünnte Mineralsäuren in Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure erklärt, aber keine Rechenschaft giebt über die wichtigen Zersetzungen, welche die Fulminursäure bei der Behandlung mit Bromwasser, concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure erleidet. Deshalb ist, wenn man absieht von der so wie so noch nicht genügend aufgeklärten aliphatischen Nitrogruppe, nach meinen Resultaten die von Steiner, diese Berichte IX, 784 vorgeschlagene Formel:

$$\begin{matrix}C:N\\ CHNO_2\\ CONH_2\end{matrix} \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix}C:N\\ CHNO_2\\ C\begin{matrix}OH\\ NH\end{matrix}\end{matrix}$$

noch immer vorzuziehen.

415. A. Töhl: Ueber die Chlordurolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Während durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chlordurol, wie ich vor einiger Zeit mittheilte [1]), nicht eine einfache Sulfonirung möglich ist, sondern neben Chorpentamethylbenzol eine Chlortrimethylbenzolsulfonsäure erhalten wird, habe ich, nachdem sich die Anwendung der krystallisirten rauchenden Schwefelsäure von ähnlicher

[1]) Diese Berichte XXV, 1527.

Wirkung erwies, die Chlordurolsulfonsäure vermittelst Schwefelsäurechlorhydrins dargestellt, um dann das Verhalten derselben gegen Schwefelsäure zu prüfen.

Reines Monochlordurol vom Schmelzpunkt 48° wurde in die berechnete Menge Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen und die unter Salzsäureentwickelung gebildete syrupdicke Masse mit Wasser versetzt. In der wässerigen Flüssigkeit findet sich dann die Sulfonsäure vor, die leicht in Form ihres sehr schwer löslichen Baryumsalzes isolirt werden kann, während das durch Wasser ausgeschiedene Product ein Gemenge von Sulfon und Sulfochlorid ist, welches sich jedoch nur schwierig in die beiden reinen Körper zerlegen lässt und deshalb durch alkoholisches Kali in das chlordurolsulfonsaure Kalium umgewandelt wurde. Aus dem durch alkoholisches Kali nicht gelösten Rückstand konnte durch Krystallisation eine kleine Menge Chorpentamethylbenzol isolirt werden.

Die Chlordurolsulfonsäure,

welche durch allmähliche Zersetzung des Sulfochlorids durch Wasser erhalten wurde, krystallisirt aus Benzol in Blättchen, die bei 136° schmelzen.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{12}Cl.SO_3)_2Ba + H_2O$

ist sehr schwer löslich in Wasser und bildet nach der Fällung Blättchen, nach langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung sechsseitige rhombische Täfelchen. Bei 150° zersetzt es sich unter Verflüchtigung von Chlordurol.

	Berechnet für die obige Formel	Gefunden
Ba	21.11	21.12 pCt.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_{12}Cl.SO_3K + H_2O$

ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leichter löslich. Es krystallisirt in grossen Blättern.

	Berechnet	Gefunden	
K	12.8	12.9 pCt.	
H_2O	6.0	6.6 »	(bei 180° getrocknet.)

Das Natriumsalz, $C_{10}H_{12}Cl.SO_3Na$

bildet wasserfreie Blätter, die in der Löslichkeit dem Kaliumsalze gleichen. Bei 180° zersetzt es sich zum grössten Theil.

	Berechnet	Gefunden	
Na	8.5	8.45	8.47 pCt.

Das Sulfochlorid, $C_{10}H_{12}.Cl.SO_2Cl$,

wurde aus dem Kalisalz durch Phosphorpentachlorid dargestellt und durch Krystallisation aus Petroleumäther in sechsseitigen rhombischen Tafeln erhalten, die bei 53 — 54° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	26.57	26.41 pCt.
S	11.99	11.82 »

Das Sulfamid, $C_{10}H_{12}.Cl.SO_2NH_2$,
krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in Blättchen vom Schmelzpunkt 180 — 181°.

	Berechnet	Gefunden
N	5.66	5.61 pCt.

Der oben erwähnte Versuch zur Reindarstellung des Sulfons aus dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäurechlorhydrin auf Chlordurol führte zu einem bei 91 — 92° schmelzenden, aus Petroleumäther in kurzen Nadeln krystallisirenden Körper, dessen Gehalt an Schwefel jedoch darauf hinwies, dass ein Gemenge, des constanten Schmelzpunktes und der Analyse wegen vielleicht eine Doppelverbindung von 1 Mol. Sulfon mit 2 Mol. Sulfochlorid vorlag.

Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali ergab dieses Product oben beschriebenes Kalisalz, welches beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° reines bei 48° schmelzendes Chlordurol lieferte.

Ebenso lieferte das Natriumsalz, welches aus dem aus der wässerigen Lösung des Reactionsproductes von Chlordurol und Schwefelsäurechlorhydrin erhaltenen Baryumsalz gewonnen wurde, beim Absprengen reines Chlordurol.

Das früher beschriebene Verhalten des Chlordurols gegen Schwefelsäure erklärt sich, ähnlich wie Jacobsen[1]) es früher für Durol und Pentamethylbenzol nachgewiesen hat, durch die Unbeständigkeit der Chlordurolsulfonsäure gegen conc. Schwefelsäure.

Lässt man auf ein chlordurolsulfonsaures Salz conc. Schwefelsäure einwirken, so scheidet sich beim kurzen schwachen Erwärmen reines Chlordurol ab.

Auf das Chlordurolsulfamid wirkt die Schwefelsäure etwas schwerer ein, und das ausgeschiedene Product enthält Chlordurol und Chlorpentamethylbenzol.

Auch das oben erwähnte Gemenge von Sulfon und Sulfochlorid ergiebt bei der gleichen Reaction Monochlordurol neben etwas Chlorpentamethylbenzol.

[1]) Diese Berichte XX, 900.

416. G. Pulvermacher: Condensationen mit Formaldehyd.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit [1]) berichtete ich über die Einwirkung einer wässrigen Formaldehydlösung auf die Amide der Essigsäure und Benzoësäure. Es hatte sich dabei herausgestellt, dass unter Austritt von einem Molekül Wasser zwei Moleküle der Säureamide mit einem Molekül Formaldehyd in Reaction getreten waren. Aehnlichen Verhältnissen begegnete ich, als ich bei dem weiteren Studium der Condensationen des Formaldehyds zunächst die drei Nitraniline in den Kreis der Betrachtung zog. Da die vorliegende Untersuchung auf einige Zeit abgebrochen werden muss, möchte ich kurz die bis jetzt vorliegenden Resultate derselben mittheilen.

Formaldehyd und *m*-Nitranilin.

Wenn man zu einer fast siedenden concentrirten Lösung von *m*-Nitranilin in Alkohol eine 40 procentige Lösung von Formaldehyd im Ueberschuss hinzufügt, so beginnt die Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit sich zu trüben. Man unterstützt die Einwirkung zweckmässig durch starkes Schütteln. Das ganze erstarrt dann noch in der Wärme zu einer orangegelben Krystallmasse, welche man absaugt. Die alkoholische Mutterlauge liefert auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge des Condensationsproductes, dem allerdings noch unverändertes *m*-Nitranilin beigemengt ist. Letzteres lässt sich jedoch leicht durch Erwärmen mit Alkohol, wobei es in Lösung geht, entfernen.

Die neue Verbindung krystallisirt in verästelten Nadeln von orangegelber Farbe, welche bei 213° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, aus welchem sie umkrystallisirt werden können. Die Analysen deuteten auf die Formel $C_{13}H_{12}N_4O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
C	54.16	53.73	— pCt.
H	4.17	4.56	— »
N	19.44	—	19.72 »

Demnach ist der Körper nach der Gleichung

$$CH_2O + 2\,C_6H_4(NO_2)NH_2 = H_2O + CH_2(NHC_6H_4NO_2)_2$$

entstanden und als

---

[1]) Diese Berichte XXV, 310.

Methylendi-*m*-nitranilin

zu bezeichnen. Er besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften. Concentrirte Salzsäure löst ihn beim schwachen Erwärmen, Natronlauge scheidet ihn unverändert aus der Lösung ab. Zu starkes Erhitzen mit Mineralsäuren ist jedoch zu vermeiden, da sich dann Formaldehyd entwickelt und *m*-Nitranilin regenerirt wird.

Auf Zusatz von wässriger Pikrinsäure zur salzsauren Lösung des Methylendi-*m*-nitranilins erhält man schöne gelbe Nadeln eines bei 120° schmelzenden Pikrats. Dasselbe hat die Zusammensetzung

$$CH_2(NHC_6H_4NO_2)_2 \,.\, 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Ber. für $C_{25}H_{18}N_{10}O_{18}$		Gefunden
N	18.76	18.66 pCt.

Das Golddoppelsalz ist sehr leicht löslich und bildet hellgelbe rhombische Krystalle; das Platindoppelsalz krystallisirt in schwer löslichen verästelten goldgelben Stäbchen.

Ber. für $CH_2(NHC_6H_4NO_2)_2.2HCl.PtCl_4$		Gefunden
Pt	27.89	27.93 pCt.

Durch Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali erleidet das Methylendi-*m*-nitranilin keine Veränderung; bei der Destillation mit festem Alkali entwickeln sich unter völliger Verkohlung Ströme von Ammoniak.

Formaldehyd und *p*-Nitranilin.

Die Condensation wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen, welche bei der *m*-Verbindung angegeben sind. Man erhält, indem wiederum die noch heisse Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, filzartig aneinander haftende citronengelbe Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 232°; sie sind unlöslich in Wasser und Aether und werden nur von sehr viel heissem Alkohol aufgenommen; trotzdem wird noch ein kleiner Theil in der alkoholischen Mutterlauge des Reactionsproductes in Lösung gehalten. Dieser verhält sich jedoch, nachdem er durch Zusatz von Wasser abgeschieden ist, hinsichtlich seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol ebenso wie das direct ausgeschiedene Product.

Die Analysen zeigten, dass das der vorher beschriebenen Verbindung isomere

Methylendi-*p*-nitranilin

vorlag.

Berechnet für $CH_2(NHC_6H_4NO_2)_2$		Gefunden	
C	54.16	53.78	— pCt.
H	4.17	4.58	— »
N	19.44	—	19.70 »

Das Methylendi-*p*-nitranilin löst sich in verdünnter warmer Salzsäure auf, ist jedoch in dieser Lösung noch weniger beständig als die *m*-Verbindung, insofern beim Eindampfen auch in gelinder Wärme stetig Formaldehyd entwickelt und schliesslich durch Zusatz von Natronlauge *p*-Nitranilin ausgeschieden wird. Das Verhalten gegen wässeriges, alkoholisches und festes Kali ist vollkommen gleich dem der *m*-Verbindung. Mit Platinchlorid und Goldchlorid werden keine Niederschläge erhalten.

Formaldehyd und *o*-Nitranilin.

Viel weniger glatt verläuft die Condensation in der *o*-Reihe. Während in den vorher beschriebenen Fällen die Mengen des angewandten *m*- resp. *p*-Nitranilins keinen Einfluss auf die Ausbeute ausübten, erwies es sich hier als zweckmässig, Portionen von nicht mehr als 1 g *o*-Nitranilin zu verarbeiten. Allmählich scheiden sich aus der dunkelnden Lösung goldgelbe verästelte Nadeln aus. Man überlässt die Flüssigkeit mehrere Tage sich selbst, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und fällt die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser; durch Umkrystallisiren des Niederschlages aus heissem Alkohol gewinnt man noch weitere Mengen des Condensationsproductes in reinem Zustande. Dasselbe schmilzt bei 195°, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in Aether. Wie die Analysen ergaben, liegt das erwartete dritte Isomere, das

Methylendi-*o*-nitranilin, vor.

Ber. für $CH_2(NHC_6H_4NO_2)_2$		Gefunden		
C	54.16	54.37	—	— pCt.
H	4.17	4.61	—	— »
N	19.44	—	19.72	19.64 »

Die Lösung der Verbindung in verdünnter warmer Salzsäure giebt mit wässriger Pikrinsäure ein krystallisirtes Salz, mit Platinchlorid eine gelbe amorphe Fällung; das Golddoppelsalz ist sehr leicht löslich und scheidet sich erst beim starken Eindampfen in sternförmig gruppirten Nädelchen aus.

Es ist bemerkenswerth, dass aus dem Methylendi-*o*-nitranilin selbst durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure kein *o*-Nitranilin regenerirt wird. Diese Reaction soll noch einer näheren Prüfung unterworfen werden. Ausserdem scheint es nicht uninteressant, das Verhalten der drei Isomeren gegen reducirende Agentien zu studiren.

Zwischen Pikramid und Formaldehyd wurde selbst bei höherer Temperatur keine Condensation ermöglicht. —

Da unter den angegebenen Bedingungen zwei Moleküle der Nitroaniline mit einem Molekül Formaldehyd in Wechselwirkung getreten waren, lag es nahe, festzustellen, wie sich unter denselben Ver-

hältnissen das Anilin umsetzen würde. Die Einwirkung des Formaldehyds auf Anilin ist schon von verschiedenen Forschern[1]) studirt worden. Je nach den Mengenverhältnissen und der Concentration wurden drei verschiedene Körper erhalten, Methylendiphenyldiamin $CH_2(NHC_6H_5)_2$ vom Schmp. 48—49°, welches wahrscheinlich mit der von Lermontoff[2]) aus Anilin und Methylenjodid dargestellten nicht ganz reinen und daher öligen Verbindung identisch ist, ferner das sogenannte Anhydroformaldehydanilin $C_6H_5NCH_2$ (Schmp. 140°), dessen Moleculargrösse kürzlich von W. von Miller und J. Plöchl[3]) als der dreifachen Formel entsprechend festgestellt worden ist, und eine andere unlösliche Verbindung von der empirischen Formel C_7H_7N und unbekannter Moleculargrösse.

Es wurde gefunden, dass der durch Zusatz überschüssiger Formaldehydlösung zu einer heissen alkoholischen Lösung von Anilin nach kurzer Zeit entstehende Krystallbrei aus Anhydroformaldehydanilin bestand. Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol erhält man es in atlasglänzenden prismatischen Stäbchen vom Schmp. 141°.

Eine Analyse ergab 13.43 pCt. Stickstoff gegen 13.33 pCt. der Theorie. Eine nach Raoult in Benzol ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigte die Angabe v. Miller's und Plöchl's.

Ber. für $(C_7H_7N)_3$	Gefunden
315	298 pCt.

In Gemeinschaft mit Herrn W. Loeb bin ich mit dem Studium der Einwirkung des Formaldehyds auf Diphenylamin beschäftigt.

I. Chemisches Universitätslaboratorium von Berlin.

---

[1]) Tollens, diese Berichte XVII, 653. Tollens und Wellington diese Berichte XVIII, 3309. Pratesi, Gazz. chim. 351—56 u. diese Berichte XVIII, 71 R.

[2]) Diese Berichte VII, 1255.

[3]) Diese Berichte XXV, 2028.

417. G. Pulvermacher und W. Loeb: Zur Kenntniss des Carbazols.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Entdecker des Carbazols, Graebe und Glaser, hatten durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Carbazolkalium im Einschlussrohr bei 170—190° Methyl- und Aethylcarbazol erhalten. Unsere Versuche, durch Methylenjodid unter den von den genannten Forschern innegehaltenen Bedingungen das Methylenderivat des Carbazols zu erhalten, führten zu keinem Ergebniss. Auch beim Erhitzen von Trithioformaldehyd mit Carbazol im Oelbade auf 250° konnten wir, obgleich sich Schwefelwasserstoffgas in Strömen entwickelt hatte, nur Spuren eines neuen Körpers auffinden. Zu dem gewünschten Resultat kamen wir durch die acht- bis zehnstündige Einwirkung einer vierzigprocentigen Formaldehydlösung sowie von Trioxymethylen auf Carbazol im Einschlussrohr bei 100°. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung von unangegriffenem Carbazol mit Essigäther gewaschen. Die auf dem Filter zurückbleibende weisse, amorphe Masse ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig vollkommen unlöslich. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich heisses Anilin; beim Erkalten scheidet sich das

$$\text{Methylencarbazol, } CH_2{<}\begin{matrix}N(C_{12}H_8)\\N(C_{12}H_8)\end{matrix}$$

in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 280° noch nicht schmelzen.

	Ber. für $C_{25}H_{18}N_2$		Gefunden			
C	86.70		87.09	86.55	—	— pCt.
H	5.20		5.78	5.33	—	— »
N	8.09		—	—	8.66	7.97 »

Dass der Formaldehyd in die Imidogruppen des Carbazols eingegriffen hatte, wurde durch das Verhalten des Körpers gegen salpetrige Säure bestätigt; es gelang nicht, ein Nitrosoproduct zu erhalten.

Das Methylencarbazol ist ein sehr beständiger, schwach basischer Körper. Beim Kochen mit alkoholischer Pikrinsäure geht es in Lösung; aus dieser krystallisirt nach dem Eindampfen und Erkalten das Pikrat aus.

Mit den Mineralsäuren reagirt die Verbindung in der Kälte garnicht, ebensowenig wird sie beim Kochen mit verdünnten Säuren in bemerkenswerther Weise angegriffen. Selbst durch andauerndes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen

(100—190°) trat keine Spaltung in Formaldehyd und Carbazol ein. Vielmehr enthielten die Röhren eine blaue Verbindung, welche sich beim Erhitzen unter Sublimation von Carbazol zersetzte. Dieselbe ist bislang nicht weiter untersucht worden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methylencarbazol mit tief blauer Farbe.

Kocht man die Verbindung mit concentrirter Salpetersäure, so tritt bald unter Entwicklung brauner Dämpfe eine Reaction ein. Aus der noch heissen Lösung scheidet sich ein in Wasser unlösliches Nitroproduct aus. Wie die Analysen ergaben, war durch Eintritt von vier Nitrogruppen ein

Tetranitromethylencarbazol, $CH_2:N_2C_{24}H_{12}(NO_2)_4$,

entstanden. Dasselbe wurde in heissem Eisessig gelöst und aus der Lösung mit Wasser in kleinen gelben Blättchen gefällt.

Ber. für $C_{25}H_{14}N_6O_8$		Gefunden		
C	57.04	57.00	56.93	— pCt.
H	2.67	3.38	3.34	— »
N	15.95	—	—	15.67 »

Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften; sie bildet tiefrothe in Alkohol lösliche Kalium- und Natriumverbindungen, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen rothen Nädelchen erhalten wurden. Mit der Einwirkung des Jodmethyls auf die Kaliumverbindung sind wir beschäftigt.

Bei der Reduction mit Zink und Eisessig färbt sich die ursprünglich gelbe Flüssigkeit tief braunroth; nachdem aus der verdünnten Lösung das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt war, wurde die entstandene Base durch Ammoniak in blaugrauen Blättchen abgeschieden. Die Lösung derselben fluorescirt stark. Nach Analysen eines Pikrates, welches aus der essigsauren Lösung durch Pikrinsäure in orangegelben Flocken gefällt wird, scheinen alle vier Nitrogruppen reducirt zu sein.

Neben der Weiterführung der angegebenen Versuche gedenken wir die Einwirkung anderer Aldehyde sowie die von Phosgen, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Chlorschwefel und Tetrachlorkohlenstoff auf das Carbazol zu studiren.

I. Chemisches Universitätslaboratorium von Berlin.

418. A. Ladenburg: Ueber die Piperidincarbonsäuren.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 9. August).

II. Ueber die Nipecotinsäure von Ladenburg und Wendler.

Anschliessend an die Darstellung der Pipecolinsäure, welche der eine von uns kürzlich beschrieb [1]), haben wir in ganz analoger Weise auch die Nipecotinsäure oder Hexahydronicotinsäure erhalten. Die zu den Versuchen nöthige Nicotinsäure wurde theils aus β-Picolin, theils aus Nicotin gewonnen. Die Reduction wurde in der Weise ausgeführt, dass 10 g der Säure in 500 ccm heissen absoluten Alkohols gelöst und auf 46 g in Scheiben geschnittenes Natrium gegossen wurden, die sich in einem auf dem angeheitzten Wasserbad stehenden, mit Tropftrichter und schräg aufwärts gerichteten Kühler versehenen Kolben befanden. Durch Nachgiessen von kochendem absolutem Alkohol wird die Reaction stets in lebhaftem Gang gehalten und schliesslich zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird mit conc. Salzsäure neutralisirt, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt und dieses noch wiederholt mit Alkohol gewaschen, das Filtrat eingedampft und dem Rückstand die salzsaure Nipecotinsäure durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol entzogen. Um eine Bräunung des Reactionsproducts zu vermeiden ist es nöthig, ganz reines Ausgangsmaterial anzuwenden, nach beendeter Reduction rasch abzukühlen und das Eindunsten des Filtrats vom Kochsalz im Vacuum bei 50° vorzunehmen. Man erhält dann das Chlorhydrat der Nipecotinsäure als schwach gelb gefärbte Masse, die in wässriger Lösung durch Kochen mit wenig reiner Thierkohle und Eindampfen als farblose spröde Krystallmasse in einer Ausbeute von ca. 80 pCt. erhalten wird. Zusatz von conc. Salzsäure beschleunigt und vermehrt die Ausscheidung.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden			Ber. für $C_5H_{10}(CO_2H)N.HCl$
C	43.63	43.59	—	43.50 pCt.
H	7.66	7.55	—	7.25 »
HCl	—	—	22.11	22.05 »

Das Chlorhydrat schmilzt bei 239—240°, ist in Wasser auch in der Kälte leicht löslich, in conc. Salzsäure weniger, in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwerer löslich. Einmal gelöst, scheidet es sich erst aus sehr concentrirter Lösung wieder ab. In Chloroform ist es selbst in der Wärme wenig löslich, in Aether, Benzol, Aceton und Amylalkohol nicht löslich.

[1]) Diese Berichte XXIV, 640.

Die Nipecotinsäure selbst, $C_6H_{11}NO_2$, wurde aus dem Chlorhydrat durch Digeriren desselben mit überschüssigem, feuchtem Silberoxyd gewonnen. Das Filtrat vom Chlorsilber wird zum Kochen erhitzt, durch Schwefelwasserstoff geringe Mengen in Lösung gegangenen Silbers gefällt, abfiltrirt und die letzten Spuren von Schwefelsilber durch Kochen mit Thierkohle entfernt. Die erhaltene Lösung wird zunächst auf dem Wasserbad, dann im Vacuum verdunstet. Die Säure krystallisirt dann in durchscheinend weissen, äusserst harten Massen aus. Löst man dieselben in wenig Wasser und überschichtet die Lösung mit absolutem Alkohol, so krystallisiren Krusten von durchsichtigen, stark lichtbrechenden sehr harten Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Die Nipecotinsäure schmilzt bei 249—250°, ist in Wasser ausserordentlich leicht, in absolutem Alkohol unlöslich, in absolutem Methylalkohol schwer, in Aether nicht löslich. Ihre wässrige Lösung hat in der Wärme einen schwachen Geruch. Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz gab mit der Formel $C_6H_{11}NO_2$ übereinstimmende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	55.60	55.81 pCt.
H	8.70	8.53 »
N	11.24	10.85 »

Die Nipecotinsäure zeigt nur in concentrirten Lösungen deutlich saure Reaction und giebt mit Ausnahme eines amorphen zerfliesslichen Natriumsalzes keine Metallsalze, auch Ammoniak vermag die Säure beim Abdampfen nicht festzuhalten. Dagegen bildet sie eine Reihe gut krystallisirter Doppelsalze, in denen sie als Base fungirt.

Das Platinsalz wird durch Eindampfen eines mit überschüssigen Platinchlorid versetzten, salzsauren Lösung des Chlorhydrats erhalten. Nach dem Waschen mit Aetheralkohol wird es durch Umkrystallisiren aus Wasser in flachen an den Enden zugespitzten Prismen von orangerother Farbe und dem Schmelzpunkt 212—213° (corr.) erhalten. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger, in absolutem Alkohol nicht löslich. Bei 100° getrocknet, gab es bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Ber. für $(C_6H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$
C	21.62	—	21.59 pCt.
H	3.82	—	3.60 »
Pt	29.14	28.90	29.08 »

Das Goldsalz wird durch Einengen einer mit überschüssigem Goldchlorid versetzten, stark sauren Lösung des Chlorhydrats beim Erkalten in goldgelben, beiderseits zugespitzten Nädelchen erhalten.

Ist die Lösung nicht stark sauer, so scheidet sich das Salz ölig aus. Es krystallisirt wie alle hier beschriebenen Körper, wasserfrei, schmilzt bei 197° (corr.) anscheinend ohne Zersetzung und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{11}NO_2HClAuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	15.56	15.38 pCt.
H	2.88	2.56 »
Au	42.08	41.88 »

Erhitzt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrats mit überschüssigem Goldchlorid oder eine neutrale Lösung des Goldsalzes zum Kochen, so tritt zwar reichliche Goldabscheidung ein, Kohlensäureentwicklung ist aber nicht wahrzunehmen, da Kalkwasser nicht getrübt wird. Ein unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln vorgelegter Kaliapparat zeigte nach sehr lange fortgesetztem Kochen eine Gewichtszunahme von 0.006 g, während 0.034 g Kohlensäure hätten entbunden werden müssen, wenn die Carboxylgruppe vollständig ausgetreten wäre.

Das Quecksilberdoppelsalz der Nipecotinsäure krystallisirt erst aus concentrirter Lösung in rauhflächigen, würfelähnlichen Krystallen aus. Es ist weniger löslich wie Gold- und Platinsalz, enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 229—231°, doch beginnt es schon bei 100° sich zu zersetzen. Es wurde daher zur Analyse im Vacuumexsiccator getrocknet:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_{11}NO_2HCl, 5\,HgCl_2$
C	—	4.28	4.28	4.74 pCt.
H	—	1.51	1.34	0.79 »
Hg	65.64	—	—	65.83 »

Die Versuchsfehler bei der Wasserstoffbestimmung erklären sich wohl durch ungenügendes Trocknen der Substanz.

Das Jodwismuthdoppelsalz ist auch leicht löslich, beim freiwilligen Verdunsten erhält man es in rubinrothen, durchsichtigen Krystallkörnern. Es wurde nicht näher untersucht, ebenso wie das leicht lösliche, in beiderseits zugespitzten Prismen krystallisirende Zinndoppelsalz.

Die secundäre Natur der Nipecotinsäure $C_5H_9(CO_2H)NH$ wurde durch die Darstellung einer Nitrosoverbindung erwiesen. Zu ihrer Bildung bedarf es einer nachhaltigen Einwirkung von salpetriger Säure. Daher wurde in die angesäuerte Lösung des Chlorhydrats bei gewöhnlicher Temperatur Natriumnitrit eingetragen, bis die Lösung von salpetriger Säure dunkelgrün gefärbt war, und dann bis zur freiwilligen Entfärbung stehen gelassen. Im Ganzen wurde etwa die 10 fache Menge des Chlorhydrats an Natriumnitrit verbraucht, dann die salpetrige Säure verjagt und die Nitrosoverbindung mehrfach

mit reichlichen Mengen Aethers ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des letzteren bleibt ein bald fest werdendes Oel zurück. Die schwach gelb gefärbte Substanz wird durch Waschen mit wenig absolutem Alkohol rein weiss. Aus Wasser, worin sie leicht übersättigte Lösungen bildet, krystallisirt die Nitrosonipecotinsäure in kurzen, dicken, wasserhellen Prismen, die krystallwasserfrei sind, obgleich sie beim Aufbewahren ein verwittertes Aussehen annehmen. Sie schmelzen bei 111—112°. Die Analyse bestätigte die Formel $C_5H_9(CO_2H)NNO$.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}N_2O_3$
C	45.78	45.50 pCt.
H	6.65	6.33 »
N	18.05	17.72 »

Zur Gewinnung von Estern wurden zahlreiche fruchtlose Versuche gemacht, so dass sich die bei der Nicotinsäure gemachten Erfahrungen wiederholten (Hantzsch, Ber. XIX, 31) bis die Umsetzung des Natriumsalzes mit Jodmethyl zum Ziele führte.

Genau abgewogene Mengen des Chlorhydrats und Natriumcarbonat — 1 Molekül auf 1 Molekül — wurden in wässriger Lösung eingedampft, bei 130° getrocknet, die braune äusserst hygroskopische Masse im heissen Mörser gepulvert und mit 1 Molekül Jodmethyl im Einschmelzrohr 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, nach Wasserzusatz der Alkohol verdampft und mit überschüssigem frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt. Das Filtrat der Silbersalze wird durch Sublimat in ein schwerlösliches Quecksilberdoppelsalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Filtriren und Eindampfen erhält man ein in zugespitzten Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 215—217°, besitzt die Zusammensetzung des Nipecotinsäuremethylesterchlorhydrats $C_5H_9CO_2CH_3NH \cdot HCl$, wie folgende Analyse zeigt:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{14}NO_2Cl$
C	46.62	46.80 pCt.
H	8.18	7.80 »

Das entsprechende Platindoppelsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich, krystallisirt in rechtwinkligen Tafeln und schmilzt bei 207—208°. Die Platinbestimmung gab mit der Formel $(C_7H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$ nahe übereinstimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.02	27.91 pCt.

Wendet man bei der Darstellung des Esters einen Ueberschuss von Jodmethyl (mehr als 2 Moleküle) an und erhitzt auf ca. 120°, so erhält man bei der Verarbeitung wie oben ein syrupöses Chlorhydrat, aus welchem ein höher schmelzendes Platindoppelsalz ge-

wonnen wurde. Es krystallisirt in Täfelchen mit abgestumpften Ecken, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich und zeigt nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 233° bis 235°. Wie die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz darthut, enthält sie eine Methylgruppe mehr als das oben beschriebene Platinsalz des Esters, und ist also wohl als das Platinsalz des γ-Methylnipecotinsäuremethylesters

$$(C_5H_9(CO_2CH_3)NCH_3HCl)_2PtCl_4$$

aufzufassen.

	Gefunden			Berechnet für $(C_8H_{16}NO_2Cl)_2PtCl_4$
C	26.90	26.91	—	26.56 pCt.
H	4.91	4.68	—	4.43 »
Pt	—	—	26.95	26.83 »

Dieses Platinsalz ist vielleicht identisch mit dem von Jahns dargestellten Platinsalz des Dihydroarekolins.[1])

III. Ueber die Isonipecotinsäure

von A. Ladenburg und G. Karau.

Die Isonicotinsäure wurde durch Oxydation von γ-Aethylpyridin dargestellt. Dabei wurde genau die Methode befolgt, welche der eine von uns (L.) früher angegeben hat[2]). Doch ist es zu dem hier vorliegenden Zweck nicht nöthig, das γ-Aethylpyridin vollständig von dem gleichzeitig entstehenden α-Aethylpyridin zu trennen. Die Oxydation des γ-Aethylpyridins geschah durch 5 procentiges Kaliumpermanganat in der Kälte. Zur Reinigung der Isonicotinsäure wurde dieselbe in das Kupfersalz verwandelt, dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt..

Die Reduction wurde zunächst durch Natrium und Aethylalkohol vorgenommen und als sich hier die Ausbeute als zu gering erwies, statt des Aethylalkohols Amylalkohol benutzt, indem die heisse Lösung der Säure auf das fein zerschnittene und erwärmte Natrium gegossen wurde. Nach beendeter Reaction wurde das Product mit concentrirter Salzsäure neutralisirt, vom Chlornatrium abgesaugt und der Amylalkohol im Vacuum abdestillirt. Die Trennung der entstandenen Säure von Isonicotinsäure und Kochsalz geschah mit Hülfe der Nitrosoverbindung, indem der nach dem Abdestilliren des Amylalkohols bleibende Rückstand in concentrirter wässriger Lösung mit Natriumnitrit versetzt, längere Zeit auf dem Wasserbad digerirt und nach und nach etwas Salzsäure hinzugefügt wurde. Die gebildete Nitrosoverbindung, welche

[1]) vergl. Archiv d Pharm. **229**, 676 (und diese Berichte XXV, 198).
[2]) vergl. Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. **247**, 14.

sich erst ölig abscheidet, löst sich in Wasser wieder auf und wird durch Schütteln mit Chloroform entzogen. Das Nitrosamin wurde dann wieder durch gasförmige Salzsäure in Chlorhydrat und letzteres durch frisch gefälltes Silberoxyd in die freie Isonipecotinsäure umgewandelt.

Die Isonipecotinsäure $C_6H_{11}NO_2$ ist in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich. Sie krystallisirt in breiten, baumartig verästelten Nadeln, die zunächst wasserhell sind, aber bald undurchsichtig werden. In concentrirter wässriger Lösung reagirt sie schwach sauer, schwärzt sich beim Erhitzen gegen 300° und ist bei 320° noch nicht geschmolzen.

Die Analysen bestätigten die Formel $C_5H_9(CO_2H)NH$.

	Gefunden		Berechnet
C	55.50	55.68	55.81 pCt.
H	8.61	8.85	8.53 »

Die Nitrosoverbindung der Säure, $C_5H_9CO_2HN.NO$, krystallisirt in glänzenden weissen Nädelchen, die sich am Licht leicht gelb färben. Sie ist in Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol leicht löslich, schwerer in Aether. Sie fühlt sich fettig an, wird beim Zerdrücken mit dem Glasstab weich, sintert beim Erhitzen bei 98° zusammen, schmilzt bei 101° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 110°.

Ihre Zusammensetzung ward durch eine Stickstoffbestimmung controlirt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}N_2O_3$
N	18.00	17.72 pCt.

Das Chlorhydrat krystallisirt in schönen bis 2 cm langen wasserhellen Prismen, die in Wasser und Alkohol namentlich in der Wärme sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich sind. Das Salz schmilzt bei 228° unter Zersetzung. Die Formel ist $C_5H_6CO_2HNHHCl$, wie durch folgende Analyse bestätigt wird:

	Gefunden	Berechnet
C	43.67	43.50 pCt.
H	7.59	7.25 »

Die krystallographische Bestimmung des Salzes wurde von Hrn. Dr. Milch ausgeführt, wofür wir demselben bestens danken.

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss: $a:b:c = 0.9217:1:0.9787$.

Beobachtete Formen:

$b = (010)\ \infty\breve{P}\infty$, $c = (001)\ 0P$, $m = (110)\ \infty P$, $v = (011)\ \breve{P}\infty$

$x = (012)\ ½\breve{P}\infty$.

Winkeltabelle:

	berechnet		gemessen
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$ —	—		*)85°20′
$v : v = (011) : (0\bar{1}1)$	—		*)88°46′
$m : v = (110) : (011)$	61°38′	appr.	61°55′
$m : x = (110) : (012)$	72°45½′		72°40′
$x : c = (012) : (001)$	26°4′		25°56′

Die farblosen Krystalle sind säulenförmig nach der Vertikalen, seltener tafelförmig nach b (010) ausgebildet. Die Brachydomen sind gewöhnlich klein, x (012) nicht häufig ausgebildet, dagegen ist b (010) stets durch oscillatorische Combination mit den Domen gestreift und oft sogar gerundet.

Die Ebene der optischen Axen ist das Macropinakoïd (100) $\infty\bar{P}\infty$, aus b (010) tritt die Axe der kleinsten Elasticität aus.

Die Brom- und Jodhydrate bilden kleine weisse Nädelchen, die sehr leicht in Wasser und verdünntem Alkohol löslich sind.

Das Platindoppelsalz $(C_5H_{10}NCO_2HHCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in kleinen gelben Prismen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, sich beim Erhitzen bei 230° schwärzen und bei 239° schmelzen. Die Analysen bestätigen die Formel:

	Gefunden	Berechnet
C	21.68	21.56 pCt.
H	3.75	3.59 »
Pt	29.09	29.17 »

Das Golddoppelsalz ist nicht frei von reducirtem Gold zu erhalten. Am besten stellt man es in stark salzsaurer Lösung dar, wo es in hübschen rhombischen Tafeln gewonnen wird, die bei 195—197° schmelzen. Beim Kochen der wässrigen Lösung des Salzes entweicht Kohlensäure und es hinterbleibt ein Chlorhydrat, dessen Base leicht flüchtig ist und ein bei 222° schmelzendes Goldsalz liefert, also vielleicht Piperidin ist.

Metallsalze der Isonipecotinsäure darzustellen, ist nicht vollständig gelungen. Die Alkalisalze sind sehr zerfliesslich und konnten nicht im krystallisirten Zustand gewonnen werden, die Erdalkalisalze wurden schon durch Kohlensäure wieder zersetzt.

Jetzt, nachdem die 3 durch die Theorie vorgesehenen Piperidincarbonsäuren synthetisch dargestellt sind, zeigt ein Vergleich ihrer Eigenschaften mit 2 inzwischen aus natürlich vorkommendem Material durch Abbau erhaltenen als Piperidincarbonsäuren angesprochenen Verbindungen, (nämlich der von Liebermann erhaltenen Hygrinsäure (diese Berichte XXIV, 407) und der von Zucco aus Chrysanthemin dargestellten Säure (Ricerche del Istit. Chimico Di Roma, S. 18), dass diese mit keiner der synthetischen Säuren identisch sind. Dies geht deutlich aus folgender Tabelle hervor:

	Pipecolinsäure	Nipecotinsäure	Isonipecotinsäure	Hygrinsäure	Säure aus Chrysanthemin
Säure . . .	Kryst. Schmp. 258°	Kryst. Schmp. 249–250°	Kryst. Schmp. über 320°	Kryst. Schmp. 164° (?)	?
Chlorhydrat	Kryst. Schmp. 264°	Kryst. Schmp. 239–240°	Rhombische Prismen. Schmp. 228°	Kryst. Schmp. 188°	Hygroskopische Krystalle Schmp. 184°
Platindoppelsalz . . .	Monokl. grosse Kryst. Schmp. 184°	Kryst. Schmp. 212–213°	Kryst. Schmp. 239°	Leicht löslich	?
Goldsalz . .	Kryst. Zersetzt sich beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von Gold.	Kryst. Schmp. 197°. Zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von Gold.	Kryst. Zersetzt sich schon in der Kälte unter Goldabscheidung, beim Erwärmen auch Kohlensäureentwicklung.	Kryst. Zersetzt sich beim Erwärmen unter Goldausscheidung und Kohlensäureentwicklung.	Kryst. Schmp. 150—151°. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen.

Einstweilen lässt sich eine Erklärung für die Isomerie noch nicht geben, namentlich da sowohl Liebermann wie Zucco mittheilen, dass durch Zerlegung ihrer Säuren resp. deren Derivate Pyridin resp. Piperidin erhalten werden kann. Man könnte allerdings an eine Stereoisomerie denken, doch sind dieser Hypothese die bisher gefundenen Thatsachen nicht gerade günstig.

Es soll jedoch hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass schon bei Monosubstitutionsproducten des Piperidins Raumisomerie möglich ist, über die man sich eine ganz ähnliche Vorstellung machen kann, wie sie van t'Hoff für die Isomeren der Hydromellithsäuren etc. eingeführt hat[1]). Das Radical, welches die dritte, nicht dem Ring angehörende Valenz des Stickstoffs bindet, kann zu der, das Piperidin monosubstituirenden Gruppe in cis- oder in trans-Stellung sich befinden[2]), worauf bisher soviel mir bekannt, nicht hingewiesen wurde und woraus sich wohl einige bisher unverstandene Differenzen in der Piperidinreihe werden erklären lassen. Ich glaube sogar ein solches Isomeres des Coniins schon in Händen gehabt zu haben und hoffe dasselbe demnächst eingehend beschreiben zu können.

Ladenburg.

---

[1]) Vergl. La Chimie dans l'espace 1875. S. 41.

[2]) Vergl. die von Baeyer eingeführte Nomenclatur. Ann. Chem. Pharm. 258, 000.

319. Georg Karau: Ueber ein Tetravinylpyridin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bei der in der vorstehenden Abhandlung von Ladenburg und mir erwähnten Darstellung des γ-Aethyl-Pyridins wurde eine früher nicht beobachtete Fraction zwischen 275—290° erhalten, deren Untersuchung ich hier beschreibe. Beim wiederholten Fractioniren dieses Antheils wurde zwischen 279—284° 32 g Base gewonnen. Die Reindarstellung dieser Base, welche nach dem vorliegenden Analysenmaterial die Zusammensetzung $C_{13}H_{13}N$ besitzt, gelingt mit Hülfe des Platinsalzes, aus dem die Base regenerirt wurde.

Diese ist ein hellgelbes Oel, welches in Wasser wenig löslich ist und bei 276—278° unzersetzt siedet. Das spec. Gewicht wurde zu 1.0515 bei 0° bestimmt.

Die gewonnenen Analysenresultate ergeben die Formel $C_{13}H_{13}N$.

	Gefunden			Ber. für $C_{13}H_{13}N$
1)	84.85	2) 85.07	3) 85.08	85.24 pCt.
	7.56	7.41	7.35	7.10 »

Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}N$
N 8.15	7.56 pCt.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in feinen orangegelben, seideglänzenden Nädelchen, die in Wasser schwer löslich sind und bei 175° schmelzen.

Die Analysen bestätigten die Formel $(C_{13}H_{13}N \,.\, HCl)_2PtCl_4$.

Ber. für $(C_{13}H_{13}N \,.\, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C 40.21	40.09 pCt.
H 3.61	3.9 »
Pt 25.14	25.35 »

Das Goldsalz fällt als Oel, welches bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus salzsaurer Lösung sich in schönen hellgelben Nadeln, die bei 148° schmelzen, abscheidet.

Die Analysenresultate stimmten auf die Formel $C_{13}H_{13}N \,.\, HCl\, AuCl_3$.

Ber. für $C_{13}H_{13}N \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$	Gefunden
H 2.67	3.03 pCt.
C 29.89	29.97 »
Au 37.66	37.65 »

Das Quecksilbersalz bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus salzsaurer Lösung bis 3 cm lange, weisse, glänzende Nadeln, die bei 146° schmelzen.

Die Analysen bestätigten die Formel $C_{13}H_{13}N \,.\, HCl \,.\, HgCl_2$.

Ber. auf $C_{13}H_{13}N . HCl . HgCl_2$		Gefunden
H	2.86	3.22 pCt.
C	31.80	32.04 »
Hg	40.77	40.91 »

Zahlreiche Versuche durch andere Reactionen wie Oxydation, Reduction, Bromaddition etc. einen besseren Einblick in die Constitution der Base zu gewinnen blieben erfolglos.

Da nun die Base vom Pyridin durch Einwirkung von Jodäthyl bei 300° derivirt, so kann unter der Annahme intermediär gebildeten Aethylens ein Tetravinylpyridin $C_5H(C_2H_3)_4N$ vorliegen [1]).

320. Richard Wolffenstein: Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. August.)

In neuerer Zeit hat man die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Alkaloïde zur Constitutionserforschung der letzteren wiederholt in Anwendung gebracht. Die dabei erhaltenen Verbindungen waren aber indifferenter chemischer Natur und liessen sich ausserdem auf schon bekannte Substanzen in keine Beziehung bringen. Da nun das Piperidin und das Pyridin als Stammsubstanzen der Alkaloïdreihe gelten, untersuchte ich die Reaction des Wasserstoffsuperoxyds auf diese Basen, um dadurch zu charakteristischen Atomgruppirungen zu gelangen.

Versetzt man Piperidin mit der doppelten Menge Wasserstoffsuperoxyd in dreiprocentiger Lösung, so nimmt dieses Gemenge erst neutrale dann stark saure Reaction an und verliert den Piperidingeruch vollkommen. Beim Eindampfen der Lösung bleibt ein gelblich gefärbter, nach Fettsäuren riechender Syrup zurück.

Zur Isolirung der Reactionsproducte wurde derselbe mit Chloroform behandelt, wodurch etwa ein Drittel der Reactionsmasse in das Extractionsmittel ging. Da aus diesem sauren Syrup krystallisirte Salze auf keine Weise gewonnen werden konnten, so wurde derselbe mit Barythydratlösung gekocht, wodurch eine Spaltung eintrat, einerseits in Piperidin und Ammoniak, die mit den Wasserdämpfen übergerissen

[1]) Diese Berichte XX, 1643.

wurden und andererseits in eine Säure, die sich mit dem überschüssigen Barythydrat zum Barytsalz verband und in dem Destillationskolben zurückblieb. Der Kolbeninhalt wurde dann durch Kohlensäure von dem überschüssigen Barythydrat befreit und das so erhaltene Baryumsalz durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Analyse ergab für das Baryumsalz die Formel $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$ und die durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure daraus erhaltene freie Säure charakterisirte sich durch die Analyse und durch ihre sämmtlichen Eigenschaften als Glutarsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8O_4$
C	45.5	45.4 pCt.
H	5.9	6.0 »

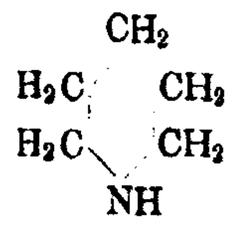
Versuchte man andererseits den oben erwähnten Chloroformauszug durch fractionirte Destillation zu reinigen, so trat zwar eine theilweise Zersetzung ein; in der Hauptsache aber destillirte bei ca. 270° eine Verbindung über, die sogleich fest wurde und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden Täfelchen krystallisirte und bei 154.5° schmolz.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

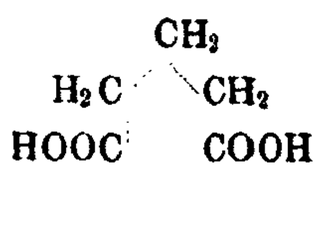
	Gefunden	Ber. für $C_5H_7NO_2$
N	12.6	12.4 pCt.
C	53.1	53.1 »
H	6.06	6.1 »

Durch ihr gesammtes chemisches und physikalisches Verhalten zeigte sich die Verbindung als Glutarimid.

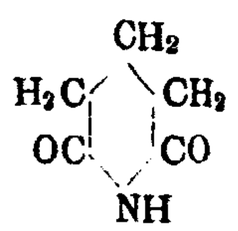
Die Bildung dieser Glutarsäureverbindungen durch Oxydation des Piperidins wird leicht aus den folgenden Formelbildern verständlich:



Piperidin.



Glutarsäure.



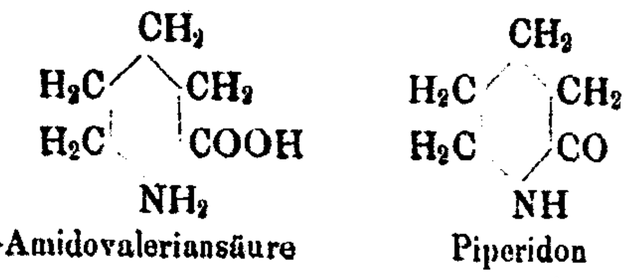
Glutarimid.

Diese Reactionen erinnern lebhaft an die von Schotten[1]) und Gabriel[2]) durch Oxydation des Benzoylpiperidins mit Kaliumpermanganat erhaltene δ-Amidovaleriansäure, die beim Erhitzen ihrerseits Piperidon liefert:

---

[1]) Schotten, Diese Berichte 1888, 2235.

[2]) Gabriel, Diese Berichte 1890, 1767 und diese Berichte 1889, 3335.



δ-Amidovaleriansäure Piperidon

Denn sowohl das Glutarimid als auch das Piperidon sind als wahre Pyridinderivate anzusehen, die sich durch Schliessen der offenen Kette von ihren Stammsäuren ableiten.

Da die physiologische Wirkung des Glutarimids von diesem Gesichtspunkte aus beobachtet von Interesse war, untersuchte dieselbe Herr Privatdocent Dr. Heinz vom Breslauer Pharmakologischen Universitäts-Institut, wofür ich demselben zu grossem Danke verbunden bin. Beim Experiment an Fröschen tritt centrale Betäubung mit ausgesprochenem Filehne'schen Bukkelreflex ein, späterhin auch Lähmung der motorischen Nervenendungen.

Das Glutarimid bildet sich, wie ich oben bemerkte, aus dem syrupösen Chloroformauszug unter theilweiser Zersetzung desselben. Es destillirt nämlich unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak in geringer Menge auch ein Oel über, das niedriger siedet, wie das Glutarimid bei ca. 250°, und bei der Analyse auf das Schotten'sche Piperidon stimmende Zahlen ergiebt, ohne jedoch mit demselben identisch sein zu können, da es eine starke Base vorstellt, die sich mit Salzsäure zu einem gut krystallisirten Salz vereinigt, ausserdem auch die Pyrrolreaction zeigt, mit Salzsäure angefeuchtetes Fichtenholz durch ihre Dämpfe intensiv zu röthen. Durch diese letztere Reaction unterscheidet sie sich aber auch von der ebenfalls isomeren Verbindung, dem Methylpyrrolidon, das Tafel[1]) aus der γ-Amidovaleriansäure erhielt. Bei der geringen Menge dieser im reinen Zustande erhaltenen secundären Base war eine eingehendere Untersuchung noch nicht möglich, doch scheint sie der Pyrrolreaction nach zu schliessen auch in diese Verbindungsreihe zu gehören und will ich sie daher vorläufig *i*-Methylpyrrolidon benennen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Ber. für C_5H_9NO
C	60.2	60.2	60.6	60.6 pCt.
H	9.04	8.9	8.8	9.09 »
N	13.8	13.9	—	14.4 »

Ob durch diese Reaction demnach eine Ueberführung des Piperidins in ein Pyrrolderivat stattgefunden hat, muss erst die weitere Untersuchung lehren.

[1]) Tafel, diese Berichte 1889, 1860.

Dass diese Ueberführung aber in der That möglich ist, geht aus einer älteren Arbeit von Haitinger[1]) hervor, der aus Glutaminsäure Pyrrol erhielt, und da die Glutarsäure in einfachster Beziehung zum Piperidin steht, so dürfte diese Frage damit gelöst sein.

Denn dass sich bei der energischen Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Piperidin in der That nur Glutarsäureverbindungen gebildet hatten, zeigte die weitere Verarbeitung des in Chloroform nicht löslichen Theils des Reactionsproducts. Macht man den sauren Syrup mit Baryt alkalisch und schüttelt ihn mit Aether zur Extrahirung unveränderten Piperidins aus, so wird nach der Entfernung des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure, durch Ausfällen mit Alkohol ein gut krystallisirtes Baryumsalz erhalten. Dieses kann zur weiteren Reinigung erst noch durch das Kupfersalz geführt oder direct durch Umsetzen mit Schwefelsäure in die freie Säure verwandelt werden, die sich wiederum als Glutarsäure erwies. Das alkoholische Filtrat von glutarsaurem Baryum enthielt noch eine äusserst hygroskopische schwache Säure, die durch ihre Neigung zum Verschmieren nicht isolirt werden konnte. Ihre Menge ist nicht bedeutend. Die Glutarsäure kann aus Ligroïn in blendend weissen Nadeln erhalten werden und möchte ich hier nur noch die äusserst leichte Esterificirbarkeit der Glutarsäure hervorheben, die schon durch augenblickliches Erwärmen einer alkoholischen Glutarsäurelösung mit einigen Tropfen *Salpetersäure* vor sich geht.

Die Bildung der Glutarsäure aus dem Piperidin documentirt sich durch die Aufsprengung des Piperidinringes, der Losreissung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak und der Ueberführung zweier CH_2-Gruppen in die COOH-Gruppen, als eine ziemlich energische Reaction und es wurde daher auch die Isolirung der wahrscheinlich intermediär entstandenen Reactionsproducte angestrebt.

Zu diesem Zwecke wurde Piperidin mit einer Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt, die nur genügte, ein Atom Sauerstoff in das Piperidinmolekül einzuführen. Nach 24stündiger Einwirkung war die sogar von Wärmeentwicklung begleitete Reaction zu Ende und das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Der Geruch nach Piperidin war fast verschwunden; die Reaction der Lösung indessen noch schwach basisch. Das so erhaltene Reactionsproduct zeigte nun die überraschende Eigenschaft stark reducirend zu wirken; doppelt überraschend, da weder das Piperidin diese Eigenschaft besitzt und durch das zugesetzte oxydirende Wasserstoffsuperoxyd aus dem Piperidin nur durch einen tiefergehenden Eingriff eine Verbindung mit solcher Eigenschaft entstanden sein konnte.

---

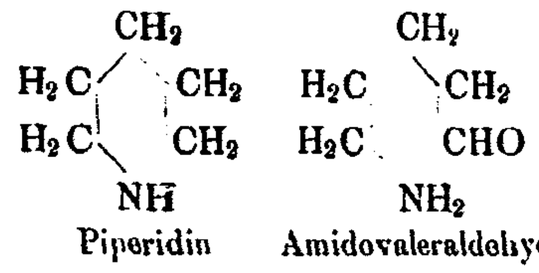
[1]) Haitinger, Monatsh. f. Chem. III, 228.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit überhitztem Wasserdampf konnte die reducirende basische Verbindung übergetrieben werden und wurde mit Salzsäure eingedampft. Von dem gleichfalls mit übergerissenen Piperidin wurde das salzsaure Salz der neuen Base durch Versetzen mit Platinchlorid in absolut alkoholischer Lösung getrennt, wodurch nur das Piperidin gefällt wird. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde das Platin durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, die Lösung eingedampft und aus Aceton umkrystallisirt, wodurch prachtvolle Krystalle erhalten wurden, die, wie Herr Prof. Hintze die Güte hatte zu bestimmen, im monoklinen System krystallisirten.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{12}NOCl$.
Cl	25.8	25.8 pCt.
N	10.4	10.1 »
C	43.5	43.6 »
H	8.5	8.7 »

Dieser Aldehyd reducirt nicht nur die Edelmetalle, sondern auch Kupferacetatlösung in der intensivsten Weise beim Erwärmen, bildet mit Phenylhydrazin eine in gelblichen Prismen krystallisirte Phenylhydrazinverbindung und färbt durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung nach Zusatz einiger Tropfen Kali wieder roth; kurz, er zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds und charakterisirt sich dadurch als das salzsaure Salz des Amidovaleraldehyds,



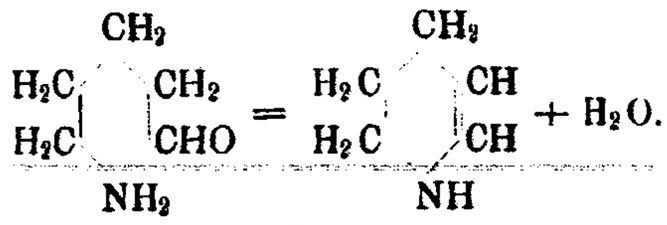
Piperidin Amidovaleraldehyd

welches insofern von Interesse ist, als bisher Amidosäurealdehyde der Fettreihe nicht bekannt sind. Die Ausbeute an salzsaurem Aldehyd betrug $^2/_5$ des angewandten Piperidins. Das krystallisirte bromwasserstoffsaure Salz schmilzt bei 130°, das jodwasserstoffsaure ist syrupförmig. Die Aldehydnatur der Base zeigt sich aber auch noch durch eine andere wichtige Reaction. Macht man aus dem salzsauren Salz den Amidovaleraldehyd durch Zusatz von Kaliumcarbonat frei, so lässt er sich unverändert durch Aether ausziehen und bleibt nach vorsichtigem Verdunsten desselben als eine ölige Masse zurück, die erstarrt in weissen Blättchen, vom Schmelzpunkt 39° krystallisirt, von starkem eigenthümlichen Geruch ist, sehr leicht flüchtig und in allen Lösungsmitteln, in Wasser wie in Ligroïn spielend leicht sich löst.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}NO$.
N	14.2	13.8 pCt.
C	59.4	59.4 »
H	10.6	10.8 »

Erhitzt man aber die Base für sich, oder besser mit etwas festem Kali, so condensirt sie sich unter Wasseraustritt wieder zu einem Pyridinderivat, dem Tetrahydropyridin:

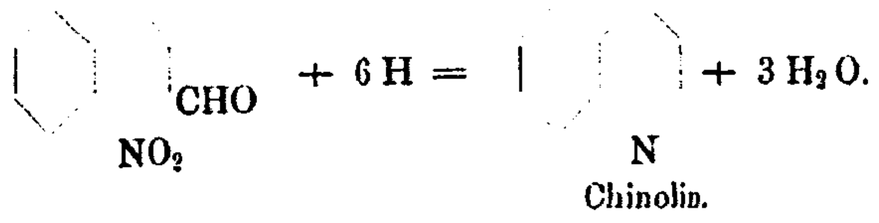


Tetrahydropyridin.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für C_5H_9N
N	16.7	16.8 pCt.
C	71.9	72.2 »
H	10.9	10.8 »

Diese Synthese des Tetrahydropyridins ist der v. Baeyer und Drewsen[1]) durch Reduction des *o*-Nitrozimmtaldehyds erhaltenen Chinolinsynthese ähnlich:



Chinolin.

Auch die Umwandlung des Cotarnins in das Hydrocotarnin beruht auf der analogen Reaction.

Dass dem Tetrahydropyridin oder *Piperideïn*, einer starken Base, die aus der Luft Kohlensäure anzieht, obige Formel zukommt, beweist die Bildung einer öligen Nitrosoverbindung. Auffallend verhält es sich aber beim Destilliren. Es besitzt keinen constanten Siedepunkt, sondern beginnt bei 109° zu destilliren unter langsamem Steigen des Thermometers bis 160°. Im Destillationskölbchen bleibt dann noch ein syrupöser Rückstand. Der Geruch aller Destillate ist durchaus gleich; zwischen dem Pyridin und dem Piperidingeruch stehend, erinnert er zugleich selbst in minimalen Mengen an Sperma. Die lange Siedescala der freien Base schien durch eine Zusammenlagerung mehrerer Moleküle der Base bedingt zu sein und es wurde daher eine

[1]) Baeyer und Drewsen, diese Berichte XVI, 2207.

Gefrierpunktserniedrigungsbestimmung nach Beckmann mit der von 109—117° und der von 117—145° siedenden Base gemacht.

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für Moleculargewicht C_5H_9N.
84	112	83

Aus diesen Zahlen zeigt sich deutlich die allmähliche Condensation des Piperideïns.

Aus der von 111—145° siedenden Fraction wurde das Goldsalz dargestellt, das bei 141° schmolz, in mikrokrystallinischen Krystallen krystallisirte, und in Wasser und Alkohol ziemlich löslich ist. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9N.HCl.AuCl_3$
Au	46.7	46.6 pCt.
C	14.2	14.3 »
H	2.4	2.3 »
N	3.7	3.3 »

Das aus absolutem Alkohol gefällte Platinsalz, das in kleinen dicken Prismen krystallisirt, ergab folgende Platinbestimmung:

	Gefunden	Ber. für $2(C_5H_9N.HCl)PtCl_4 + C_2H_6O$
Pt	31.3	31.3 pCt.

Das salzsaure Tetrahydropyridin schmilzt bei 230°, das bromwasserstoffsaure bei 178°, doch fängt die Zersetzung bei beiden Salzen schon etwas früher an, wie diese überhaupt schon beim Eindampfen auf dem Wasserbad den Sperma-Geruch zeigen. Mit Quecksilberchlorid giebt die freie Base eine voluminöse Fällung, das salzsaure Salz geht keine schwerlösliche Verbindung damit ein. Auffallend ist der Unterschied in den Schmelzpunkten des von Lellmann als monomolecular angesehenen salzsauren Piperideïns mit dem des salzsauren Tetrahydropyridins.

In den höchsten Fractionen nähern sich aber die Eigenschaften des Tetrahydropyridins dem Lellmann'schen Dipiperideïn.

Das Pikrin- und das Goldsalz fallen dann ölig aus, das salzsaure Salz wird amorph; auch die dem Dipiperideïn eigenthümlichen starken Reductionswirkungen gegen Silber- und Kupfersalze zeigen sich. Andererseits habe ich aber mit Platinchlorid in alkoholischer Lösung ein amorphes Platinsalz dargestellt, während Lellmann keine Platinverbindung erhielt.

Diese Reactionen des Piperidins $C_5H_{11}N$, die Umwandlung desselben in den Amidovaleraldehyd $C_5H_{11}NO$ und darauffolgend in das Tetrahydropyridin C_5H_9N, muss uns an die Reactionen er-

[1]) Lellmann und Schwaderer, diese Berichte XXII, 1318.

innern, die das Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ unter der Einwirkung von Wasserstoffsuperoyyd erleidet [1]). Auch hierbei tritt zuerst Umwandlung in das um ein Sauerstoffatom reichere Oxynicotin $C_{10}H_{14}N_2O$ ein, das reducirende Wirkungen gegen Fehling'sche Lösung ausübt, um dann schliesslich in das um ein Wassermolekül ärmere Dehydronicotin $C_{10}H_{12}N$ überzugehen. Dieses zeigt das vom Nicotin abweichende Verhalten in Wasser schwer löslich zu sein, gerade so wie das Dipiperideïn sich dadurch vom Piperidin unterscheidet und wie auch sogar das Tetrahydropyridin, sich in wenig Wasser ölig abscheidet.

Nach diesen Analogien ist für die Anwesenheit eines Piperidinringes im Nicotin ein neuer Beweis erbracht.

Haben wir bisher als directe Reactionsproducte des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd vorzugsweise die Glutarsäure und den Amidovaleraldehyd besprochen, so reiht sich in dritter Linie eine Verbindung an, die dabei nur in geringerer Ausbeute (ca. 5 pCt.) entsteht.

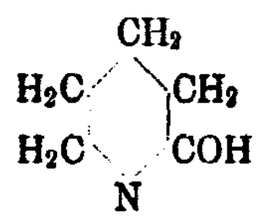
Behandelt man das Piperidin mit etwa der *gleichen* Gewichtsmenge Wasserstoffsuperoxyd und lässt das eingedampfte syrupöse Reactionsproduct im Luftpumpenexsiccator längere Zeit stehen, so krystallisiren feine Nädelchen aus, die durch Zusatz von wenig Wasser aus dem Syrup abgesaugt werden können und nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther, bei 129° ohne Zersetzung schmelzen.

Gegen Lackmus reagirt die Verbindung neutral, ist aber in Säuren leicht löslich, im entgegengesetzten Verhalten zu den Alkalien, mit denen sie auch beim Erhitzen weder Ammoniak noch Pyridingeruch zeigt. Eine Nitrosoverbindung war nicht zu erhalten, die Beckmann'sche Gefrierpunktserniedrigungbestimmung zeigte, dass die Verbindung monomolecular ist.

Die Analysenresultate waren folgende:

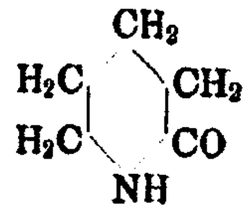
	Gefunden		Ber. für $C_5H_9 . NO$
N	14.6	14.4	14.1 pCt.
C	61.0	—	60.6 »
H	8.95	—	9.09 »

Da die Substanz auch die für die Phenolgruppe charakteristische Violetfärbung mit Eisenchlorid ergiebt, so muss man ihr folgende Formel beilegen:



[1]) Pinner und Wolffenstein, diese Berichte XXV, 1428.

Sie ist demnach mit dem schon erwähnten isomeren Schotten-schen Piperidon:



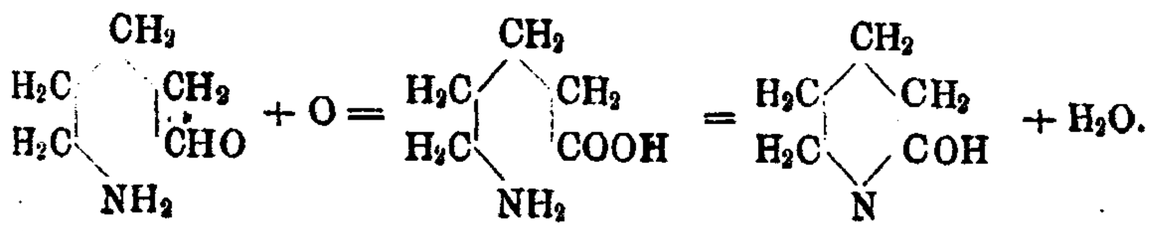
Piperidon,

nahe verwandt.

Aber auch noch auf eine andere Weise konnte ich zu diesem neuen Piperidon, dass ich α-Oxypiperidin nennen will, gelangen. Oxydirt man nämlich den salzsauren Amidovaleraldehyd mit Kupferacetatlösung, so scheidet sich beim Erhitzen Kupferchlorür aus, und die dann ganz salzsäurefreie Lösung giebt nach dem Ausfällen des überschüssigen Kupfers durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen einen Syrup, der sich selbst bei Verarbeitung des analysenreinen salzsauren Amidovaleraldehyds und der vorsichtigsten Behandlung beim Eindampfen tief dunkel färbt, im Luftpumpenexsiccator zwar auskrystallisirt, aber an die Luft gebracht, sofort wieder zerfliesst.

Ueberschichtet man aber die alkoholische Lösung dieser Masse mit Ligroïn, so scheidet sich nach längerem Stehen im Exsiccator ein Aggregat blendend weisser Krystalle aus, die nun nicht mehr hygroskopisch sind, im Gegentheil sich in wenig Wasser nicht einmal lösen und sich bei der weiteren Untersuchung als das α-Oxypiperidin erwiesen, das sich, statt der erwarteten Amidovaleriansäure, die in den hygroskopischen Krystallen vorliegen muss, gebildet hatte.

Die Reaction war also in zwei Stadien verlaufen:



Amidovaleraldehyd Amidovaleriansäure α-Oxypiperidin.

Ozon wirkt auf Piperidin wie Wasserstoffsuperoxyd ein, aber in schwächerem Maasse.

Pyridin, das nur schwierig von Wasserstoffsuperoxyd angegriffen wird, bildet dabei nur Ameisensäure.

Die Untersuchung des Amidovaleraldehyds und die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Pyridinbasen wird fortgesetzt.

421. Leopold Kirchner: Ueber die Phenyllutidindicarbonsäure und die Phenyllupetidindicarbonsäure.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg unternahm ich es, die Phenyllutidindicarbonsäure zu Phenyllupetidindicarbonsäure oder Hexahydrophenyllutidindicarbonsäure zu reduciren. Da die Phenyllutidindicarbonsäure und ihre Salze noch nicht bekannt sind, so untersuchte ich erst diese Körper. Als Ausgangsmaterial diente der von Schiff und Puliti condensirte Hydrophenyllutidindicarbonsäureäthylester. Derselbe wurde mit salpetriger Säure oxydirt, und der gebildete salpetersaure Phenyllutidindicarbonsäureester mit kohlensaurem Natron und Wasser im Mörser innig verrieben. Es entsteht der bei 65° schmelzende freie Diäthylester der Säure. Derselbe wird durch 6stündiges Kochen auf dem Wasserbade mit etwas mehr als der berechneten Menge Kali in alkoholischer Lösung verseift, das gebildete Kalisalz der Säure durch absoluten Aether von unverseiftem Ester befreit und mit überschüssiger Kupferacetatlösung versetzt. Beim anhaltenden Kochen schied sich das Kupfersalz der Säure ab. Dasselbe wurde in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wurde in Schalen eingedampft. Es schieden sich bald auf der Oberfläche krystallinische Schuppen ab, die beim weiteren Eindampfen sich zu einer festen Haut vereinigten.

Die Ausbeute an Säure entsprach bei Weitem nicht der Menge des zerlegten Kupfersalzes. Die Untersuchung des Schwefelkupfers zeigte bald, dass dasselbe von kleinen blitzenden Säurekrystallen durchsetzt war, die sich sofort beim Zerlegen ausgeschieden hatten. Die Säure ist also schwer löslich in Wasser. Sie konnte daher aus dem Kalisalz direct durch Zusatz der berechneten Menge Salzsäure gewonnen werden. Sie fiel dabei als hellgelber sandiger Niederschlag zu Boden. Beim langsamen Erkalten einer gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt die Säure in langen flachen Nadeln, die farnkrautartig aneinander sitzen. Dieselben enthalten Krystallwasser, das sie aber schon beim Erwärmen der Lösung wieder abgeben. Die Säure schwärzt sich beim Erwärmen zwischen 275 und 280° und schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOH)_2$
C	66.46	—	66.42 pCt.
H	5.05	—	4.8 »
N	—	5.56	5.2 »

Das salzsaure Salz ist nur wenig beständig und bildet sich nur in der Kälte beim langsamen Verdunsten einer Auflösung der Säure in verdünnter Salzsäure. Beim Eindampfen scheidet sich die schwerlösliche Säure aus. Es bildet feine weisse Nädelchen, die sich in Wasser leicht lösen. Beim Erhitzen giebt es langsam Salzsäure ab und zeigt den Schmelzpunkt der freien Säure.

Das salzsaure Salz wurde lufttrocken verbrannt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOH)_2HCl$
C	58.6	—	58.55 pCt.
H	4.9	—	4.6 »
N	—	4.68	4.56 »

Das Platinsalz konnte nicht erhalten werden. Das Goldsalz wurde zwar in kleinen gelben Nadeln und Schuppen erhalten, zeigte jedoch beim Umkrystallisiren so grosse Neigung sich zu zersetzen, dass es zur Analyse nicht geeignet war.

Es schwärzt sich bald über 200° und schmilzt unter Zersetzung bei 258°.

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in kleinen, wasserhellen, an beiden Seiten zugespitzten Nädelchen, die sich in Wasser ziemlich schwer lösen. Das Salz schwärzt sich bei 250° und schmilzt bei 261°.

Das Kupfersalz scheidet sich beim Kochen des Kalisalzes mit Kupferacetat als fast unlöslicher blaugrüner amorpher Niederschlag ab. Es wurde zur Reindarstellung der Säure benutzt.

Das Silbersalz wird aus einer ausserordentlich verdünnten Lösung des Kalisalzes auf Zusatz einer berechneten Menge salpetersauren Silbers beim langsamen Eindunsten erhalten. Es krystallisirt in kleinen spitzen wasserhellen Nädelchen, die ausserordentlich lichtempfindlich sind. Das Salz schwärzt sich bei 215° und schmilzt einige Grade höher unter Zersetzung.

Das Baryumsalz wird durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt bis zur neutralen Reaction erhalten. Aus der bis zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung krystallisirt dasselbe beim Stehen über Schwefelsäure in grossen sechsseitigen wasserhellen Tafeln. Das Salz ist luftbeständig, verwittert aber schon über Schwefelsäure.

Die Krystallwasserbestimmung ergab folgende Daten:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COO)_2Ba + 7H_2O$
H_2O	23.33	23.68 pCt.

[1]) Diese Berichte XVI, 1607.

Von der krystallwasserfreien Substanz wurde eine Barytbestimmung gemacht.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COO)_2Ba$
Ba	33.64	33.74 pCt.

Das Calciumsalz von analoger Zusammensetzung, wie das Barytsalz, wird wie dieses dargestellt. Es krystallisirt mit Krystallwasser in grossen rhombischen Tafeln und Spiessen. Wie das Barytsalz ist das Kalksalz bis über 280° beständig.

Das Ammoniumsalz wird durch Uebergiessen der Säure mit wässerigem Ammoniak erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus demselben in seidenglänzenden Nadeln und warzenartigen Krystallanhäufungen. Das Salz bräunt sich bei 280° und schmilzt bei 288°.

Dimethylester der Säure.

Bei einem Versuch durch Einschmelzen des Natronsalzes der Säure mit überschüssigem Jodmethyl ein Jodmethyladditionsproduct zu erhalten, wurde der Dimethylester der Säure erhalten. Derselbe krystallisirt in seidenglänzenden ausserordentlich feinen Nädelchen und Schuppen, die in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht, in Wasser ganz unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 139—140°. Eine Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOCH_3)_2$
C	68.37	—	68.26 pCt.
H	5.98	—	5.7 »
N	—	5.0	4.7 »

Das Goldsalz des Esters krystallisirt in schönen gelben Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. In wässriger Lösung erwärmt, schmilzt das Salz, bevor es sich löst, zu einem Oel und fällt auch als solches wieder aus, das dann krystallinisch erstarrt. Es schmilzt und zersetzt sich bei 151°. Es wurde von dem Salze eine Goldbestimmung gemacht.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_5N(COOCH_3)_2.HClAuCl_3$
Au	30.94	30.83 pCt.

Die Reduction der Phenyllutidindicarbonsäure geschah nach der von Ladenburg angegebenen Methode mit Natrium und Alkohol.

Nachdem verschiedene Reductionsversuche mit absolutem Aethylalkohol und der 4—10fachen theoretischen Menge Natrium, so gut wie keine Ausbeute an reducirter Substanz gegeben hatten, wurde Amylalkohol zur Reduction verwandt. Verschiedene Versuche er-

gaben, dass die befriedigendste Ausbeute bei Anwendung der 7 bis 8fachen theoretischen Menge Natriums erhalten wird. Dieselbe beträgt dann ca. 60 pCt. des Ausgangsmaterials. Das reducirte salzsaure Salz wurde durch die Nitrosoverbindung von dem unreducirten salzsauren Salz getrennt. Die Nitrosoverbindung krystallisirt im reinen Zustande in kurzen dicken weissen Krystallnadeln, die in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser nur sehr schwer löslich sind.

Die Substanz schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5C_5H_5(CH_3)_2(COOH)_2N.NO$
	I.	II.	
C	58.6	—	58.8 pCt.
H	6.2	—	5.88 »
N	—	9.35	9.15 »

Die Nitrosoverbindung wurde durch Einleiten von Salzsäure in der Wärme zerlegt. Das salzsaure Salz fällt aus der bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure gesättigten Lösung aus. Das Salz wird abfiltrirt, durch Schütteln mit Aether und Kochen mit Thierkohle von den Schmieren befreit und mehrere Male aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt.

Das Salz krystallisirt aus derselben in kleinen blitzenden Nadeln bei mässiger Concentration der Lösung, während es in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist und aus demselben als weisse Masse ausfällt, die den Eindruck eines erstarrten Oeles macht. Das Salz bräunt sich bei 275° und ist bei 280° vollständig zersetzt. Eine Reihe von Analysen ergab, dass das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt, das bei 70—80° anfängt zu entweichen, aber selbst durch andauerndes Erhitzen auf 130° nicht vollständig vertrieben werden kann. Die Substanz wurde lufttrocken verbrannt.

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COOH)_2HCl+H_2O$
C	54.1	—	—	54.28 pCt.
H	6.89	—	—	6.65 »
N	—	4.66	—	4.22 »
Cl	—	—	10.55	10.68 »

Die Darstellung der freien Säure wurde versucht aus dem salzsauren Salz mit Silberoxyd, aus dem schwefelsauren Salz durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Barythydrat, durch Zerlegung des Kupfersalzes; jedoch zeigte es sich in jedem der drei Fälle, dass beim Eindampfen der die freie Säure enthaltenden Lösungen, die Flüssigkeiten sich bald färbten, schillernde Häute auf der Oberfläche abgeschieden wurden und bald eine vollständige Zersetzung stattfand. Unter Ab-

schluss von Luft, in einer Kohlensäure- oder Schwefelwasserstoffatmosphäre, konnte die Zersetzung nur verzögert werden. Sobald die Lösung concentrirt wurde, färbte sie sich auch hier schnell dunkel. Es konnte schliesslich nur eine missfarbige glasige, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten werden, die sich zur Analyse natürlich nicht eignete.

Das Platinsalz ist nicht erhältlich.

Das Goldsalz fällt aus schwach saurer Lösung als dickes dunkelgelbes Oel aus, das jedoch trotz wochenlangen Stehens in der Kälte nicht fest erhalten werden konnte. Ebenso ist es nicht gelungen, das Quecksilberdoppelsalz, das sich aus stark concentrirter Lösung als hellgelbes Oel abschied, fest zu erhalten.

Das Kupfersalz bildet nach sorgfältiger Reinigung ein schön smaragdgrünes amorphes Salz, das in Wasser so gut wie unlöslich ist. Es zersetzt sich bei 280°.

Das Silbersalz fällt aus der Lösung des Natronsalzes, auf Zusatz von salpetersaurem Silber als hellgelber amorpher Niederschlag, der in Wasser ausserordentlich schwer löslich ist. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 220°.

Das Baryumsalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, sodass die Lösung zur Krystallisation fast ganz eingedampft werden muss. Es bildet dann eine glasige poröse Masse. In Alkohol ist das Salz nur sehr wenig löslich. Es wird durch denselben aus wässriger Lösung in leichten gelblichen Flocken gefällt. Das Salz schmilzt bei 92° im Krystallwasser. Bei 100° getrocknet bräunt es sich bei 250° und zersetzt sich bei 258°.

Das Quecksilbersalz wird durch Zusatz von Quecksilberchlorid zur Lösung des Barytsalzes gewonnen. Es scheidet sich beim Abkühlen einer concentrirten Lösung in Oeltropfen ab, die bald fest werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 136°. Es wurde umkrystallisirt und sein Quecksilbergehalt bestimmt.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COO)_2Hg$
Hg	41.9	42.1 pCt.

Es wurde vergebens versucht, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung des salzsauren Salzes einen Ester zu erhalten.

Beim Einschmelzen des Natronsalzes der Säure mit Jodmethyl im Ueberschuss bildete sich das Jodmethylat des Dimethylesters der reducirten Säure. Dasselbe bildet ein hellgelbes, dickes Oel, das nicht fest wurde.

Es wurde in alkoholischer Lösung mit Chlorsilber geschüttelt und so das Chlormethylat gebildet. Dasselbe giebt mit Platin- und Goldchlorid Salze.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlormethylats sofort als dicker, weisser, amorpher Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als ein erstarrtes Oel erwies. Das Salz ist in schwach saurer Lösung schwer, in stark saurer Lösung leicht löslich.

Es sintert bei 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 185°.

Gefunden	Berechnet für $[C_6H_5.C_5NH_6(CH_3)_2.(CO_2CH_2)_2CH_3Cl]_2Pt.Cl_4$
18.47	18.56 pCt.

Das Goldsalz fällt ebenfalls als hellgelber amorpher Niederschlag aus. Beim Erwärmen mit schwach saurem Wasser schmilzt es zu einem Oel, das sich sehr schwer löst, leichter auf Zusatz von Salzsäure und Alkohol. Beim Abkühlen fällt das Salz wieder als Oel aus, das bald fest wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 68°.

Eine Goldbestimmung gab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_5NH_6(CH_3)_2(COOCH_3)_2.CH_3Cl.AuCl_3$
29.7	29.86 pCt.

Beim Kochen des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl und Alkohol auf dem Wasserbade bildete sich nicht, wie man erwarten konnte, der Aethylester, sondern wiederum das Jodäthylat des Diäthylesters der hydrirten Säure. Durch Schütteln mit überschüssigem Chlorsilber wurde dasselbe in das Chloräthylat verwandelt. Dasselbe bildet ein hellgelbes Oel, das ein Platin- und ein Goldsalz giebt.

Das Goldsalz fällt zuerst als öliger Niederschlag aus. Derselbe wurde durch Zusatz von Alkohol und Salzsäure gelöst. Beim langsamen Verdunsten krystallisirt dann das Salz in kleinen harten Würfeln.

Es sintert bei 157° und schmilzt bei 164°.

Das Platinsalz fällt als milchiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöst. Aus der stark eingedampften Lösung fallen dann dicke Oeltropfen aus, die bald zu warzenähnlichen Gebilden mit strahliger Structur erstarren.

Bei 110° getrocknet schmilzt es bei 165° und zersetzt sich bei 180°. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat.

Gefunden	Berechnet für $[C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2C_2H_5Cl]_2.Pt.Cl_4$
Pt 17.55	17.2 pCt.

422. A. Ladenburg: Ueber ein Dimethyldiperidyl.

(Eingegangen am 9. August.)

Versetzt man *r*-Methylpiperidin unter Eiskühlung mit seinem doppelten Gewicht Aethylenbromid, so beginnt unter Krystallisation sehr bald eine mit starker Wärmeentwicklung begleitete Reaction, indem wahrscheinlich eine moleculare Vereinigung beider Körper entsteht, ähnlich wie sie von Brühl [1]) aus Aethylenbromid und Piperidin erhalten wurde.

Wenn man nach Beendigung der Einwirkung die Röhren, in welchen dieselbe vorgenommen wurde, zuschmilzt und etwa 2 Stunden auf 250° erhitzt, so findet beim Oeffnen eine starke Bromwasserstoffentwicklung statt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser in einen Kolben gespült und so lange destillirt, bis kein Aethylenbromid mehr übergeht. Dann wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und abermals destillirt und zwar so lange, als noch Base erhalten wird. Die ersten Antheile, unverändertes *r*-Methylpiperidin mit sich führend, werden besonders aufgefangen, die späteren dagegen, welche eine schwer flüchtige und in Wasser ziemlich schwer lösliche Base enthalten, durch Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung wird die Base durch Kali abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird durch festes Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Die Hauptmenge siedet zwischen 240 und 260° und wird nach ein oder zwei weiteren Destillationen als eine bei 257° siedende Flüssigkeit gewonnen.

Das Product hat die Zusammensetzung eines Dimethyldiperidyls, wie folgende Analyse zeigt:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2$
C	73.02	73.47 pCt.
H	12.39	12.24 »

Auch die Dampfdichte, welche nach Hofmann im Eugenoldampf ausgeführt wurde, gab ein für diese Formel annähernd stimmendes Resultat.

Gefundenes Moleculargewicht	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2$
212.6	196 pCt.

Dieser Körper ist eine bei 257° (corr. 265°) siedende Flüssigkeit, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser noch weniger löslich ist. Schon beim Stehen an feuchter Luft, rascher beim Zusammenbringen mit etwas Wasser, nimmt sie davon auf und bildet ein festes Hydrat, welches würfelähnliche Krystalle bildet. An

[1]) Diese Berichte IV, 738.

trockner Luft, rascher noch im Exiccator wird, das Wasser wieder abgegeben und die Base regenerirt. Das Dimethyldipiperidyl $(C_5H_9NCH_3)_2$ ist eine starke tertiäre zweisäurige Base, die kein Nitrosamin bildet, aber durch eine Reihe gut krystallisirender Salze charakterisirt ist.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{24}N_2$, 2 HCl, entsteht beim Abdampfen der Base mit verdünnter Salzsäure und Waschen des Rückstandes mit Aether-Alkohol, wo es in farblosen luftbeständigen Krystallen erhalten wird. Die Reinheit des Salzes wurde durch Analysen controlirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2$, 2 HCl
C	53.01	53.57 pCt.
H	9.72	9.67 »
Cl	26.04	26.33 »

Das Platindoppelsalz fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen in rothgelben Blättchen aus. Zur Reinigung wird dasselbe aus heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure (und Alkohol), worin es auch sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Nach dem Trocknen schmilzt es unter Zersetzung bei 236°, fängt aber schon bei 225° an dunkel zu werden. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2PtCl_6H_2$
C	23.84	23.81 pCt.
H	4.47	4.29 »
Pt	31.98	32.14 »

Das Quecksilbersalz bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, der schon bei geringem Ueberschuss an Sublimat entsteht. Auch das Goldsalz ist schwer löslich und krystallisirt in gelben Krystallen. Das Pikrat fällt ölig, erstarrt aber bald krystallinisch. Auch Jodkadmium- und Jodwismuthsalz bilden krystallinische Niederschläge.

Zur Erkennung der Base eignen sich namentlich das schwerlösliche Platindoppelsalz und das Hydrat, welches sich bildet, wenn man das Chlorhydrat einige Stunden mit Natron stehen lässt. Es scheidet sich dann krystallinisch ab.

Was die Entstehung der Base betrifft, so muss man in erster Linie folgende Gleichung in Betracht ziehen:

$$2\,C_5H_{10}NCH_2 + C_2H_4Br_2 = (C_5H_9NCH_3)_2\,2HBr + C_2H_4.$$

Ich habe daher auch unter den beim Oeffnen der Röhre entweichenden Gasen zunächst nach Aethylen gesucht, aber vergeblich. Diese bestehen vielmehr in überwiegender Menge aus Bromwasser-

stoff, das in Strömen entweicht, daneben habe ich kleine Mengen von Aethylbromid nachweisen können, während der Röhreninhalt theilweise verkohlt ist.

Von Interesse erschien es, aus der isolirten Base die beiden Methylgruppen abzuspalten, um zu einem Dipiperidyl zu gelangen.

Zunächst wurde das salzsaure Dimethyldiperidyl in rauchender Salzsäure gelöst und in die zum Kochen erhitzte Lösung gasförmige Salzsäure geleitet. Dabei entstanden aber nur Spuren von Chlormethyl. Es wurde deshalb die salzsaure Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und dann auf 160° erhitzt, ohne dass beim Oeffnen des Rohres Chlormethyl constatirt werden konnte. Deshalb wurde jetzt das trockne Salz im Salzsäurestrom erhitzt, wobei reichlich Chlormethyl entwich und die Operation fortgesetzt, bis die Gasentwicklung sehr gering geworden war. Der Rückstand stellte dann eine stark verkohlte Masse dar, welche zunächst mit Kali destillirt wurde. Die übergegangene Base, welche deutlichen Piperidingeruch zeigte, wurde in Chlorhydrat und dann in Nitrosamin verwandelt. Dieses wurde durch Aether entzogen und nach Destillation des Aethers durch gasförmige Salzsäure zerlegt. Das erhaltene Chlorhydrat ward in concentrirter Lösung mit Natronlauge destillirt und die übergegangene Base mit Kali abgeschieden und über Kali getrocknet.

Die Base sott zwischen 100 und 110°, höher Siedendes war nicht vorhanden. Das Chlorhydrat, welches gegen 200° schmolz, gab bei der Analyse annähernd die für Piperidinchlorhydrat stimmenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	50.25	49.42 pCt.
H	10.27	9.88 »

Dass hier wirklich annähernd reines Piperidin vorlag, zeigte auch der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes, der bei 200° gefunden wurde, während ich ihn früher zu 196° angegeben habe.

423. Richard Loewenherz: Darstellung der asymmetrischen Amidoisophtalsäure aus Orthotolidin.

(Eingegangen am 13. August.)

Bei dem Versuche, eine Säure von der Zusammensetzung $NH_2COOHC_6H_3 . C_6H_3COOHNH_2$ ($C_6H_3 : COOH : NH_2 = 1 : 3 : 4$) darzustellen, um aus ihr eine Diphenyltetracarbonsäure $(CO_2H)_2C_6H_3 . C_6H_3(CO_2H)_2$ vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction zu erhalten, bin ich auf folgende Weise zu der asymmetrischen Amidoisophtalsäure gelangt, welche, so viel ich weiss, noch unbekannt ist.

Acetylamidoisophtalsäure.

Käufliches Orthotolidin wurde durch Kochen mit Eisessig acetylirt. 100 g des Reactionsproductes, das eine graue Masse bildete, wurden durch Erhitzen mit einer Lösung von Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade oxydirt. Nach je acht Stunden wurde filtrirt und der Rückstand für sich weiter oxydirt, damit nicht die entstandene Säure im Verlauf der Operation wieder theilweise zerstört würde. Aus den Filtraten, die nicht concentrirt zu werden brauchen, wird die Acetylamidosäure durch Salzsäure als ein fast rein weisser Niederschlag gefällt. Sie ist in siedendem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und zersetzt sich bei ungefähr 270°.

Für die Analyse wurde die Verbindung mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt, aus dem es sich in farblosen Krystallen abscheidet.

Die erhaltenen Zahlen entsprachen nicht einer Verbindung $(COCH_3NHCO_2HC_6H_3)_2$, sondern der Säure $C_6H_3(CO_2H)_2NHCOCH_3$

	Ber. für $C_{10}H_9NO_5$	Gefunden
C	53.81	54.30 pCt.
H	4.04	4.24 »

Eine Diacetyldiamidodicarbonsäure verlangt 60.67 pCt. C. Die weiter unten angeführten Analysen bestätigen dieses Resultat.

Amidoisophtalsäure.

Die Acetylamidoisophalsäure wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (3 V. H_2SO_4 und 2 V. H_2O), wobei bald Lösung eintritt, verseift. Ich komme auf diesen Punkt weiter unten noch zurück.

Das beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in viel Wasser ausgeschiedene Product wurde in Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Durch Essigsäure wurde dann die freie Amidosäure als ein aus schwach gelblichen Krystallen bestehender Niederschlag gefällt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen Nädelchen erhalten. Diese Verbindung ist in siedendem Wasser

noch bedeutend schwerer löslich als die Acetylverbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

Die Analysen ergaben ebenfalls, dass die Verbindung nicht eine Diamidodiphenyldicarbonsäure, sondern eine Amidobenzoldicarbonsäure ist.

	Ber. für $C_8H_7NO_4$	Gefunden	
C	53.04	53.55 —	pCt.
H	3.87	4.02 —	»
N	7.73	— 7.62	»

Die Verbindung $C_{14}N_2O_4H_{12}$ verlangt 61.76 pCt. Kohlenstoff und 10.29 pCt. Stickstoff.

Um hierfür einen sicheren Beweis zu haben, wurde die Amidosäure in die asymmetrische Oxyisophtalsäure übergeführt, welche schon auf verschiedenen anderen Wegen erhalten worden ist.

Zu ihrer Darstellung wurde die Amidoisophtalsäure in schwefelsaurer Lösung diazotirt. Beim Kochen erfolgte dann glatt die Bildung der Oxysäure, welche theilweise schon in der Siedehitze, vollständiger beim Erkalten sich in farblosen Krystallen abschied.

Die Oxyisophtalsäure wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt.

	Ber. für $C_8H_6O_5$	Gefunden
C	52.74	52.96 pCt.
H	3.30	3.53 »

Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmten mit den für die asymmetrische Oxyisophtalsäure angegebenen überein.

Da der Schmelzpunkt zu hoch liegt, um sie dadurch identificiren zu können, so wurde die Oxysäure nach der von Jacobson[1]) angegebenen Weise in den Dimethylester und Diäthylester durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung u. s. w. übergeführt. Die beiden erhaltenen Ester schmolzen, wie es von Jacobson angegeben ist, bei 96° resp. 52°.

Hiernach ist es wohl nicht mehr zweifelhaft, dass die durch Oxydation des Orthotolidins entstandene Säure die asymmetrische Amidoisophtalsäure ist.

Ich will noch erwähnen, dass vor einiger Zeit Hofmann[2]) die Acetylverbindung des asymmetrischen *m*-Xylidins oxydirt und dabei eine Acetylamidoisophtalsäure erhalten hat, welche ihrer Bildung gemäss mit der hier beschriebenen Säure aus Diacetyltolidin identisch sein muss. Es ist Hofmann aber nicht geglückt aus dieser Acetylverbindung die freie Amidoisophtalsäure selbst darzustellen. Er hatte

---

[1]) Jacobson, diese Berichte XI, 378.

[2]) v. Hofmann, diese Berichte IX, 1300.

die Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure zu verseifen versucht, dabei fand entweder keine Veränderung statt oder die Verbindung wurde zerstört. Dass mir durch Kochen der Acetylverbindung mit Schwefelsäure von der oben angegebenen Concentration die Verseifung gelungen ist, beweist unter anderem die Thatsache, dass sich das Reactionsproduct glatt diazotiren und in die Oxysäure überführen lässt.

Benzidinorthodicarbonsäure.

Da die Oxydation nicht zu dem gewünschten Resultate führte, so habe ich die oben erwähnte Diphenyldiamidodicarbonsäure aus *o*-Nitrobenzoësäure dargestellt. Diese Verbindung ist schon ganz kurz von P. Griess ohne Angabe von Analysen vor einiger Zeit beschrieben[1]) worden und später wurde nur noch hinzugefügt[2]), dass man aus ihr durch Kohlensäureabspaltung Benzidin erhält. Infolge dieses letzteren Umstandes ist es geeigneter die Säure als »Benzidinorthodicarbonsäure« zu bezeichnen und nicht als *o*-Diamidodiphensäure, unter welchem Namen sie im Handbuch von Beilstein[3]) an einer wohl nicht ganz richtigen Stelle verzeichnet steht und wonach sie fälschlich für ein Derivat der eigentlichen Diphensäure

angesehen werden könnte.

Ich habe die Benzidinorthodicarbonsäure analysirt, nachdem ich sie auf folgende bequemere Methode, als die von Griess gewählte ist dargestellt hatte.

Käufliche *o*-Nitrobenzoësäure wurde mit überschüssiger wässriger nicht alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Lösung wieder ganz farblos geworden war, was sehr bald eintritt. Nach dem Abfiltriren wurde die entstandene *o*-Hydrazobenzoësäure, welche von Homolka[4]) auf andere Weise dargestellt und untersucht worden ist, mit Salzsäure ausgefällt. Aus dieser wurde dann die zeisiggrüne Benzidindicarbonsäure, wie es von Griess beschrieben worden ist, durch Umlagerung mit kochender Salzsäure erhalten.

Für die Analyse wurde die Verbindung als salzsaures Salz, das in farblosen langen Nadeln krystallisirt, durch Umkrystallisiren aus Salzsäure unter Anwendung von Thierkohle gereinigt.

---

[1]) Griess, diese Berichte VII, 1612.
[2]) Griess, diese Berichte XXI. 983.
[3]) Beilstein II, 1199.
[4]) Homolka, diese Berichte XVII, 1904.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

Ber. für $C_{14}N_2O_4H_{12}$		Gefunden				
C	61.76	61.51	61.43	—	—	pCt.
H	4.41	4.79	4.93	—	—	»
N	10.29	—	—	10.55	10.38	»

Wird die Verbindung im Capillarrohr schnell erhitzt, so verkohlt sie bei ungefähr 250°; bei längerem Erhitzen verkohlt sie schon bei niedrigerer Temperatur.

Die Amidosäure ist nur schwach basisch, fügt man zu ihrer salzsauren oder schwefelsauren Lösung Wasser, so fällt sie als ein grüner Niederschlag aus.

Aus dieser Amidosäure versuchte ich vermittelst der Sandmeyerschen Reaction die Diphenyltetracarbonsäure darzustellen. Es erwies sich aber, wie es nach den bei dem Versuch, die *o*-Amidobenzoësäure in die Phtalsäure überzuführen, von verschiedenen Forschern gemachten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war, dass dieses keine geeignete Darstellungsmethode dieser Säure sei. Ich habe daher die Diphenyltetracarbonsäure durch Oxydation der früher von mir[1]) beschriebenen Ditolyldicarbonsäure dargestellt. Ich gedenke Näheres über diese Verbindung, die schon analysirt ist, und über ihre Derivate ein anderes Mal zu berichten.

Berlin, im August 1892.

424. G. Pinkus: Ueber die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf einige aromatische Amine und Amide.

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

(Eingeg. am 15. August).

Im Anschlusse an einige später zu beschreibende Versuche über die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf geschwefelte Amide welche zu Penthiazolinen: $RC<^{S\,-\,CH_2}_{N\,-\,CH_2}>CH_2$, geführt hat, habe ich einige schwefelfreie Säurederivate des Anilins einer analogen Behandlung unterzogen. Die Untersuchung wurde unter Leitung des Hrn. Prof. Gabriel ausgeführt.

Zunächst wählte ich Formanilid, um zu prüfen, ob die beiden dem Benzolkern nicht angehörenden Wasserstoffatome mit dem Ha-

[1]) Diese Berichte XXV, 1036.

logen des Trimethylenchlorbromids als Halogenwasserstoff austreten würden im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}H\\COH\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}>C_3H_6 = HCl + HBr + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CO\ \ .\ CH_2\end{matrix}$$

d. h. unter Bildung eines *n*-Phenyl-*α*-Pyrrolidons.

Doch bestätigte sich diese Erwartung nicht. Vielmehr entstanden beim Erhitzen von Formanilid mit überschüssigem Trimethylenchlorbromid zwei sauerstofffreie Basen: $C_{12}H_{15}N$ und $C_{13}H_{12}N_2$ indem gleichzeitig Halogenwasserstoff, Kohlenoxyd und ein drittes, ungesättigtes Gas entwich. Es stellte sich bald heraus, dass die zweite Base, $C_{13}H_{12}N_2$, aus Methenyldiphenylamidin bestand, welches schon von Wallach [1]) durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Formanilid dargestellt worden ist und auch im vorliegenden Falle einem analogen Process seinen Ursprung verdanken dürfte.

Die Hauptmenge des Reactionsproductes bestand aus dem bromwasserstoffsauren Salze der Base $C_{12}H_{15}N$. Eine Bildungsgleichung ist leicht aufgestellt: $C_6H_5NHCOH + 2\,C_3H_6Br_2 = C_{12}H_{15}N + CO + 4\,HBr$; es handelt sich nunmehr darum, die Constitution der Base zu ermitteln.

Um zunächst die Frage, ob eine secundäre oder eine tertiäre Base vorliege, zu entscheiden, wurde das Jodmethylat der Verbindung dargestellt. Dasselbe liess sich nicht durch Kali, sondern nur durch Silberoxyd zersetzen: Es lag somit eine Nitrilbase vor. Aus diesem Ergebniss und aus der beobachteten Abspaltung des Kohlenoxydes war zu schliessen, dass die Formylgruppe für den Gang der Reaction ganz unwesentlich sei und in der That ergab ein mit Anilin selbst und Trimethylenchlorbromid angestellter Versuch in weit besserer Ausbeute dieselbe Base $C_{12}H_{15}N$, welche das Formanilid geliefert hatte. Auch aus Methylanilin bildete sie sich, indem die Methylgruppe abgespalten wurde.

Von den in Betracht kommenden Constitutionsformeln liess sich diejenige des Diallylanilins, welches nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + 2\,C_3H_6BrCl = 2\,HCl + 2\,HBr + C_6H_5N(C_3H_5)_2$$

entstanden sein konnte, im Hinblick auf seine von Zander [2]) beschriebenen Eigenschaften ausschliessen, und so lag es nahe, in der Base einen Abkömmling des Tetrahydrochinolins zu vermuthen, denn zum mindesten eine der an Stickstoff gebundenen Trimethylengruppen musste unter Ringbildung in den Benzolkern eingegriffen haben.

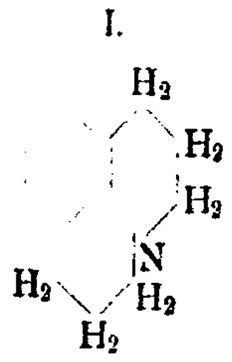
[1]) Diese Berichte XV, 208.
[2]) Ann. d. Chem. 214, 149.

Diese Vermuthung ward zur Gewissheit, da man die fragliche Base auch aus Tetrahydrochinolin mit Trimethylenchlorbromid erhalten konnte.

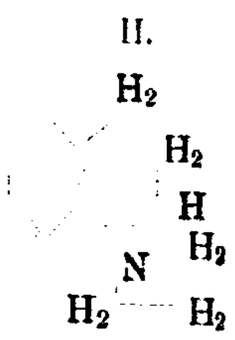
War hiermit die Stellung von drei an den Anilinrest getretenen Kohlenstoffatomen entschieden, so handelte es sich nun noch um die Gruppirung der letzten drei von dem zweiten Molekül Trimethylenchlorbromid herrührenden Kohlenstoffatome; möglicherweise bildeten letztere eine Allylgruppe; dann war die neue Base *n*-Allyl-Tetrahydrochinolin. Es wurde zur Entscheidung dieser Frage aus Jodallyl und Tetrahydrochinolin das Jodallyltetrahydrochinolin $C_9H_{11}NC_3H_5J = C_{12}H_{15}NHJ$, und daraus Chlorallyltetrahydrochinolin dargestellt.

Beide erwiesen sich aber als vollkommen verschieden von den entsprechenden Salzen der in Frage stehenden Base: Nicht nur die Schmelzpunkte differirten um mehr als 80 Grade, auch die der neuen Verbindung charakteristische Eisenchloridreaction [1]) trat bei den Allylverbindungen nicht auf. So blieb nur noch die Annahme übrig, dass auch die letzten drei Kohlenstoffatome sich als Glieder eines Ringes entweder dem Benzolkern (I) oder dem Pyridinring (II) eingefügt hätten:

I.



II.



Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten suchte ich dadurch herbeizuführen, dass ich die Einwirkung von Trimethylenchlorobromid auf Formo-*p*-toluid und Formo-*o*-toluid prüfte. Traf die Formel I zu, so musste sich ein Unterschied zwischen der Para- und der Ortho-Verbindung bemerkbar machen: Denn während beim *p*-Toluid nichts der Reaction im Wege stand, war in der Ortho-Verbindung der Eingriff der zweiten Trimethylenkette in den Benzolkern durch das in Ortho-Stellung befindliche Methyl voraussichtlich verwehrt. Bei Annahme der Formel II brauchten sich dagegen Ortho- und Para-Verbindung im Verhalten gegen Trimethylenchlorbromid nicht zu unterscheiden.

Die Resultate entsprachen der ersten Annahme. Das Formo-*p*-toluid lieferte ein Homologes der fraglichen Base, nämlich $C_{12}H_{14}(CH_3)N$. Aus dem Formo-*o*-toluid liess sich eine derartige Base nicht isoliren.

---

[1]) s. S. 1803.

Es wurde nun statt des Formylderivates des *o*-Toluidins das *o*-Toluidin selbst angewandt. Nach Einwirkung des Bromides erhielt ich zunächst eine Base von folgender Constitution:

$$o\text{-}CH_3 . C_6H_4N{<}\begin{matrix}C_3H_6X\\C_3H_6X\end{matrix} (X = Cl, Br).$$

Erst nach anhaltendem Erhitzen war diese Verbindung zur Ringschliessung zu bewegen, aber nicht $C_{12}H_{14}(CH_3)N$ war die Formel des Reactionsproductes, sondern $C_9H_{10}(CH_3)N$. Es war nämlich eine der beiden Gruppen C_3H_6X abgespalten worden und das bereits bekannte Tetrahydro-*o*-Toluchinolin entstanden.

Auch eine weitere bemerkenswerthe Bildungsweise der Base $C_{12}H_{15}N$ ist zu verzeichnen. Das *α*-Keto-*γ*-oxy-julolin (aus Tetrahydrochinolin und Malonester), in welchem Reissert [1]) dieselbe Anordnung des Stickstoffatoms und der 12 Kohlenstoffatome annimmt, wie sie in der oben aufgeführten Formel I angedeutet ist, liefert bei energischer Reduction geringe Mengen der Base $C_{12}H_{15}N$. Letztere ist nach der von Reissert vorgeschlagenen Nomenclatur als Julolidin zu bezeichnen.

Experimentelles.

1) Formanilid. 20 g Formanilid und 70 ccm Trimethylenchlorbromid werden am Luftkühlrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Verlauf von etwa 4 Stunden beginnt eine schwache Entwicklung von Halogenwasserstoff. Nach 8 Stunden lässt man erkalten, entfernt durch Filtration mit der Saugpumpe die ausgeschiedenen Krystalle (A), füllt das Filtrat in den Kolben zurück und kocht es von neuem so lange, bis eine Probe am Glasstabe beim Erkalten vollkommen erstarrt (B). Diese Erscheinung tritt nach 12—16stündigem Kochen ein. Die gelb gefärbten Krystalle (A) bestehen fast vollständig aus dem Salze des Diphenylmethenylamidins, $C_6H_5N:CH.NHC_6H_5$. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser aufgeschwemmt und mit Kali übergossen. Die ausgeschiedene feste Base schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol bei 136—137°.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$		Gefunden
C	79.59	79.33 pCt.
H	6.12	6.29 »
N	14.29	14.63 »

Der erstarrte Kolbeninhalt (B), welcher etwa 20 g betrug, wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, durch Waschen mit Alkohol

[1]) Diese Berichte XXV, 1193.

vom Trimethylenchlorbromid befreit und dann in Wasser gelöst. Auf Zusatz von Kali schied sich eine Base ab, welche mit Aether abgehoben und durch Abblasen mit Dampf gereinigt wurde. In der Vorlage erstarrte die Base krystallinisch; sie wurde abfiltrirt, in einer geringen Menge starker Salzsäure warm gelöst, und die Lösung über Kalk völlig eingetrocknet. Der Rückstand krystallisirte aus Alkohol und Aether in prachtvollen weissen Prismen. Die Ausbeute an reinem salzsauren Salz (Jululidinchlorhydrat: $C_{12}H_{15}N$, HCl) betrug 7 g.

(Die Analysen siehe unten).

2) Methylanilin. Eine kochende Mischung von 4 ccm Methylanilin und 15 ccm Trimethylenchlorbromid beginnt schon nach 10 Minuten Halogenwasserstoff zu entwickeln. Nach 6stündigem Sieden erstarrt die Flüssigkeit. Man mässigt die Flamme und entfernt sie ganz, wenn die Gefahr, dass der Bodensatz verkohlt, zu gross wird. Die Reinigung geschieht in derselben Weise, wie im vorigen Abschnitt angegeben.

3) Anilin. Beim Erhitzen von 2 ccm Anilin mit 10 ccm Trimethylenchlorbromid tritt erst nach etwa 2 Stunden Halogenwasserstoff auf. Nach 8 Stunden ist der Inhalt fest. Die Aufarbeitung vollzieht sich, wie oben angegeben.

4) Tetrahydrochinolin. 1 ccm Tetrahydrochinolin und 5 ccm Trimethylenchlorbromid stossen beim Kochen bereits nach einer halben Stunde Halogenwasserstoff aus und schon nach 1¼ Stunde erstarrt die ganze Masse.

Nachdem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, wird das überschüssige Chlorbromid abgeblasen, darauf setzt man Alkali hinzu und treibt die Base $C_{12}H_{15}N$ über.

Von den nachstehend mitgetheilten Analysen ist No. I mit dem aus Formanilid bereiteten Jululidin, No. II resp. III mit seinem aus Methylanilin resp. Tetrahydrochinolin bereiteten Chlorhydrate ausgeführt worden.

Ber. für $C_{12}H_{15}N$		Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}NCl$	Gefunden	
C	83.23	82.82	68.73	—	68.65 pCt.
H	8.67	8.88	7.64	—	7.79 »
N	8.09	8.43	6.68	6.71	— »

Eigenschaften des Jululidins.

In reinem Zustande ist die Base eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 40° und destillirt unter theilweiser Zersetzung und starker Röthung gegen 280°. Beim Stehen färbt sie sich bald tief braunroth. Sie ätzt die Zunge, ihre Dämpfe reizen zum Niesen und erzeugen anhaltenden Kopfschmerz.

Das Chlorhydrat ist in trocknem Zustande haltbar; durch Wasser wird es theilweise zerlegt. Es schmilzt bei 218° unter vorheriger langsamer Röthung. Der Schmelzpunkt des Jodhydrates liegt bei 219—222°, der des Pikrats bei 165°. Das Platinsalz färbt sich bei 218° grau und schmilzt bei 220°. Die Analyse desselben ergab 25.91 pCt. Platin statt der berechneten 25.89 pCt.

Zum Vergleiche mit diesen Salzen habe ich durch Mischen äquivalenter Mengen von Jodallyl und Tetrahydrochinolin in alkoholischer Lösung das isomere Jodallyltetrahydrochinolin, $C_9H_{11}NJC_3H_5$, und daraus die Chlorallylverbindung dargestellt. Beide Körper bilden weisse, beim Aufbewahren eine schwach gelbliche Oberfläche annehmende Krystalle. Die Jodverbindung schmilzt bei 141°, die Chlorverbindung bei 130—131°. Das Jodallylat wurde analysirt.

Ber. für $C_{12}H_{16}NJ$		Gefunden
C	47.84	47.76 pCt.
H	5.31	5.56 »

Julolidin oder eine salzsaure Lösung desselben giebt mit allen Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure, Chlorsäure sofort, und mit dem Sauerstoff der Luft allmählich eine intensive blutrothe Färbung, durch rauchende Salpetersäure wird es unter heftiger Feuererscheinung oxydirt, durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Oxalsäure verbrannt. Salpetersäure, salpetrige Säure, Bromwasser, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd geben in concentrirter saurer Lösung zunächst eine blutrothe Färbung, dann scheiden sich metallisch glänzende purpurrothe Nadeln ab, die sich allmählich entfärben. Schneller tritt die Entfärbung beim Erwärmen ein, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die entfärbten Krystalle sind weniger wasserlöslich als die rothen. Ihre wässrige Lösung färbt sich auf weiteren Zusatz des oxydirenden Mittels wieder roth. Leider konnten diese seltsamen Vorgänge auf analytischem Wege nicht völlig aufgeklärt werden; nur soviel liess sich feststellen, dass das farblose Product keinen Sauerstoff enthält, sondern dass es aus einem Gemenge von Salzen wasserstoffärmerer Basen besteht.

Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.96) und Phosphor greift das Julolidin erst bei 210° an. Es entsteht in äusserst geringer Menge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Base von schierlingsartigem Geruche und höchst bitterem Geschmack.

Salzsäure ist selbst bei 215° wirkungslos.

Mit Jodmethyl bildet Julolidin eine Verbindung vom Schmp. 186°. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Sie wurde aus wenig Methylalkohol in farblosen Krystallen erhalten.

Ber. für $C_{13}H_{18}NJ$		Gefunden
C	49.52	49.43 pCt.
H	5.71	5.71 »
J	40.31	39.83 »

Kalilauge verändert das Jodmethylat nicht.

5. Formo-*p*-toluid. 9 g der Formylverbindung geben bei 8stündigem Kochen mit 35 ccm Trimethylenchlorbromid unter Entwicklung von Halogenwasserstoff das Salz einer festen Base, welche wahrscheinlich Methenylditolylamidin darstellt; bei noch längerem Erhitzen das Salz einer flüssigen Base, welche die Formel $C_{12}H_{14}(CH_3)N$ besitzt. Ihr jodwasserstoffsaures Salz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln; es ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_{13}H_{18}NJ$		Gefunden
C	49.52	49.49 pCt.
H	5.71	5.73 »

Die Base röthet sich an der Luft und zeigt mit Oxydationsmitteln dieselben Farbenerscheinungen wie das Julolidin. Es dürfte daher als *p*-Methyljulolidin zu bezeichnen sein.

6. *o*-Toluidin. Aus einem Gemisch von 10 ccm *o*-Toluidin und 50 ccm Trimethylenchlorobromid scheidet sich in der Kälte ein Additionsproduct ab. Erhitzt man zum Sieden, so entwickelt die Flüssigkeit etwa nach einer Stunde Halogenwasserstoff. Nach 9stündigem Sieden lässt man erkalten und saugt die abgeschiedenen Krystalle ab. Grössere Mengen desselben Körpers sind im Filtrat enthalten. Zu ihrer Gewinnung wird letzeres nach Zusatz von Salzsäure durch Wasserdampf von Trimethylenchlorbromid befreit, wobei ein Oel im Kolben verbleibt, welches bald zu Krystallen erstarrt. Die Krystalle bilden das Salz einer schwachen, halogenhaltigen Base, dasselbe wird durch Wasser grossentheils zerlegt und ist in kaltem angesäuerten Wasser sehr schwer löslich; es schiesst aus Alkohol in Form weisser Blättchen an. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185—186°. Die Analysen ergaben einen Gehalt von annähernd 2 Atomen Brom und einem Atom Chlor, jedenfalls von 3 Atomen Halogen:

Ber. für $C_{13}H_{20}NClBr_2$			Gefunden	
C	40.46		40.44 pCt.	
H	5.18		5.32 »	
N	3.63		3.97 »	
Cl	9.23	50.73	8.31	51.01
Br	41.50		42.69	

Das Salz hat also die Formel

$$CH_3 . C_6H_4N{<}\begin{matrix}C_3H_6X\\C_3H_6X\end{matrix}, HX,$$

in welchem X theils Cl, theils Br bedeutet.

Das Atomverhältniss der Halogene im analysirten Salze erscheint sehr einfach, nämlich $Cl : Br_2$; man hätte also erwarten sollen, in der mit Soda abgeschiedenen freien Base entweder Br_2 oder $Cl_1 + Br_1$ zu finden.

Die isolirte Base, ein mit Wasserdämpfen wenig oder garnicht flüchtiges Oel enthält jedoch ein Halogengemisch vom mittleren Atomgewicht 62.37, während das Atomgewicht von Brom bekanntlich gleich 80 und das mittlere Atomgewicht von $Cl_1 + Br_1$ gleich 57.75 ist. Für eine halogenisirte Base, deren Halogengewicht dem gefundenen mittleren Atomgewicht 62.37 entspricht, wurde berechnet: 39.75 pCt. Halogen, gefunden 39.62 pCt.

Erhitzt man das oben erwähnte Gemisch von o-Toluidin und Trimethylenchlorbromid längere Zeit, nämlich 20—22 Stunden, so verwandelt sich die Flüssigkeit allmählich in ein dickes dunkles Oel. Nach dem Ansäuern und dem Abblasen des Chlorbromides wird mit Soda alkalisch gemacht und Wasserdampf durchgeleitet. Es gingen etwa 3 g einer sehr schwach halogenhaltigen Base über. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdunsten desselben mit einer geringen Menge starker Salzsäure übergossen. Das Chlorhydrat erstarrte und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Der Analyse zufolge konnte salzsaures Tetrahydro-*o*-toluchinolin vorliegen.

Ber. für $C_{10}H_{11}NCl$		Gefunden
C	65.39	65.52 pCt.
H	7.63	7.87 »
N	7.63	7.69 »

Da nun über Tetrahydro-*o*-toluchinolin ausser einer kurzen Notiz von Ziegler[1]) genaue Angaben nicht vorliegen, so wurde diese Base nach Ziegler durch Reduction des *o*-Toluchinolins bereitet, durch das Chlorhydrat:

Ber. für $C_{10}H_{14}NCl$		Gefunden
Cl	19.34	19.45 pCt.

gereinigt und mit der obigen Base verglichen. Dabei ergab sich, wie folgende Uebersicht zeigt, vollkommene Identität.

	Base aus *o*-Toluidin mit C_3H_6ClBr	Tetrahydro-*o*-toluchinolin
—	Sdp. . . 252°	Sdp. . . 250°
Chlorhydrat	Schmp. 210°	Schmp. 210°
Pikrat	» 166°	» 168°
Platinat	» 212°	» 212°
Nitrosoverbindung . .	» 136°	» 136°

[1]) Diese Berichte XXI, 866.

7. Thallin. 2 g Thallinbase (*p*-Methoxytetrahydrochinolin) werden mit 10 ccm Trimethylenchlorbromid zum Sieden erhitzt. Die nach kurzer Zeit beginnende Entwicklung von Halogenwasserstoff erlischt nach Verlauf von 3 Stunden.

Man versetzt mit Salzsäure, lässt das Chlorbromid im Scheidetrichter ab und entfernt die letzten Spuren desselben durch Ausschütteln mit Aether. Die saure Lösung wird mit Alkali übersättigt, die abgeschiedene Base in Aether aufgenommen und durch das Chlorhydrat gereinigt. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel des *p*-Methoxyjulolidins: $C_{12}H_{14}N.OCH_3$.

Ber. für $C_{13}H_{18}NOCl$		Gefunden
C	65.13	65.08 pCt.
H	7.51	7.60 »

Die Base selbst ist flüssig, riecht stechend und ätzt die Zunge gleich dem Julolidin.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser, in dem es sich klar löst, in langen Nadeln, in derberen Krystallen aus Alkohol und schmilzt unter Zersetzung bei 188°. Eisenchlorid erzeugt in wässriger Lösung keine Rothfärbung.

Das Platinsalz schmilzt bei 209—210°. Es enthält 24.36 statt der berechneten 24.68 pCt. Pt.

---

8. Benzolsulfanilid. Das Verhalten des Formanilids und Methylanilins lässt ersehen, dass gewisse am Stickstoff des Anilins haftende Gruppen beim Kochen mit Trimethylenchlorbromid verdrängt werden. Um nun die Wirkung kennen zu lernen für den Fall, dass die am Stickstoff des Anilins haftende Gruppe dem Angriffe des Chlorbromids widerstehen werde, liess ich Trimethylenchlorbromid auf Benzolsulfanilid wirken. Aber trotz tagelangen Erhitzens war eine Reaction nicht zu constatiren.

Benzylamin und Aethylenbromid.

Vollzog sich eine analoge Reaction, wie sie zwischen Anilin und Trimethylenchlorbromid verläuft, zwischen Benzylamin und Aethylenbromid, so müsste Tetrahydroisochinolin, oder doch ein Derivat desselben entstehen. Das scheint indess nicht der Fall zu sein. Aus einem Gemisch von 1 ccm Benzylamin und 10 ccm Aethylenbromid entwickelte sich während 12stündigen Kochens keine Bromwasserstoffsäure. Erst bei 200° trat Bromwasserstoff aus.

Im schwarz gefärbten Reactionsproduct war eine Base nicht nachzuweisen; nur Benzylbromid hatte sich in Mengen gebildet.

---

425. A. Pinner: Ueber Nicotin.

(IV. Mittheilung[1].)

(Eingegangen am 13. August.)

I. Einwirkung von Brom auf Nicotin. Meine bisherigen, in Gemeinschaft mit Hrn. R. Wolffenstein ausgeführten Versuche zur Aufklärung der Constitution des Nicotins mittels des ersten Oxydationsproducts desselben, des Oxynicotins, haben zu keinem Resultate geführt. Die Hoffnung, durch Einwirkung von Basen oder Säuren auf das Oxynicotin eine Spaltung des Moleküls in einzelne, in ihrer Constitution bekannte oder leicht aufklärbare Bruchstücke bewirken und aus den Bruchstücken den Aufbau des Nicotinmoleküls erschliessen zu können, blieb unerfüllt. Ich habe deshalb die Weiteruntersuchung des Oxynicotins vorläufig aufgegeben und das erwähnte Ziel, anscheinend mit günstigerem Erfolge, mittels der Bromderivate des Nicotins zu erreichen gesucht. Ueber diese Bromderivate sind jedoch so wenig übereinstimmende Angaben in der Literatur vorhanden, dass ich im Laufe der Untersuchung auch die scheinbar am meisten sicher gestellten Angaben auf ihre Richtigkeit habe prüfen müssen. Es sei gleich vorausgeschickt, dass zur falschen Interpretation der Zusammensetzung der bereiteten Bromproducte hauptsächlich der Umstand beitrug, dass meist lediglich der Bromgehalt der Verbindungen bestimmt und daraus die gesammte Zusammensetzung derselben berechnet wurde. Es wird aber das Nicotin durch das Brom zuerst langsam bei gewöhnlicher, schneller bei höherer Temperatur oxydirt und in wasserstoffärmere Verbindungen übergeführt.

Zum Verständniss der hier zu beschreibenden vielen Versuche zur Erkennung der Einwirkung des Broms auf das Nicotin muss ich aber das in der Literatur darüber Mitgetheilte vorausschicken.

In Liebig's Annalen (131, 257) beschreibt in ausführlicher Abhandlung Huber als Erster die Einwirkung von Brom auf Nicotin. Er hat, da die beiden Stoffe in unverdünntem Zustande auf einander in viel zu heftiger Weise wirken, als dass fassbare Producte erhalten werden können, zu einer ätherischen Lösung von $3^1/_2$ Theilen Brom eine ätherische Lösung von 1 Theil Nicotin langsam zufliessen lassen (verfährt man umgekehrt, so bekommt man nur Schmieren) und erhielt ein sich abscheidendes blutrothes Oel, welches in der eben nothwendigen Menge starken kalten Weingeistes gelöst nach 18 Stunden eine rothe, dem Kaliumbichromat ähnliche glänzende Krystallmasse abscheiden liess. Die Mutterlauge lieferte kaum noch Krystalle, weil das Bromid auf den Alkohol bromirend einwirkte. Den Krystallen schreibt Huber die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N_2Br_5$ oder $C_{10}H_{12}Br_2N_2 . HBr_3$

[1] Diese Berichte XXIV, 61, 1373; XXV, 1428.

zu. Er hat dieselben wiederholt analysirt, aber wenig übereinstimmende Zahlen gefunden, was er daraus erklärt, dass die Krystalle beim Liegen an der Luft und auch beim Trocknen im Vacuum Bromwasserstoff verlieren.

	Berechnet	Gefunden von Huber
C_{10}	21.39	20.76 bis 22.46 pCt.
H_{13}	2.31	2.04 » 2.86 »
N_2	4.99	5.09 » 5.47 »
Br_5	71.31	66.68 » 68.20 »

Nur als Huber das rothe Oel selbst analysirte, erhielt er 72.3 pCt. Brom. Ferner fand Huber bereits die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung beim Erhitzen mit Wasser oder gar Alkohol. Es entsteht dabei eine farblose Lösung, während Brom frei wird und entweicht bezw. auf den Alkohol einwirkt.

Aus dem Perbromid erhielt Huber durch Zusammenreiben mit Alkalien, am besten mit Ammoniak, die freie Base, welcher er die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Br_2N_2$ zuschreibt, obwohl er bei verschiedenen, übrigens nicht gut mit einander übereinstimmenden Analysen, fast stets zu wenig Wasserstoff gefunden hat.

	Berechnet	Gefunden von Huber			
C_{10}	37.50	36.91	35.69	36.67	36.39 pCt.
H_{12}	3.75	3.44	3.64	3.74	3.83 »
Br_2	50.00	52.45	49.86	—	— »
N_2	8.75	8.38	10.24	—	— »

Huber glaubt die geringe Uebereinstimmung der Analysen unter einander, namentlich was den Kohlenstoff betrifft, dadurch herbeigeführt, dass ein basisch reagirendes flüchtiges Spaltungsproduct der Verbrennung sich entzieht. Berücksichtigt man aber, dass die Verbrennungen im geschlossenen Rohr ausgeführt worden sind, so muss die zu gering gefundene Wasserstoffmenge noch mehr auffallen, als die meist zu gering gefundene Kohlenstoffmenge. — Dieses Dibromnicotin soll sowohl mit einem als auch mit zwei Aequivalenten Säure Salze bilden. Am wunderbarsten aber ist, dass sowohl das Perbromid als auch die freie Base beim Destilliren mit Kalilauge »reines Nicotin« liefern soll. Beilstein macht deshalb auch ein Fragezeichen.

Trotz dieser unaufgeklärten Verhältnisse ist die Untersuchung von Huber mit Sorgfalt ausgeführt und eine ganze Reihe von Thatsachen unzweifelhaft sichergestellt. Nur ist die von ihm angegebene Methode der Bereitung des Perbromids unangenehm, weil das Brom sowohl auf den Aether, als namentlich nachher beim Umkrystallisiren auf den Alkohol wirkt und dadurch die Ausbeute herabgedrückt werden muss. Daher giebt auch Laiblin an, dass es ihm nicht gelungen ist, nach dieser Methode die rothen Krystalle zu erhalten.

Im Jahre 1880 haben alsdann, an diese Untersuchung anknüpfend, Cahours und Etard einerseits, Laiblin andererseits zu gleicher Zeit und unabhängig von einander Brom auf Nicotin einwirken lassen. Cahours und Etard[1]) scheinen anzunehmen, die von Huber dargestellte rothe Verbindung sei $C_{10}H_{14}N_2Br_4 . HBr$ zusammengesetzt und dadurch entstanden, dass von dem zugesetzten Brom 4 Atome sich zu dem Nicotin anlagern, dass andererseits durch Einwirkung von Brom auf den Aether Bromwasserstoff entsteht, welcher mit dem $C_{10}H_{14}N_2Br_4$ sich verbindet. Sie haben daher Brom auf eine wässerige Nicotinlösung einwirken lassen und das flockig harzige Einwirkungsproduct in etwa 60° heissem Wasser (bei höherer Temperatur entweicht Brom) aufgelöst und beim Erkalten einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, von welchem sie mehrere Brombestimmungen gemacht und im Mittel 66.6 pCt. gefunden haben (sie theilen aber die einzelnen Analysen nicht mit). Darauf hin halten sie die rothen Nadeln für Nicotintetrabromid $C_{10}H_{14}N_2Br_4$. Sie geben noch an, dass die Nadeln in concentrirter Bromwasserstoffsäure sich lösen und dann nicht so leicht Brom abgeben. Die Angaben Huber's, dass aus seiner Verbindung durch Alkalien die freie Base $C_{10}H_{12}N_2Br_2$ entsteht, dass ferner durch schweflige Säure zwei Atome Brom reducirt werden, so dass in $C_{10}H_{13}N_2Br_5$ drei Atome Brom anders gebunden sein müssen, als die zwei letzten, werden von Cahours und Etard weder berücksichtigt noch erwähnt.

Laiblin[2]) endlich hat in zweierlei Weise Brom auf Nicotin einwirken lassen und nimmt an, in beiden Fällen dieselben Producte erhalten zu haben: er hat sowohl Nicotin mit Brom und Wasser auf 130—150° in geschlossenen Röhren erhitzt und dabei »wenig gefärbte« Krystalle erhalten, von denen er lediglich den Bromgehalt bestimmte und zwischen 56.58 und 59.01 pCt. fand, als auch Brom auf wässrige Nicotinlösung in offenem Gefäss reagiren lassen, wobei er unter gewissen Bedingungen rothgelbe Krystalle erhielt, aus denen er die freie Base mittels Ammoniak darstellte, jedoch nicht näher untersuchte. Er hält die wenig gefärbten und die rothgelben Krystalle für identisch mit den von Cahours und Etard beschriebenen, giebt ihnen jedoch die Formel $C_{10}H_{12}N_2Br_2 . 2HBr$.

Es fällt zunächst auf, dass Cahours und Etard aus dem Umstande, dass sie bei der Einwirkung von Brom auf wässrige Nicotinlösung statt auf eine Lösung des Alkaloïds in Aether ebenfalls die rothen Krystalle, wenn auch erst durch Auflösen in Wasser von 60°, erhielten, den Schluss ziehen, die Krystalle seien $C_{10}H_{14}N_2Br_4$, weil Brom und Wasser keine Bromwasserstoffsäure liefern. Nun würde

---

[1]) Compt. rend. 90, 1315 und Bull. Soc. Chim. 34, 457.

[2]) Diese Berichte XIII, 1212 und Bullet. Soc. Chim. 34, 151.

aber, wie sofort zu ersehen, nach der Auffassung der Reaction nach Huber die Bromwasserstoffsäure dem Wasserstoff des Nicotins und nicht dem des Aethers ihre Entstehung verdanken, und es ist nicht recht ersichtlich, wie sie aus der von ihnen angegebenen Anordnung des Versuchs die Zusammensetzung der rothen Krystalle lediglich auf Grund der Brombestimmungen zu $C_{10}H_{14}N_2Br_4$ erschliessen. Dazu kommt, dass Huber bereits gefunden hat, dass durch schweflige Säure zwei Atome Brom aus jedem Molekül seiner Verbindung zu Bromwasserstoffsäure reducirt werden. Wenn aber, wie Cahours und Etard behaupten, sein Bromproduct $C_{10}H_{14}N_2Br_4 . HBr$ gewesen wäre, so ist nicht recht einzusehen, warum zwei Bromatome reducirt werden, und nicht entweder alle vier oder kein einziges. Auch die Darstellung der freien Base, welcher Huber die Formel $C_{10}H_{12}N_2Br_2$ zuschreibt, ist bei der Auffassung der ursprünglichen Verbindung als $C_{10}H_{14}N_2Br_4 . HBr$ schwer verständlich. Es müssten danach falls nicht etwa die freie Base gar $C_{10}H_{14}N_2Br_2$ zusammengesetzt sein sollte, zwei Br mit 2 H des Nicotins als 2 HBr abgespalten werden, die zwei anderen aber an die Stelle der beiden H treten und zwar in Folge der Einwirkung von Ammoniak. Es würde also bei Gegenwart von freiem Ammoniak das Brom bromirend wirken.

Ich habe eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um die Producte der Einwirkung von Brom auf Nicotin zu erkennen, namentlich aber den Gang der Reaction und die günstigsten Bedingungen zur Bereitung der in reinem Zustande sehr schön krystallisirenden Verbindungen zu studiren und habe Folgendes ermittelt.

Die Einwirkung von Brom auf freies Nicotin giebt bei der stark basischen Natur des Alkaloïds zur Entstehung von schmierigen Nebenproducten Veranlassung, die die Erkennung der Reaction sehr erschweren. Besser ist es, Brom auf eine Lösung von Nicotin in Essigsäure oder in Bromwasserstoffsäure einwirken zu lassen. Dabei entsteht zunächst lediglich ein öliges Additionsproduct, aus welchem bei der Titrirung mit schwefliger Säure sämmtliches Brom als solches wieder abgespalten wird. Bei Anwendung einer essigsauren Nicotinlösung beginnt aber sehr bald die eigentliche Reaction, was daran zu erkennen ist, dass grössere Mengen Bromwasserstoffsäure sich nachweisen lassen. In jedem Falle ist es nothwendig, weniger als die berechnete Menge Brom anzuwenden, obwohl hierbei eine sehr erhebliche Menge der Base unverändert bleibt. Es entstehen nämlich zwei Verbindungen $C_{10}H_8N_2Br_2$ und $C_{10}H_8N_2Br_2O_2$, von denen die erstere ein sehr schwer lösliches und sehr schön krystallisirendes Perbromid $C_{10}H_8N_2Br_2 . HBr_3$ bildet, welches unstreitig Huber und in weniger reinem Zustande Cahours und Etard in Händen gehabt haben, während die letztere ein sehr schwer lösliches farbloses

Bromhydrat $C_{10}H_8N_2Br_2O_2 . HBr$ bildet, welches Laiblin in unreinem Zustande bereits erhalten hat. Das letztere Bromhydrat bildet sich in sehr kleiner Menge neben grossen Mengen des Perbromids der ersteren Base beim Erhitzen des oben erwähnten Additionsproductes von Brom zu Nicotin oder besser zu bromwasserstoffsaurem Nicotin in vielem Wasser auf etwa 60°. Dagegen entsteht dasselbe in reinem Zustande und in grosser Menge, wenn man Nicotin in der $2^1/_2$fachen Menge 20procentiger Bromwasserstoffsäure löst, dazu die $2^1/_2$fache (auf Nicotin berechnete) Menge Brom hinzufügt, und 10—12 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Vermehrung der Brommenge und Erhöhung der Temperatur vermindern die Ausbeute, indem schmierige Producte sich bilden, Vermehrung des Wassers lässt das Perbromid nebenher entstehen.

Darstellung des Perbromids, $C_{10}H_8N_2Br_2 . HBr_3$. Zu einer Lösung von Nicotin in etwa der 5 bis 6fachen Menge Essigsäure (von etwa 80—90 pCt.) setzt man nach und nach unter Kühlung die $3^1/_2$—4fache Menge Brom, welches ebenfalls mit etwa seiner 4—5fachen Menge Essigsäure verdünnt ist. Die bei jedesmaligem neuen Bromzusatz zuerst entstehende Trübung klärt sich beim Umschütteln auf, erst gegen Ende der Operation bleibt gewöhnlich die Flüssigkeit trübe, und es setzt sich nach kurzer Zeit ein dicker rother Syrup ab. Nach mehrstündigem Stehen löst man den Syrup entweder durch Umschütteln, oder falls dies nicht gelingt, durch mässiges Erwärmen der Flüssigkeit auf ca. 50—60° auf. Nach dem Erkalten bleibt die rothgefärbte Lösung völlig klar, scheidet aber über Nacht oder im Laufe von 2 Tagen eine reichliche Krystallisation prachtvoller rother Prismen ab. Setzt man zu der von den Krystallen abfiltrirten Lösung die dreifache Menge Wasser, so scheidet sich noch eine erhebliche Menge derselben Krystalle ab, die man jedoch zweckmässig erst nach zwei- bis dreitägigem Stehenlassen abfiltrirt. Die Krystalle sind monosymmetrische chromrothe Säulen oder gelbrothe flache Nadeln (aus Wasser), welche ziemlich leicht in warmer Essigsäure, sehr wenig in kaltem Wasser, sehr schwer in 50—60° warmem Wasser sich lösen, beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Brom zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen, welche beim Eindampfen einen dunkelgefärbten Syrup liefert, aber, wie aus dem Platindoppelsalz und dem Pikrat erkannt werden konnte, lediglich die Base $C_{10}H_8N_2Br_2$ als Bromhydrat enthält. Die Krystalle riechen im feuchten Zustande nach Brom, verlieren deshalb beim Trocknen etwas Brom, weshalb die Brombestimmungen stets zu wenig Brom ergeben, und schmelzen unter Zersetzung bei 163°.

Die folgenden Analysen sind mit Material verschiedener Darstellung ausgeführt, und zwar sind die Substanzen 1 und 2 aus essig-

saurer Lösung erhalten, Substanz 3, nach der Methode von Cahours und Etard bereitet, aus Wasser krystallisirt worden.

Ber. für $C_{10}H_8N_2Br_2.HBr_3$		Gefunden			
C	21.54	20.65	—	21.21	21.09 pCt.
H	1.61	2.08	1.97	2.11	2.01 »
Br	71.81	69.61	—	70.02	67.10 »
N	5.03	—	—	4.95	4.83 »

Die Substanz ist schwer verbrennlich. Die Hauptsorgfalt wurde auf die Bestimmung des Wasserstoffs verwendet, deshalb sind die Verbrennungen im offenen Rohr ausgeführt worden. Dagegen berechnet sich der Wasserstoff für $C_{10}H_{12}N_2Br_2.HBr_3 = 2.32$ pCt., für $C_{10}H_{14}N_2Br_4 . HBr = 2.67$ pCt.

Zur Constatirung der Verbindung als Perbromid wurden von Substanz 2 zwei Titrationen mit schwefliger Säure gemacht, indem eine gewogene Menge der Substanz mit überschüssiger Säure von bekanntem Gehalt geschüttelt wurde, wobei sie sich zu einer farblosen Flüssigkeit löste, und der Ueberschuss der schwefligen Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zurücktitrirt wurde. Man kann hierbei ohne Zusatz von Stärkekleister das Ende der Reaction sehr leicht erkennen, weil der erste Tropfen überschüssiger Jodlösung einen dunkelbraunen Niederschlag eines Perjodids hervorruft.

0.4442 g Substanz brauchten so viel schweflige Säure, als 15.33 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung entsprechen.

0.8050 g Substanz brauchten so viel schweflige Säure, als 26.7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung entsprechen.

Die gefundenen Zahlen entsprechen 27.6 und 26.53 pCt. wirksamen Broms. Ein Perjodid der Zusammensetzung $C_{10}H_8N_2Br_2 . HBr_3$ würde 2 Br oder 28.72 pCt. als wirksames Brom enthalten. Da die Substanz beim Trocknen, wie auch die oben angegebene Gesammtbrom-Bestimmung ergeben hat, etwas Brom verloren hatte, musste selbstverständlich gerade die Bestimmung des freien Broms zu wenig Brom liefern.

Um den Verlauf der Reaction zu erkennen, wurden, ehe die Zusammensetzung der Verbindung ermittelt war, mehrere Versuche in folgender Weise ausgeführt.

1. Nicotin wurde in so viel wässeriger Bromwasserstoffsäure gelöst, dass auf jedes Mol. Nicotin 2HBr kamen, dann unter Umschütteln vier Atome Brom hinzugefügt. Nach einigem Stehen hatte sich ein dickes rothes Oel abgesetzt, während das darüberstehende Wasser durch Spuren von Brom etwas gefärbt war. Die wässerige Lösung wurde auf ihren Säuregehalt geprüft.

10 ccm der wässerigen, ursprünglichen Bromwasserstofflösung brauchten zur Neutralisation 14.6 ccm 10procentige Natronlauge.

20 ccm der über dem Nicotinbromid befindlichen Säure brauchten zur Neutralisation 14.2 ccm Natronlauge. Es war demnach genau die Hälfte der Bromwasserstoffsäure, oder ein Mol. Bromwasserstoff zur Bildung des ausgeschiedenen rothen Oels verbraucht worden. Dagegen hatte sich keine Bromwasserstoffsäure neu gebildet.

Bei einem neuen in gleicher Weise angestellten Versuch wurde einmal nach 12-, ein anderes Mal nach 24stündigem Stehenlassen die gesammte Masse mit überschüssiger schwefliger Säure versetzt, wodurch in kürzester Zeit eine farblose Lösung entstand, und der Ueberschuss der schwefligen Säure zurücktitrirt. Es wurde jedesmal genau so viel schweflige Säure zur Reduction des rothen Oels gebraucht, als der Gesammtmenge des zugesetzten Broms entspricht. Folglich war das rothe Oel lediglich ein Additionsproduct des bromwasserstoffsauren Nicotins von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2 . HBr . Br_4$. Das Oel zeigte bei einem zu diesem Zweck angestellten Versuche auch nach mehrtägigem Stehen keine Neigung zur Krystallisation.

Nun wurden die Versuche in der Weise abgeändert, dass statt der wässerigen Bromwasserstoffsäure, Essigsäure von etwa 80 pCt. verwendet wurde.

5 g Nicotin wurden in je 50 g Essigsäure gelöst, dazu 15 g Brom, mit 50 g Essigsäure verdünnt, langsam hinzugefügt und die Mischung zu 200 ccm aufgefüllt. Das zuerst gegen Ende der Operation sich ausscheidende Oel, sicherlich dieselbe Verbindung wie bei den vorhererwähnten Versuchen, löste sich allmählich beim Umschütteln vollkommen klar auf. Von der Lösung wurden sofort 10 ccm zur Bestimmung etwa entstandener Bromwasserstoffsäure, und zweimal 50 ccm zur Bestimmung des durch schweflige Säure reducirbaren Broms benutzt. Die letzteren brauchten zur Reduction 53.75 und 52.5 ccm $^1/_2$Normalsäure, es würden demnach in den gesammten 200 ccm 8.5 g reducirbaren Broms vorhanden gewesen sein (ca. $^1/_2$ Stunde nach Beginn der Operation und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung), d. h. 6.5 g Brom waren bereits zur Bildung von Bromwasserstoffsäure und von gebromtem Nicotinderivat verbraucht. Die erwähnten zur Bromwasserstoffbestimmung entnommenen 10 ccm wurden durch Hindurchblasen von Luft fast farblos gemacht, mit Wasser verdünnt und mit Silbernitrat gefällt. Erhalten 0.5833 g AgBr = 0.2482 g Br. In der Gesammtlösung würden also 4.964 g (20 × 0.2482) Br als HBr vorhanden gewesen sein. Es wären also von 6.5 g Br 4.964 g als HBr gebildet, der Rest von 1.536 g Br in das Nicotinmolekül substituirend eingetreten.

Nach der Gleichung $C_{10}H_{14}N_2 + 10Br = C_{10}H_8Br_2N_2 . HBr_3 + 5HBr$ würden auf je 2Br substituirenden Broms je 6HBr entstehen, was mit den gefundenen Zahlen ziemlich übereinstimmt.

Der Rest der Lösung wurde stehen gelassen. Ueber Nacht hatte sich eine reichliche Krystallisation von $C_{10}H_8Br_2N_2 . HBr_3$ abgeschieden. Nach 3tägigem Stehen wurde die noch immer roth gefärbte Masse in der Weise weiter verarbeitet, dass wiederum 10 ccm der Lösung zur HBr-Bestimmung entnommen und der Rest mit der Krystallmasse mittels schwefliger Säure reducirt wurde.

Die 10 ccm lieferten nach Verjagung sämmtlichen freien Broms mittels Durchblasens von Luft bis zur Farblosigkeit 0.762 g AgBr = 0.3243 g Br. Auf 200 ccm würden also 6.486 g Br in Form von HBr vorhanden sein, abgesehen von der in dem abgeschiedenen Perbromid enthaltenen, aber nicht direct bestimmten Bromwasserstoffsäure, welche, wie aus der Reduction der Krystallmasse mit schwefliger Säure hervorgeht, etwa 0.46 g betragen hat, so dass also nach drei Tagen 6.945 g Br in HBr sich verwandelt haben.

Zur Reduction wurden zuerst 50 ccm der Flüssigkeit und dann die übrig gebliebene Masse mit den Krystallen benutzt. Verbraucht wurde so viel schweflige Säure, dass auf die Gesammtmasse ein Gehalt von 5.7 g reducirbaren Broms (in Form von freiem Brom und von Perbromid) sich berechnet. Es sind also gefunden worden:

6.945 g Br., welches in HBr sich verwandelt hatte,

5.70 g Br, welches theils frei, theils als Perbromid vorhanden war, also zusammen 12.645 g Brom, während 2.355 g Brom für Wasserstoff in das Nicotinmolekül eingetreten war. Also auch hier ist das Verhältniss des substituirenden Broms zu dem in HBr verwandelten wie 1:3 (2.355:6.945), oder der oben gegebenen Umsetzungsgleichung entsprechend.

Danach ist, auch wenn die Analysen des Perbromids bezüglich des Wasserstoffs nicht die Formel $C_{10}H_8N_2Br_2 . HBr_3$ sichergestellt hätten, auf indirectem Wege die Zusammensetzung desselben ermittelt worden, denn die Reaction muss in dem Sinne der Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_{14}N_2 + 10Br = C_{10}H_8N_2Br_2 + 6HBr + 2Br$$
$$= C_{10}H_8N_2Br_2 . HBr_3 + 5HBr.$$

Des Weiteren geht aus diesen Versuchen hervor, dass bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger bromwasserstoffsaurer Lösung Nicotin und Brom auch nach mehreren Tagen kaum anders als sich direct mit einander zu einem Oel verbindend reagiren, dass dagegen in essigsaurer Lösung von den 15 g Brom ca. 5.3 g, d. h. mehr als $^1/_3$, bereits nach einer halben Stunde, und ca. 13 g, also fast die gesammte Menge, innerhalb dreier Tage zur Bildung des schön krystallisirenden Perbromids verbraucht werden.

Aus dem Perbromid lässt sich, wie bereits Huber gefunden hat, leicht die freie Base darstellen. Freilich besitzt diese Base nicht die

von Huber ihr zugeschriebene Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2Br_2$, sie ist also nicht Dibromnicotin, wie bereits die von Huber ausgeführten Analysen bezüglich des Wasserstoffs beweisen, sondern $C_{10}H_8N_2Br_2$:

Ber. für $C_{10}H_8Br_2N_2$	Gefunden von Huber				Ber. für $C_{10}H_{12}Br_2N_2$
H 2.53	3.44	3.64	3.74	3.83	3.75 pCt.

wobei zu berücksichtigen, dass bei den anderen Analysen von Huber der Wasserstoff beträchtlich zu hoch gefunden worden ist. Ich habe die freie Base dargestellt, aber sie vorläufig nicht analysirt, weil ich ihre Zusammensetzung als genügend feststehend betrachte.

Die freie Base möchte ich vorläufig als Dibromdehydronicotin bezeichnen, nicht als Dibromdipyridin, weil, wie später gezeigt werden soll, das Nicotin aller Wahrscheinlichkeit nach kein Dipyridinderivat ist.

Das Dibromdehydronicotin ist eine einsäurige Base. In freiem Zustande entsteht es nach der von Huber bereits ermittelten Weise durch Zusammenreiben seines oben beschriebenen Perbromids $C_{10}H_8Br_2N_2 . HBr_3$ mit Ammoniak. Sein Bromhydrat ist sehr leicht in Wasser löslich, sein Pikrat zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit aus, auch sein Platindoppelsalz bildet sehr schöne schwer lösliche lange Nadeln.

Ich habe das Perbromid sowohl durch Kochen mit Wasser als auch durch schweflige Säure zersetzt. Erhitzt man das Perbromid mit Wasser, so schmilzt es, bildet bald unter Entwicklung von Brom eine rothe Lösung, beim Kochen aber wird die Lösung plötzlich farblos. Dampft man dieselbe ein, so erhält man nur einen braunschwarzen, nicht krystallisirenden Syrup. Fügt man zur Lösung eine kaltgesättigte wässerige Lösung von Pikrinsäure, so erhält man einen harzigen, sehr bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser sich löst und daraus in grossen gelben, stark glänzenden und stark lichtbrechenden Prismen krystallisirt, bei 180° schmilzt, nachdem er sich bei ca. 177° dunkel zu färben begonnen hat, und kurz nachdem er geschmolzen unter starkem Aufschäumen sich zersetzt. Genau dasselbe Pikrat erhält man, wenn man das bei Zusatz von 6—8 Atomen Brom zu einer Lösung von Nicotin in wässeriger Bromwasserstoffsäure sich abscheidende dicke rothbraune Oel mit Wasser bis zum Verschwinden der auftretenden Bromdämpfe kocht und die Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Ebenso entsteht das Pikrat freilich in nicht ganz reinem Zustande, wenn das Perbromid mittels wässeriger schwefliger Säure zur farblosen Lösung gebracht und die letztere mit Pikrinsäure versetzt wird. Die Zusammensetzung des Pikrats ist $C_{10}H_8N_2Br_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Es verbindet sich also das Dibromdehydronicotin, abweichend von dem Nicotin und dessen bisher bekannten nächsten

Derivaten, nicht mit 2 Mol. Pikrinsäure, sondern nur mit einem Mol. Die Analyse eines aus dem rohen Oel dargestellten Pikrats hat folgende Zahlen ergeben (I) und in einem mittels schwefliger Säure aus dem Perbromid bereiteten Pikrat wurde folgender Bromgehalt (II) gefunden:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2Br_2.C_6H_3N_3O_7$	Gefunden	
C	35.23	34.66	— pCt.
H	2.02	3.31	— »
N	12.84	12.55	— »
Br	29.36	28.41	28.88 »

Da die Verbrennung im geschlossenen Rohr ausgeführt werden musste, ist der Wasserstoff zu hoch gefunden worden.

Das Platindoppelsalz, welches übrigens bereits von Huber dargestellt worden ist, wurde in der Weise bereitet, dass das Perbromid mit Wasser bis zur Farblosigkeit gekocht, die Lösung zur Entfernung der vielen Bromwasserstoffsäure mit frisch gefälltem Silberchlorid geschüttelt und das Filtrat mit Platinchlorid gefällt wurde. Es schieden sich allmählich lange gelbe Nadeln ab, die sehr wenig in Wasser sich lösen und beim Erhitzen oberhalb 200° sich dunkelbraun zu färben beginnen, ohne selbst bei 250° zu schmelzen. Seine Zusammensetzung ist $(C_{10}H_8N_2Br_2.HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.64	18.08 pCt.

Eine von dem Dibromdehydronicotinperbromid völlig verschiedene Verbindung entsteht, wenn man Nicotin mit Brom und Wasser in geschlossenem Gefäss erhitzt. Ich habe eine grosse Reihe von Versuchen gemacht, um günstige Bedingungen für die bequeme Bereitung dieser Verbindung aufzufinden, bis sich schliesslich das bereits oben erwähnte Verfahren als zweckmässig herausgestellt hat.

Je 10 g Nicotin werden in 25 g 20proc. wässeriger Bromwasserstoffsäure gelöst, dazu 25 g Brom gesetzt, die Röhre, in welcher die Mischung vorgenommen wird, zugeschmolzen und im Wasserbade 10 bis 12 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt zeigt sich alsdann nach dem Erkalten in einen Krystallbrei verwandelt, bei welchem die Krystalle gar nicht, die Flüssigkeit wenig gefärbt ist. (Nimmt man mehr Brom, so erhält man tiefgefärbte dicke Flüssigkeiten, aus denen nur schwer die Verbindung in reinem Zustande erhalten wird.) Man saugt die Krystalle ab und krystallisirt sie einmal aus Wasser um. Die Mutterlauge, welche noch viel unverändertes Nicotin enthält, kann man durch Zusatz von Brom in das Bromadditionsproduct verwandeln, welches durch Erwärmen mit Essigsäure in Lösung gebracht, in das oben be-

schriebene Perbromid übergeführt wird, oder besser man macht das Nicotin daraus frei und destillirt es ab.

Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_8Br_2N_2O_2.HBr$, können also als bromwasserstoffsaures Dibromdioxydehydronicotin bezeichnet werden. Sie scheiden sich aus wässeriger Lösung in Form feiner weisser Nadeln, oder farbloser, stark glänzender flächenreicher Prismen ab, sind schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, indem sie bei etwa 200° sich zu färben beginnen. Sie sind schwer verbrennlich.

	Berechnet für $C_{10}H_8Br_2N_2O_2.HBr$	Gefunden	
C	27.97	28.04	27.11 pCt.
H	2.10	2.38	2.10 »
N	6.53	6.51	— »
Br	55.95	55.79	55.97 »

Ausserdem wurde durch directes Fällen der Lösung mit Silbernitrat das als Bromwasserstoffsäure in dem Salz enthaltene Brom bestimmt.

	Berechnet in $C_{10}H_8Br_2N_2O_2.HBr$	Gefunden	
Br	18.65	18.64	19.04 pCt.

Die Analysen sind mit Material verschiedenster Darstellung ausgeführt worden.

Die wässerige Lösung des Salzes giebt auf Zusatz von Alkalien einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag der freien Base, welche gelegentlich eines Versuchs zur Zersetzung derselben in folgender Weise erhalten worden ist. Es wurde das Salz in heisser wässeriger Lösung mit heisser Barytlösung versetzt. Dabei entstand eine harzige Fällung, die in überschüssiger Barytlösung klar und leicht sich löste. Bei halbstündigem Kochen wird diese Lösung, abgesehen von etwas Dunkelfärbung, nicht verändert. Neutralisirt man die Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich die Base in kleinen körnigen Krystallen aus, die kaum in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser sich lösen, bei 196° unter Zersetzung schmelzen und sowohl in Säuren wie in Alkalien und alkalischen Erden löslich sind. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung

$C_{10}H_8Br_2N_2O_2$.

	Ber. für $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$	Gefunden	
C	34.48	34.74	pCt.
H	2.30	2.57	»
N	8.05	7.99	»
Br	45.98	46.13	»

Oxydation des Dibromdioxydehydronicotins.

Um zu erfahren, ob die beiden Brom- und die beiden Sauerstoffatome zum Theil auch in den Pyridinring eingetreten sind oder nicht, wurde das bromwasserstoffsaure Dibromdioxydehydronicotin mittels Kaliumpermanganat oxydirt.

Zwar giebt Laiblin an, dass die freie Base, welche er erhalten aber nicht näher untersucht hat, bei der Oxydation glatt Nicotinsäure liefere. Da jedoch wahrscheinlich diese freie Base das sauerstofffreie Dibromdehydronicotin gewesen ist, musste für die bisher unbekannte sauerstoffhaltige Base in gleicher Weise der Versuch entscheiden. Es wurden deshalb 5 g des Bromhydrats in heissem Wasser gelöst und mit 4proc. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis auch bei halbstündigem Erwärmen im Wasserbade die Flüssigkeit rothgefärbt blieb. Da bei der Oxydation die Lösung saure Reaction annahm, wurde etwas Kaliumcarbonat hinzugefügt. Nach beendeter Oxydation, zu welcher etwa 125 ccm Kaliumpermanganat verbraucht worden waren, wurde filtrirt, das Filtrat verdampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung wieder verdampft und das zurückbleibende Salz in Wasser gelöst, mit Silbernitrat versetzt und durch Auflösen in heissem Wasser das verunreinigende Bromsilber entfernt. Beim Erkalten schieden sich lange Nadeln ab, welche als nicotinsaures Silber sich erwiesen.

Ber. für $C_6H_4NO_2Ag$		Gefunden
Ag	46.96	46.86 pCt.
N	6.05	6.45 »

Es ist demnach in dem Dibromdioxydehydronicotin der Pyridinring unverändert erhalten und alle Substituenten in dem wasserstoffreichen Theil $C_5H_{10}N$ befindlich.

Das Dibromdioxydehydronicotin soll später eingehend studirt werden.

II. Verhalten des Dibromdehydronicotins gegen starke Basen. In der oben mehrfach erwähnten Abhandlung giebt Huber an, dass das Dibromdehydronicotinperbromid $C_{10}H_8Br_2N_2 . HBr_3$ durch Kalilauge zunächst in die freie Base übergeführt, bei längerer Berührung mit der Lauge aber weiter zersetzt würde. Ferner giebt er an, dass beim Kochen mit Kalilauge sowohl das Perbromid als auch die freie Base Nicotin liefern. Letztere Angabe beruht jedenfalls auf falscher Beobachtung. Wahrscheinlich hat Huber ein unreines, nicotinhaltiges Präparat verwendet und lediglich das Nicotin wiedergefunden, die Zersetzungsproducte des gebromten Products dagegen übersehen, was auch sehr leicht geschehen konnte. Denn beim

Kochen des Dibromdehydronicotins mit Basen entstehen Methylamin, Oxalsäure und ein dritter stickstoffhaltiger Körper, welcher bisher nicht hat isolirt werden können, weil er keine schwerlöslichen Verbindungen zu liefern vermag. Nach meinen bisherigen Erfahrungen halte ich dieses dritte Product für ein Alkin des Pyridins, ähnlich den von Ladenburg und seinen Schülern beschriebenen Alkinen, welche ebenfalls weder mit Wasserdämpfen flüchtig sind, noch leicht abscheidbare Verbindungen liefern. Es wird selbstverständlich meine nächste Aufgabe sein, dieses dritte Spaltungsproduct zu isoliren und seine Zusammensetzung sicherzustellen. Denn wenn dasselbe thatsächlich die von mir vermuthete Verbindung ist, so würde man mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitution des Dibromdehydronicotins und des Nicotins selbst erschliessen können. Eines aber ist schon jetzt im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung der Nicotinconstitution recht wahrscheinlich geworden, dass nämlich zwar das Nicotin aus einem Pyridinkern und einem zweiten wasserstoffreicheren Kern besteht, dass dieser zweite aber kein hydrirter Pyridinring ist, sondern dass am Stickstoff eine Methylgruppe sich befindet, also das $C_{10}H_{14}N_2$ sich zusammensetzt aus $C_5H_4N \cdot C_4H_7 \cdot NCH_3$. Nun giebt aber Laiblin an, dass er beim Erhitzen von Nicotin mit Salzsäure auf 250° kein Chlormethyl erhalten habe, und man hat wegen dieser Angabe das Fehlen einer Methylgruppe am Stickstoff des Nicotins als erwiesen betrachtet. Allein die Abspaltung von Methylamin aus dem Dibromdehydronicotin geschieht mit solcher Leichtigkeit und in so auffallend glatter Weise (man erhält stets die berechnete Menge desselben und stets sofort in vollkommen reinem Zustande, so dass daraus bereitetes Chlorhydrat oder Platinsalz direct analysenrein ist) ohne dass neben dem Methylamin irgend ein basisches flüchtiges Nebenproduct sich bildet, dass man zu der Annahme gezwungen ist, das Methyl des Methylamins sei bereits im Dibromdehydronicotin vorhanden und der Stickstoff durch die beiden Bromatome so leicht abspaltbar, dass man das Methylamin in so auffallend leichter Weise bekommen kann. Wenn aber die Gruppe NCH_3 im Dibromdehydronicotin vorhanden ist, muss sie auch im Nicotin selbst sich befinden. Daher muss die Einwirkung starker Säuren auf das Nicotin einer nochmaligen Prüfung unterzogen werden.

Um oxydirende Nebenreactionen, welche bei der directen Einwirkung von Basen auf das Perbromid in Folge der Entstehung von unterbromiger Säure sich vollziehen müssen, zu vermeiden, habe ich die Versuche in folgender Weise ausgeführt.

Gut krystallisirtes trockenes Perbromid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge schwefliger Säure versetzt und unter Umschütteln zur völlig farblosen Flüssigkeit gelöst. Darauf wurde eine warme Lösung von Bariumhydrat hinzugefügt, bis die Flüssigkeit

stark alkalisch reagirte, von dem Niederschlag von Bariumsulfat und etwas Bariumsulfit abfiltrirt und dann unter Einleiten von Wasserdampf so lange zum Kochen erhitzt, als das Destillat noch alkalische Reaction zeigte. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft, nachdem durch Ausschütteln mit Aether sich gezeigt hatte, dass neben der Base keine flüchtige etwa indifferente Verbindung in demselben sich befand, und der hinterbleibende Salzrückstand entweder in Alkohol gelöst, (er zeigte sich vollkommen und leicht löslich) und daraus mit Aceton gefällt, oder in das Platinsalz verwandelt. Das Salz erwies sich als reines Methylaminchlorhydrat.

Die nach Verjagung des Methylamins hinterbliebene, stark dunkel gefärbte Lösung wurde von einem entstandenen schweren Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat von noch vorhandenem Bariumhydrat durch Einleiten von Kohlensäure befreit, abermals filtrirt und in verschiedener Weise erfolglos die neben dem vielen Brombarium darin befindliche qualitativ nachgewiesene stickstoffhaltige Verbindung zu isoliren gesucht. Der erwähnte Barytniederschlag wurde durch Waschen mit sehr verdünnter Essigsäure von einer geringen Beimengung von Carbonat befreit und direct analysirt. Er zeigte sich als das aus kochender Flüssigkeit mit $^1/_2$ Wasser sich abscheidende Bariumoxalat: $BaC_2O_4 + {}^1/_2 H_2O$.

Das salzsaure Methylamin wurde in glänzenden, etwas hygroskopischen, grossen, bei 230—231° schmelzenden Blättern erhalten.

Ber. für $CH_5N.HCl$		Gefunden
N	20.74	20.98 pCt.
Cl	52.59	52.49 »

Das bei einem anderen Versuch erhaltene Salz wurde in das Platindoppelsalz verwandelt, von welchem 0.1127 g Substanz 0.0464 g Platin gaben, d. h. 41.08 pCt., während das Platindoppelsalz des Methylamins 41.18 pCt. Platin enthält.

Aus je 30 g des Perbromids des Dibromdehydronicotins wurden fast 4 g salzsaures Methylamin erhalten, das ist die berechnete Menge, wenn von den beiden Stickstoffatomen nur das eine in Form von Methylamin abgespalten wird.

Das neben dem Methylaminsalz erhaltene Bariumoxalat lieferte folgende Zahlen:

Ber. für $C_2O_4Ba + {}^1/_2 H_2O$		Gefunden
C	10.26	10.68 pCt.
H	0.41	0.59 »
Ba	58.55	57.79 »

Nimmt man, wie oben auseinandergesetzt, das dritte Zersetzungsproduct des Dibromdehydronicotins als Alkin an, so würde vielleicht die Reaction im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_8Br_2N_2 + 2\,Ba(OH)_2 + H_2O = CH_5N + C_2O_4Ba + BaBr_2 + C_7H_9NO.$$

Die leicht abzuleitenden Schlüsse über die Constitution des Nicotins behalte ich mir bis nach Isolirung des dritten Spaltungsproducts vor.

In hohem Maasse bemerkenswerth ist, dass unter denselben Bedingungen, unter welchen das Dibromdehydronicotin so leicht gespalten wird, das Dibromdioxydehydronicotin keinerlei Zersetzung erleidet.

Bei Ausführung dieser Versuche bin ich von Hrn. Röwer eifrig unterstützt worden.

---

426. Karl Seubert und G. Rauter: Ueber den Wassergehalt des Cuprioxalats und des Cuprioxalat-Ammoniaks.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Gelegentlich der Darstellung des Kupferoxalats und seiner Ammoniakverbindung hatten wir Veranlassung, die Angaben über die Zusammensetzung dieser Salze zu vergleichen, und machten dabei die Wahrnehmung, dass dieselben unter sich und mit unseren Befunden nicht ganz übereinstimmten. Es wurden daher die betr. Salze in dieser Richtung von uns einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen.

Nach Haussmann und Löwenthal[1]) enthält Kupferoxalat bei 100° noch 10.49 pCt. Wasser und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $CuO . C_2O_3 . HO = CuC_2O_4 . H_2O$; Löwe[2]) dagegen giebt dem lufttrockenen Salze die Formel $2CuO . C_4O_6 . HO = CuC_2O_4 . {}^1/_2H_2O$ und bemerkt dazu, dass es auch bei 120° noch nicht ganz wasserfrei sei. Die von uns erhaltenen Ergebnisse bestätigen, wie nachstehend gezeigt werden soll, im Wesentlichen die Angaben von Löwe.

Das Kupferoxalat zu unseren Versuchen wurde durch Fällen einer Lösung von Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Natrium-

[1]) Ann. d. Chem. 89, 108.

[2]) Jahresber. f. Chem. 1860, 243.

oxalat dargestellt und, da es sich seiner feinpulverigen Beschaffenheit wegen nur schwierig auswaschen liess, durch Auflösen in Ammoniak und Eingiessen dieser Lösung in verdünnte Essigsäure gereinigt.

Es stellte nach dem Trocknen ein hellblaues, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinendes, unfühlbares Pulver dar, das sich in Salzsäure, aber nicht in Salpetersäure löste.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes dienten Proben, die theils nur lufttrocken geworden waren, theils ein, bezw. vier Monate über Schwefelsäure gelegen hatten.

Neben dem Gewichtsverlust beim Erhitzen auf bestimmte Temperaturen wurde zur Controle auch der Kupfergehalt bestimmt, meist in der Weise, dass das Salz geglüht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Kupfer elektrolytisch abgeschieden wurde; nur in einem Falle führten wir den Glührückstand durch Abdampfen mit Salpetersäure und Erhitzen in Kupferoxyd über.

Analyse I. Die nur eben lufttrockene Substanz lieferte aus 0.3184 g 0.1212 g Kupfer oder 38.07 pCt. 0.7897 g derselben verloren beim Erhitzen auf 80—90° 0.0310 g oder 3.93 pCt. an Gewicht, bei 130 — 140° betrug der Gewichtsverlust 0.0365 g oder 4.62 pCt., wobei sich jedoch schon beginnende Zersetzung bemerkbar machte, und bei 170 — 180° stieg derselbe unter weiter fortschreitender Zersetzung auf 0.0805 g oder 10.19 pCt.

Analyse II. Eine zweite Probe des Salzes, die einen Monat über Schwefelsäure gestanden, lieferte aus 0.5228 g Substanz 0.2049 g oder 39.19 pCt. Kupfer und die gleiche Menge verlor bei 95 — 105° 0.0114 g oder 2.18 pCt. an Gewicht.

Analyse III. Nach viermonatlichem Stehen über Schwefelsäure verloren 1.8421 g Substanz bei 100° noch 0.0249 g oder 1.35 pCt. an Gewicht und 0.4960 g derselben lieferten 0.2447 g Kupferoxyd, entspr. 39.39 pCt. Kupfer.

Der theoretische Wassergehalt beträgt

für $CuC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$ = 5.61 pCt.
» $CuC_2O_4 . H_2O$ = 10.63 »

Die beobachtete Gewichtsabnahme war

I. für das lufttrockene Salz { bei 80—90° = 3.93 pCt. / » 130—140° = 4.62 » / » 170—180° = 10.19 »

II. nach einmonatlichem Stehen über Schwefelsäure, bei 95—105° = 2.18 pCt;

III. nach viermonatlichem Stehen über Schwefelsäure, bei 100° = 1.35 pCt.

Es stimmt die Gewichtsabnahme daher mit keiner der obenstehenden Formeln überein, wenn man berücksichtigt, dass in den Fällen,

in welchen 4.62 und 10.19 pCt. Gewichtsverlust beobachtet wurden, die Substanz schon deutliche Zersetzung zeigte.

Einen sichereren Schluss auf die Zusammensetzung des Salzes gestattet die Bestimmung des Kupfergehaltes. Derselbe berechnet sich für

CuC_2O_4	zu	41.85	pCt. Kupfer
$CuC_2O_4 . {}^1/_4 H_2O$	»	40.64	» »
$CuC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$	»	39.50	» »
$CuC_2O_4 . H_2O$	»	37.40	» »

Für das luftrockene Salz ergab sich derselbe zu 38.07 pCt., für das einen Monat über Schwefelsäure getrocknete zu 39.19, nach vier Monaten 39.39 pCt. In den beiden letzten Fällen entspricht also der Kupfergehalt hinreichend genau der Formel $CuC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$.

Bezogen auf die in höherer Temperatur getrockneten Substanzen ergiebt sich der Gehalt an Kupfer

	bei 80—90°	95—105°	100°
Cu	39.62	40.07	39.93 pCt.

Es stimmt also hier am ehesten auf ein Salz der Zusammensetzung $CuC_2O_4 . {}^1/_4 H_2O$.

Es hat sich demnach Folgendes ergeben:

Das gefällte Kupferoxalat enthält lufttrocken etwas weniger als 1 Molekül Wasser; bei längerem Stehen über Schwefelsäure entspricht es der Formel $CuC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$, ebenso das bei 80—90° getrocknete Salz. Zwischen 95 und 105° geht der Wassergehalt auf $^1/_4$ Molekül zurück; dieser Rest lässt sich durch Erhitzen nicht austreiben, ohne dass gleichzeitig eine tiefergreifende Zersetzung des Salzes beginnt. Die beständigste Form des wasserhaltigen Kupferoxalates ist demnach $CuC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$.

Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak oder Cuprioxalat-Ammoniak.

Löst man oxalsaures Kupfer im Ueberschuss von Ammoniak auf und lässt die tiefblaue Lösung eindunsten, so scheiden sich dunkelblaue, anscheinend trikline Krystalle aus, denen Vogel[1]) die Formel $CuO . C_2O_3 . NH_3 . HO = CuC_2O_4 . 2NH_3 . H_2O$ zuschreibt.

Dieselben werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von hellblauem Cuprioxalat zersetzt; beim Kochen fällt schwarzes Kupferoxyd. Beim Liegen an der Luft zerfallen die

[1]) Handwörterbuch der Chemie von Liebig etc. Bd. V, 799; Beilstein, Handbuch der org. Chem. 2. Aufl. Bd. I, 582.

Krystalle unter Abgabe von Wasser und Ammoniak zu einem hellblauen Pulver; rascher tritt diese Zersetzung beim Stehen des Salzes über Schwefelsäure ein, doch betrug auch hier selbst bei längerer Dauer der Gewichtsverlust nicht mehr als 20.33 pCt., während derselbe bei völligem Entweichen von Wasser und Ammoniak den Betrag von 25.61 pCt. hätte erreichen müssen. Die qualitative Untersuchung zeigte, dass bei diesem Punkte zwar alles Wasser abgegeben war, die Substanz jedoch noch Ammoniak enthielt.

Die zur Kontrolle vorgenommene Kupferbestimmung deutete jedoch auf eine andere Zusammensetzung des Salzes als die der obigen Formel entsprechende hin, weshalb eine ausführliche Analyse geboten erschien:

In Anal. I wurde der Kupfergehalt durch Glühen des Salzes im bedeckten Tiegel, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und elektrolytische Ausfällung des Kupfers ermittelt.

0.5722 g Substanz lieferten 0.1637 g oder 28.61 pCt. Kupfer.

In den Anal. II and IV wurde die Substanz anhaltend mit Natronlauge gekocht, von dem abgeschiedenen Kupferoxyd abfiltrirt und aus dem Filtrat die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt, nach dem Glühen der Aetzkalk gewogen und auf den Rest der Oxalsäure, C_2O_4, umgerechnet.

Es wurden so erhalten:

Anal. II: Aus 0.9779 g Salz 0.2479 g Calciumoxyd, entsprechend 39.83 pCt. Oxalsäurerest, C_2O_4;

Anal. IV: Aus 0.5843 g Salz 0.1475 g Calciumoxyd, entsprechend 39.66 pCt. Oxalsäurerest.

Bei diesem Versuch wurde ferner das abgeschiedene Kupferoxyd in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch gefällt.

Aus 0.5843 g Substanz wurden erhalten 0.1675 g Kupfer oder 28.67 pCt.

Zur Bestimmung des Ammoniaks endlich wurde die Substanz unter Zusatz von Weinsäure in überschüssiger Natronlauge gelöst, um das Stossen zu verhüten, das Ammoniak durch Kochen ausgetrieben und in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Das entstandene Chlorammonium wurde in Ammoniumplatinchlorid übergeführt und als solches gewogen.

Aus 1.1009 g Substanz wurden 2.2107 g $(NH_4)_2PtCl_6$ erhalten, entspr. 15.44 pCt. Ammoniak.

Aus den analytischen Ergebnissen geht mit Bestimmtheit hervor, dass die Zusammensetzung des Salzes der Formel $CuC_2O_4 . 2NH_3 . 2H_2O$ entsprach, wie nachstehende Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werthe zeigt:

	Berechnet für $CuC_2O_4.2NH_3.2H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
Cu	28.60	28.61	—	—	28.67 pCt.
C_2O_4	39.74	—	39.83	—	39.66 »
$2NH_3$	15.40	—	—	15.44	— »
$2H_2O$	16.26	—	—	—	— »
	100.00				

Das Material zu den Analysen I und II war durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung, dasjenige zu III und IV durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der Auflösung von Cuprioxalat in concentrirtem Ammoniak erhalten worden.

Cuprioxalat-Pyridin.

Rührt man trockenes oxalsaures Kupfer mit Pyridin zusammen, so ballt sich das vorher pulverige Salz rasch zusammen, nimmt einen rein himmelblauen Farbenton an und erweist sich nun bei der Betrachtung unter dem Mikroskop nicht mehr amorph, sondern als aus kleinen, fast farblosen, durchsichtigen Säulchen bestehend.

Nach dem Abgiessen des überschüssigen Pyridins und Abpressen zwischen Filtrirpapier bildet das neue Salz ein hellblaues Pulver, das stark nach Pyridin riecht, beim Liegen an der Luft oder gelindem Erwärmen solches abgiebt und bei etwa 130° sich zu zersetzen beginnt, bei stärkerem Erhitzen aber mit stark russender, gelber, grüngesäumter Flamme verbrennt.

Die Analyse des Salzes durch Bestimmung des Kupfers und der Oxalsäure ergab Werthe, welche darauf hinweisen, dass dasselbe analog der Ammoniakverbindung 2 Mol. Pyridin enthält. Bei längerem Liegen an der Luft, sowie beim Aufbewahren der Substanz über Schwefelsäure trat schliesslich Gewichtskonstanz ein und die beiden Proben enthielten dann fast genau gleichviel Kupfer bezw. oxalsaures Kupfer.

	Berechnet für $CuC_2O_4.2C_5H_5N$	Gefunden I.	II.
CuC_2O_4	48.91	52.90	52.86 pCt.

Bestimmung I wurde mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz, II mit einem Präparat ausgeführt, das vier Monate an der Luft gelegen hatte.

427. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Orthodiamine.

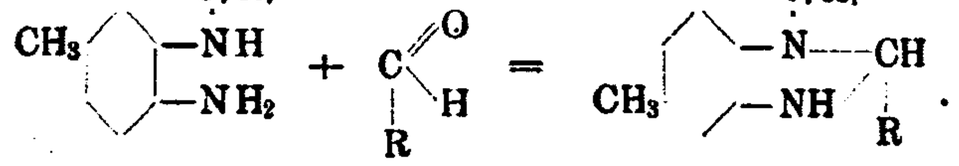
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die in nachfolgenden Abhandlungen niedergelegten Resultate sind hauptsächlich zweien von mir aufgefundenen Reactionen zu verdanken, welche bei der Einwirkung von Aldehyden [1]), sowie bei der Einwirkung von Ketonalkoholen [2]) auf *o*-Diamine und monosubstituirte *o*-Diamine beobachtet wurden.

Was die letztere Reaction anbetrifft, so ist dieselbe durch die früheren Mittheilungen vollständig klargestellt. Die bei der Reaction des Benzoïns auf *o*-Diamine erhaltenen Dihydrochinoxaline sind alle gefärbt, meistens gelb, zeigen ferner charakteristische Fluorescenz und gehen bei der Oxydation durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen in Chinoxaline über. Dagegen gehen die monosubstituirten *o*-Diamine mit Benzoïn etc. in gelb- oder orange bis rothgefärbte Substanzen über, welche bei der Oxydation Azoniumbasen liefern. Bestätigt wurden diese Reactionen bei der Einwirkung von Benzoïn, Anisoïn, Cuminoïn, Benzoylcarbinol auf *o*-Phenylendiamin, *o*-Monomethylphenylendiamin, 1.3.4-Toluylendiamin und dessen Monomethyl- und Monoäthylverbindung, ferner *o*-Naphtylendiamin, dessen Monomethyl-, Monoäthyl-, Monophenyl- und Monotolylverbindungen.

Etwas complicirter liegen die Verhältnisse bei der Reaction der Aldehyde auf monosubstituirte *o*-Diamine. Wie ich früher mit L. Sieder nachgewiesen, entsteht bei der Einwirkung von Aldehyden auf *o*-Amidoditolylamin unter Wasseraustritt Condensation, wobei Producte gebildet werden, welche den Anhydrobasen analog constituirt aufgefasst wurden:



Nach dieser Auffassung erscheinen diese Condensationsproducte als Dihydroderivate der Imidazole (Anhydrobasen). Es war daher zu erwarten, dass sie leicht unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in die Imidazole übergehen. Dies ist in der That der Fall. Die aus Benzaldehyd und *o*-Amidoditolylamin entstehende Verbindung vom Schmelzpunkte 156° geht durch Kochen der Benzollösung mit Quecksilberoxyd leicht in die bei 165—166° schmelzende von E. Lellmann [3]) erhaltene

---

[1]) O. Fischer und L. Sieder, diese Berichte XXIII, 3800.

[2]) O. Fischer, diese Berichte XXIV, 719; O. Fischer und M. Busch, diese Berichte XXIV, 1870 und 2679.

[3]) Diese Berichte XV, 832.

Anhydrobase, — das Paratolylbenzenyltoluylenamidin — über. Ja es ist bemerkenswerth, dass diese Oxydation auch bei häufigem Umkrystallisiren des Condensationsproductes eintritt. Sieder und ich haben in der citirten Abhandlung auch einige Salze des aus Benzaldehyd und *o*-Amidoditolylamin entstehenden Condensationsproductes beschrieben und angegeben, dass letzteres gegen Säuren beständig sei. Dies ist nun insofern einzuschränken, als schon bei der Salzbildung das erste Einwirkungsproduct theilweise in die Anhydrobase übergeht. Das beschriebene salzsaure, Platin- und Goldsalz gehören daher der Lellmann'schen Anhydrobase an. Die Differenz von 2 Wasserstoffatomen liess sich bei der Analyse der Salze nicht entdecken. Dagegen fand ich, dass die aus den Salzen freigemachte Base thatsächlich bei 165° bis 166° schmolz und mit dem sogen. Paratolylbenzenyltoluylenamidin identisch ist.

Bei der weiteren Untersuchung dieser aus Aldehyden und monosubstituirten *o*-Diaminen entstehenden Condensationsproducte fand sich, dass immer zunächst unter Wasseraustritt charakteristische, meist gelb- bis rothgefärbte Körper entstehen, welche durch Oxydation an der Luft oder durch mehrfaches Umkrystallisiren bei Luftzutritt oder durch Zusatz von Oxydationsmitteln in farblose oder nur schwachgefärbte Anhydrobasen übergehen. Man hat also in diesen Reactionen [1]) ein vorzügliches Mittel, solche am Stickstoff substituirten Anhydrobasen zu gewinnen.

Im Zweifel kann man jedoch sein, ob die ersten Condensationsproducte wirklich hydrirte Anhydrobasen sind. Dieselben lassen sich nämlich durch Kochen mit Säuren meist in ihre Componenten — Aldehyde und Basen — wieder spalten, zeigen also den Charakter von Benzylidenverbindungen. Er wäre möglich, dass solche Benzylidenkörper bei nachstehender Oxydation in die Anhydrobasen übergehen.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH\,.\,CH_3\\N{=}CH\,.\,R\end{matrix} - H_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}{>}\begin{matrix}CH_3\\C\,.\,R..\end{matrix}$$

Da man jedoch unzweifelhafte Dihydroimidazole noch nicht genügend kennt, so ist es schwer, diese Frage zu entscheiden. Immerhin scheinen wenigstens die zweifach substituirten Hydroimidazole manchmal unbeständig zu sein. So fand ich, dass *o*-Amidophenylnaphtylamin, $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}NH_2\\NHC_6H_5\end{matrix}$, durch Bromäthyl ein symmetrisches *o*-Aethylamidophenylnaphtylamin, $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$, liefert.

[1]) Neben der bekannten Reaction von Ladenburg-Hinsberg.

Auch dieses Letztere giebt mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt ein Condensationsproduct, welches jedoch durch Säuren wieder gespalten wird. Da in diesem letzteren Falle von der Bildung einer Benzylidenverbindung nicht die Rede sein kann, so muss der Körper als ein Substitutionsproduct eines wahren Dihydroimidazols betrachtet werden. Es wäre immerhin möglich, dass die Condensationsproducte der Aldehyde mit monosubstituirten o-Diaminen Hydroverbindungen der Imidazole sind, wie Sieder und ich zuerst annahmen [1]).

Diese Frage muss eben noch als eine offene behandelt werden.

Die nachfolgenden experimentellen Versuche sind dem Fleiss einiger meiner Schüler zu verdanken. Ich bin bei der Ueberwachung dieser Arbeiten von meinem Assistenten Dr. Max Busch thatkräftigst unterstützt worden.

Experimenteller Theil.

1. *Einwirkung von Aldehyden auf Phenyl-o-Naphtylendiamin.*

(Bearbeitet von Friedrich Schuckmann.)

Erwärmt man gleiche Mol. Phenyl-o-naphtylendiamin und Benzaldehyd mit einigen Tropfen absol. Alkohols auf 50 — 70°, so löst sich das Gemisch rasch zu einer gelb- bis braungefärbten Flüssigkeit auf. Nach 15—20 Minuten wurde erkalten gelassen und es schied sich dann nach einigem Stehen ein gelber Krystallbrei aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol wurden schwefelgelbe prismatische Krystalle vom Schmelzpunkte 138° gewonnen, welche in Wasser unlöslich sind, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether sich verhältnissmässig leicht lösen und durch Säuren beim Kochen wieder in Benzaldehyd und Phenyl-o-Naphtylendiamin gespalten werden.

	Gef. bei 100° getrocknet	Ber. für $C_{23}H_{18}N_2$
C	85.6	85.7 pCt.
H	5.4	5.6 »
N	8.8	8.7 »

Die Verbindung kann demgemäss (s. Einleitung) eines der folgenden Formelbilder besitzen:

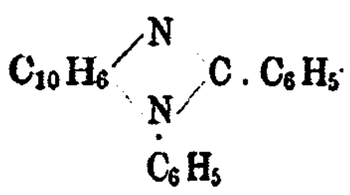
I. $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N:CHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$ oder II. $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ N \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} > CHC_6H_5$.

[1]) Bekanntlich nimmt O. Hinsberg, diese Berichte XX, 1785 bei der Bildung von am Stickstoff substituirten Anhydrobasen aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. der Orthodiamine (Ladenburg's Reaction) ebenfalls als Zwischenproducte Benzylidenverbindungen an, jedoch konnten letztere nicht isolirt werden.

Erwärmt man jedoch das Gemisch von Benzaldehyd und *o*-Phenylnaphtylendiamin 4 — 5 Stunden auf dem Wasserbade, indem man ab und zu etwas Alkohol zufügt, so krystallisiren nunmehr aus der erkalteten Lösung weisse, sternförmig gruppirte Nadeln. Diese Letzteren erhält man auch, wenn man die erwähnte schwefelgelbe Verbindung vom Schmelzpunkte 138° häufig aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Schon nach 3 maligem Krystallisiren bemerkt man deutlich neben den schwefelgelben Prismen die strahligen Aggregate der farblosen Verbindung.

Diese Letztere schmilzt bei 142—143°, löst sich etwas in heissem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol, leicht in einem Gemenge der letzeren. Sie zeigt ferner in alkoholischer Lösung eine schöne blaue Fluorescenz.

Die Substanz ist eine beständige Base, welche durch Kochen mit Säuren nicht gespalten wird und muss als N-Phenylbenzenyl-«-β-Naphtylendiamin von folgendem Formbild



betrachtet werden.

Gef. bei 100° getrocknet		Ber. für $C_{23}H_{16}N_2$
C	86.24	86.26 pCt.
H	5.5	5.0 »
N	8.8	8.75 »

Das salzsaure Salz, durch Kochen der Base mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, bildet ein in Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Gef. bei 110° getrocknet		Ber. für $C_{23}H_{16}N_2HCl$
Cl	9.98	9.95 pCt.

Das Platindoppelsalz in concentrirter alkoholischer Lösung dargestellt, bildet gelbe Blättchen, welche sich in Alkohol ziemlich schwer lösen.

Gef. bei 110° getrocknet		Ber. für $(C_{23}H_{16}N_2HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	18.6	18.5 pCt.

Das Sulfat wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung dargestellt. Dasselbe bildet feine, schwach rosa gefärbte Nädelchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{16}N_2H_2SO_4$
H_2SO_4	23.3	23.4 pCt.

Salicylaldehyd und Phenyl-*o*-naphtylendiamin. Erwärmt man kurze Zeit moleculare Mengen dieser Körper mit etwas Alkohol, so scheidet sich aus der rothgelben Lösung ein ziegelrother

Krystallbrei ab, welcher Spuren eines gelblichweissen Körpers enthält. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol erhält man zunächst rothe filzige Nadeln vom Schmelzpunkte 139°, welche sich in heissem Alkohol, Benzol und Aether leicht lösen, und welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Salicylaldehyd und Phenyl-o-naphtylendiamin zerfallen.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}N_2O$
C	81.6	81.6 pCt.
H	5.6	5.3 »
N	8.3	8.3 »

Durch mehrfaches Umkrystallisiren geht diese rothe Verbindung unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in eine in gelblich-weissen Blättchen krystallisirende beständige Base über, welche in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist, ebenso in Benzol und bei 175—176° schmilzt. Diese Verbindung muss als N-Phenyl-*o*-oxybenzenyl-*α*-*β*-naphtylendiamin betrachtet werden.

Gef. bei 100° getrocknet		Ber. für $C_{23}H_{16}N_2O$
C	82.2	82.14 pCt.
H	5.1	4.8 »
N	8.2	8.3 »

Das salzsaure Salz dieser Base ist in Wasser nur sehr wenig löslich, krystallisirt aber aus Alkohol in feinen, weissen Krystallnadeln.

Gef. bei 100° getrocknet		Ber. für $C_{23}H_{16}N_2O\,HCl$
Cl	9.3	9.5 pCt.

Nitrobenzaldehyde und Phenyl-*o*-Naphtylendiamin. Bei der Einwirkung der 3 Nitrobenzaldehyde auf Phenyl-*o*-Naphtylendiamin werden dieselben Erscheinungen beobachtet, auch hierbei entstehen zunächst braune oder rothe Körper, welche durch häufiges Umkrystallisiren in hellgelbgefärbte Anhydrobasen übergehen.

Die aus *o*-Nitrobenzaldehyd entstehende Base N-Phenyl-*o*-Nitrobenzenyl-*α*-*β*-Naphtylendiamin krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 242°. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwache grüngelbe Fluoreszenz. Die Verbindung ist in Benzol leicht, in Alkohol ziemlich schwerlöslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{16}N_3O_2$
C	75.6	75.6 pCt.
H	4.5	4.1 »
N	11.8	11.5 »

Das Platinsalz bildet, aus heissem Alkohol krystallisirt, schöne goldgelbe Blättchen.

Gef. bei 100° getrocknet	Ber. für $(C_{23}H_{16}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$
Pt 17.0	17.1 pCt.

Die analoge Verbindung aus *p*-Nitrobenzaldehyd bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 238°. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol oder einem Gemisch beider.

Gef. bei 110° getrocknet	Ber. für $C_{23}H_{16}N_3O_2$
C 75.5	75.6 pCt.
H 4.4	4.1 »
N 11.6	11.5 »

Die Verbindung ist demnach N-Phenyl-*p*-Nitrobenzenyl-*α*-*β*-Naphtylendiamin.

Auch die aus Metanitrobenzaldehyd entstehenden Körper wurden gewonnen. Das erste Condensationsproduct ist von rothbrauner Farbe. Dasselbe geht durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol in gelbe, tafelförmige Krystalle über vom Schmelzpunkte 209°.

Das N-Phenyl-*m*-Nitrobenzenyl-*α*-*β*-Naphtylendiamin gab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{16}N_3O_2$
C	75.5	75.6 pCt.
H	4.6	4.1 »
N	11.5	11.5 »

Das N-Phenylisopropylbenzenyl-*α*-*β*-naphtylendiamin wurde schliesslich ebenfalls noch dargestellt, indem Cuminol mit der Base längere Zeit unter Zugabe von etwas Alkohol digerirt wurde. Die nach längerem Stehen abgeschiedene Krystallmasse von braunrother Farbe wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt und dann in Form von sechsseitigen, zusammengehäuften Blättchen gewonnen. Die alkoholische Lösung zeigt schön-bläuliche Fluoreszenz. Die Substanz ist gegen Säuren beständig, schmilzt bei 136° und ist ziemlich leichtlöslich in Alkohol, Benzol und Aether.

Gef. bei 100° getrocknet	Ber. für $C_{26}H_{22}N_2$
C 85.9	86.1 pCt.
H 6.3	6.0 »
N 7.7	7.7 »

---

2. *Ueber p-Tolyl-o-naphtylendiamin.*

(Bearbeitet von E. Kübel.)

Als Ausgangsproduct zur Darstellung von *p*-Tolyl-*α*-*β*-naphtylendiamin diente Tolyl-*β*-naphtylamin. Um dieses Amin in das Azoderivat, Benzolazo-*β*-naphtyltolylamin überzuführen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. 20 g Anilin wurden in bekannter Weise

mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid übergeführt, die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und langsam unter gutem Umrühren zu einer noch etwa 40° C. warmen Lösung von 47 g *p*-Tolyl-*β*-naphtylamin in etwa 800 g Alkohol gegeben. Das Azoderivat scheidet sich sofort aus, es krystallisirt aus Eisessig in kleinen, intensiv rothen Nadeln.

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=NC_6H_5\\NHC_7H_7\end{cases}$$

Benzolazo-*β*-naphtyltolylamin.

Die Reduction dieses Körpers wurde mit Zinnchlorür in Eisessig, der etwas mit Alkohol verdünnt wurde, vorgenommen. Nach der Entfärbung der Flüssigkeit wurde Wasser und Salzsäure zu gleichen Theilen zugesetzt, wobei sich das salzsaure Salz der Amidoverbindung abscheidet.

Das in Wasser schwer lösliche salzsaure Diamin wurde, aus Eisessig umkrystallisirt, in gelb-grauen Nadeln erhalten. Die freie Base wurde aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge gefällt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine weisse Krystallmasse, welche aus Alkohol oder Ligroïn in Nadeln und Blättchen krystallisirte. In besonders schönen Krystallen wurde die Base aus Methylalkohol gewonnen. Durch den Einfluss des Lichtes färben sich die Krystalle leicht violet. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 128°.

Condensation mit Schwefelkohlenstoff.

Die Base wurde am Rückflusskühler mit Schwefelkohlenstoff gekocht; nach etwa vierstündigem Kochen schieden sich schon in der Hitze reichliche Mengen gelber Krystallnadeln aus. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Product ist unlöslich in Benzol, Ligroïn und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol. Es wurde aus Eisessig umkrystallisirt, aus dem es in prächtigen, schwach gelb gefärbten Nadeln ausfiel. In etwas verdünnter Natronlauge ist das Thioproduct in der Hitze löslich und scheidet beim Erkalten das Natronsalz in schönen glänzend weissen Blättchen ab. Dieses Salz ist sehr unbeständig. Es löst sich leicht in verdünntem Alkohol, doch gelingt es nicht, den Körper umzukrystallisiren, da er hierbei in seine Componenten zerfällt. Der Schmelzpunkt des Thioproductes liegt bei 307°. Der Analyse nach kommt ihm die Constitution zu

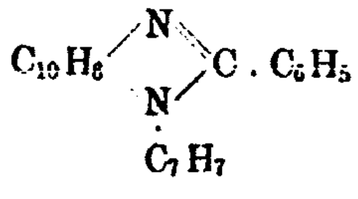
$$C_{10}H_6\begin{cases}NH\\N\\\cdot\\C_7H_7\end{cases}>C:S \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\\\cdot\\C_7H_7\end{cases}>CSH$$

welch' letztere Formel der Bildung des Natriumsalzes mehr Rechnung trägt.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2S$		Gefunden
C	74.89	74.62 pCt.
H	4.82	5.21 »
N	9.65	9.80 »
S	11.03	10.76 »

Condensation mit Benzaldehyd.

Wurden moleculare Mengen der Base und des Aldehyds unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so hinterblieb eine zähe Masse, welche aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, in schönen Prismen von fast weisser Farbe erhalten wurde. Schmelzpunkt 155°. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Ligroïn und Aether, schwerer in Alkohol. Die Flüssigkeiten zeigten eine Fluorescenz, die an die des Petroleums erinnert. Wurde eine kleine Menge mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so war ein Geruch nach Benzaldehyd nicht wahrzunehmen: die sich anfangs bildende unbeständige Benzylidenverbindung war mithin durch Oxydation in die Anhydrobase übergegangen. Der Körper besitzt demnach die Constitution:

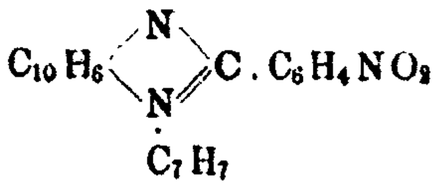


Ber. für $C_{24}H_{18}N_2$		Gefunden
C	86.23	86.07 pCt.
H	5.38	5.72 »
N	8.38	8.31 »

Condensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd.

Moleculare Mengen der Base und des Aldehyds wurden in absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit gab sich eine Reaction zu erkennen, indem sich in der Flüssigkeit krystallinische Ausscheidungen zeigten. Nach Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine krystallinische Masse, welche aus einer grösseren Menge Alkohol umkrystallisirt, nach längerem Stehen in gelbbraunen, in Büscheln vereinigten Nadeln hervorkam. Die Ausbeute ist sehr gut. Der Körper schmilzt bei 197°, ist in Wasser völlig unlöslich, löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn. Um den Körper zur Analyse rein zu erhalten, wurde er noch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Es hat

sich auch in diesem Falle eine Anhydroverbindung, die entsprechende Amidinbase gebildet und besitzt der Körper die Constitution



Ber. für $C_{34}H_{17}N_3O_2$		Gefunden
C	75.98	76.13 pCt.
H	4.48	4.87 »
N	11.08	11.12 »

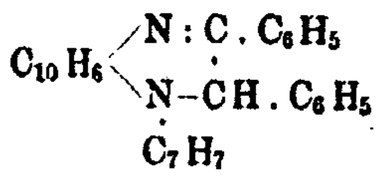
Condensation mit Salicylaldehyd.

Moleculare Gewichtstheile der Base und des Aldehyds wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzem Erwärmen erstarrte die concentrirte Flüssigkeit zu einer rothen Krystallmasse. Es ist dies die unbeständige Benzylidenverbindung, welche schon beim Umkrystallisiren durch Austritt zweier Wasserstoffatome infolge Oxydation in die beständige Anhydrobase übergeht. Bei dem Auflösen in heissem Alkohol verschwindet sofort die rothe Farbe und das Product krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, gelbgrünen Blättchen. Schmelzpunkt 217°. Der Körper ist löslich in Benzol, Ligroïn und Aether, unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine Blaufärbung ein, mit wenig Wasser verdünnt geht die Farbe in Roth über, um bei grösserem Wasserzusatz ganz zu verschwinden. Die Ausbeute ist sehr gut.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	82.28	82.17 pCt.
H	5.14	5.48 »
N	8.00	8.11 »

N-Tolyldiphenylnaphtodihydrochinoxalin.

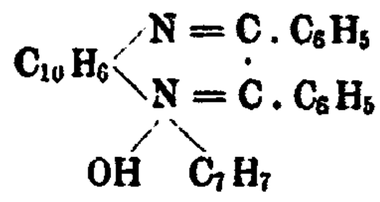
Das Diamin und Benzoïn wurden in molecularen Gewichtsmengen in einem Einschlussrohre etwa 2 Stunden lang auf 210° erhitzt. Es tritt Wasserabspaltung ein und die Schmelze zeigt eine gelbbraune Färbung. Sie ist in Wasser völlig unlöslich, sehr schwer in Alkohol, etwa in der 100fachen Menge, leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Die Lösungen zeigen schöne gelb-grüne Fluorescenz. Die Schmelze wurde in absolutem Alkohol gelöst und erst nach längerem Stehen schieden sich Krystalle in Form gelber, glänzender Blättchen ab. Mit Mineralsäuren giebt der Körper tiefroth gefärbte Salze, die jedoch bei Wasserzusatz dissociiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°. Dem Körper kommt folgende Constitution zu:



Ber. für $C_{31}H_{24}N_2$		Gefunden
C	87.73	87.67 pCt.
H	5.66	5.68 »
N	6.60	6.80 »

Dieses N-Tolyldiphenyldihydronaphtochinoxalin geht durch Oxydation mit Eisenchlorid in die entsprechende Azoniumbase über. Die Base wurde zu diesem Zweck in heissem Alkohol gelöst unter Zusatz von wenig Salzsäure und zu der siedenden dunkelrothen Lösung langsam wässrige Eisenchloridlösung gegeben. Die zuerst auftretende Braunfärbung geht bald in gelb über, und die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten das Eisensalz der Azoniumbase in Form metallglänzender, langer gelber Nadeln ab. Dieses Salz wird durch Alkali leicht zerlegt. Eisenhydroxyd scheidet sich ab und die neue Base kann mit Aether aufgenommen werden; dieselbe bleibt beim Abdestilliren des Aethers krystallinisch zurück und liess sich gut aus absolutem Alkohol umkrystallisiren, aus dem sie in gelb-grünen Prismen, welche im auffallenden Lichte fast grüne Farbe zeigten, hervorkam. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether konnte der Körper in derben Krystallen gewonnen werden. Die Base wurde erst in Aether gelöst, dann Alkohol zugesetzt und langsam der Verdunstung überlassen. Die Lösungen in Aether und Benzol, in welchem die Base ziemlich leicht löslich, sowie die Lösungen in Ligroïn und absolutem Alkohol, welche die Base schon schwerer aufnehmen, zeigen prachtvolle, gelbgrüne Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit dunkelrothvioletter Farbe, welche bei wenig Wasserzusatz hellroth und dann bei grösserer Verdünnung mit starker Fluorescenz rein gelb wird. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung, die selbst bei grosser Verdünnung mit Wasser noch eine gelb-grüne Fluorescenz zeigt.

Die Azoniumbase besitzt die Constitution:



β-Tolyldiphenyläthohydronaphtazoniumhydroxyd,

was auch die Analyse bestätigte.

Ber. für $C_{31}H_{24}N_2O$		Gefunden
C	84.54	84.45 pCt.
H	5.45	5.62 »
N	6.36	6.42 »

Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 194°. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Eisensalz der bereits erwähnten Azoniumbase ist löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol. Zu seiner Analyse wurde es bei 120° getrocknet, in Wasser gelöst und kochend mit überschüssigem Natriumcarbonat gefällt. Im Filtrat wurde das Chlor bestimmt, während der auf dem Filter zurückbleibende aus Ferrihydroxyd und Base bestehende Niederschlag geglüht und das entstandene Eisenoxyd gewogen wurde.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_2Cl + FeCl_3$		Gefunden
Chl	22.88	22.52 pCt.
Fe	9.02	9.37 »

Das salzsaure Salz der Azoniumbase wurde in der Weise dargestellt, dass die Lösung der Base in absolutem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit langsam mit Aether verdünnt wurde. Hierbei schied sich das salzsaure Salz in Form glänzender Nadeln ab. Dieses wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach längerem Stehen schied sich das Salz in breiten gelbglänzenden Täfelchen ab. Die Krystalle verlieren an der trocknen Luft ihren Glanz und werden matt.

Das Salz krystallisirt mit 1 Molekül Alkohol, was die Analyse bestätigte.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_2Cl + 1$ Mol. C_2H_5OH		Gefunden
C_2H_5OH	9.11	8.88 pCt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich, jedoch nimmt die Löslichkeit zu bei Zusatz von wenig Alkohol. Bei der Chlorbestimmung fiel beim Ansäuern mit Salpetersäure das salpetersaure Salz der Azoniumbase als ein gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Dieses wurde abfiltrirt und im Filtrat das Chlor bestimmt.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_2Cl$		Gefunden
Cl	7.74	7.42 pCt.

Das bromwasserstoffsaure Salz wurde durch Ausfällen mit Aether der mit Bromwasserstoffsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base erhalten. Das Salz schied sich hierbei in gelben, glänzenden Nadeln ab und wurde, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in gelben glänzenden Blättchen gewonnen.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_2Br$		Gefunden
Br	15.90	15.51 pCt.

Das salpetersaure Salz, das bei der Analyse des salz- und bromwasserstoffsauren Salzes erhalten wurde, fiel beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln aus. In Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht in Alkohol.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_3O_3$	Gefunden
N 8.66	8.70 pCt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirte beim Ansäuern der alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure nach längerem Stehen in gelben Blättchen aus und zeigt nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das salzsaure Salz.

Condensation mit Benzil.

Nach den Untersuchungen von »Otto N. Witt« [1]) musste ein dem β-Tolyldiphenyläthohydronaphtazoniumhydroxyd identischer Körper erhalten werden, wenn Benzil und Tolyl-β-naphtylendiamin aufeinander einwirken. Werden concentrirte alkoholische Lösungen molecularer Mengen beider Körper vermischt, so tritt ein Farbenwechsel ein und zwar färbt sich die anfangs gelbe Flüssigkeit braun. Nach Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure tritt eine gelb-braune Färbung ein. Die Flüssigkeit wurde so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe Eisenchlorid nicht mehr roth färbte. Hierauf wurde überschüssiges Ammoniak zugesetzt und das Reactionsproduct durch viel Wasser ausgefällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Der schwefelgelbe Niederschlag wurde, nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in gelben Prismen erhalten. Dieser Körper ist identisch mit der oben beschriebenen Azoniumbase, besitzt denselben Schmelzpunkt 194°, dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Fluorescenz der Lösungen.

Wurde die alkoholische Lösung mit Salzsäure versetzt, so schieden Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Kaliumdichromat schwer lösliche Doppelsalze ab. Das Eisensalz krystallisirte in gelben, glänzenden, in Wasser löslichen Nadeln. Das Quecksilbersalz bildete kanariengelbe in Wasser und Alkohol unlösliche Schuppen. Das Platinsalz wurde, aus Eisessig umkrystallisirt, in gelbbraunen, glänzenden Blättchen erhalten.

Ber. für $2\,C_{31}N_2H_{23}Cl + PtCl_4$	Gefunden
Pt 15.55	15.90 pCt.

Das Chromsalz war ein vollkommen unlöslicher, gelb-brauner, amorpher Niederschlag.

[1]) Diese Berichte XX, 1183.

3. *Ueber substituirte o-Phenylendiamine.*

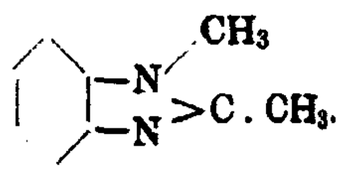
(Bearbeitet von M. Woldenberg.)

Einwirkung von Methylalkohol auf *o*-Phenylendiamin.

Salzsaures *o*-Phenylendiamin wurde mit der für 4 Moleküle berechneten Menge Methylalkohol 3 Stunden auf 180° im Rohr erhitzt. Der dunkelgrün gefärbte Rohrinhalt wurde mit Natronlauge versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Um aus dem trüben, wässrigen Destillate das Reactionsproduct zu gewinnen, wurde dasselbe mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren hinterblieb ein dunkles, dickflüssiges Oel, welches nicht erstarrte. Von dem Versuche, das Product durch fractionirte Destillation zu reinigen, musste Abstand genommen werden, da eine in dieser Beziehung unternommene Probe keinen bestimmten Siedepunkt erkennen liess, sondern ein ziemlich gleichmässiges Steigen der Temperatur zu beobachten war.

Um nun aus dem, aller Wahrscheinlichkeit nach vorliegenden Gemenge der vier möglichen Substitutionsprodukte das Tetramethyl-*o*-phenylendiamin zu isoliren, wurde die ganze Masse mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Auf diese Weise war die Möglichkeit gegeben, dass die entstandenen Mono-, Di- und Trimethylproducte in die entsprechenden Acetylverbindungen übergeführt wurden, während das jedenfalls leichter flüchtige Tetrasubstitutionsproduct durch Destillation mit Wasserdampf von den übrigen getrennt werden konnte.

Die ganze Masse wurde nun mit verdünnter Natronlauge versetzt und Wasserdampf eingeleitet; es ging dabei ein gelbes Oel über, während aus der wässrigen Flüssigkeit beim Erkalten lange, feine Nadeln auskrystallisirten. Zur vollständigen Reinigung wurden dieselben in Wasser gelöst und die Lösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht. Nachdem die Thierkohle abfiltrirt worden war, schieden sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten lange, seidenglänzende Nadeln aus. Dieselben schmolzen bei 112° und erwiesen sich bei der Analyse als das aus dem Monomethylphenylendiamin entstandene Methylphenylenäthenylamidin.



Ber. für $C_9H_{10}N_2$		Gefunden
C	73.97	73.67 pCt.
H	6.85	6.97 »
N	19.18	19.22 »

Das oben erwähnte, mit Wasserdampf übergetriebene Oel wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet. Nach dem Abdestilliren hinterblieb ein dunkelgelbes, dickflüssiges Oel, welches in einem Fractionskölbchen der Destillation unterworfen wurde und zum grössten Theil zwischen 200—230° überging. Nach mehrmaligem Fractioniren erhielt ich ein Oel, welches einen ziemlich konstanten Siedepunkt bei 215—218° zeigte. Dasselbe besitzt einen unangenehm fischartigen, an Dimethylanilin erinnernden Geruch. Leider war die Menge des auf diese Weise erhaltenen Productes eine so geringe, dass sie zu einer Untersuchung nicht ausreichte; in der That liegt aber, wie der weitere Verlauf der Arbeit zeigte, das erwartete Tetramethyl-*o*-phenylendiamin vor, zu dessen Darstellung jetzt der vor einiger Zeit von St. Niementowski [1]) angegebene Weg eingeschlagen wurde.

Zu diesem Zweck wurde *o*-Phenylendiamin mit Jodmethyl und etwa dem gleichen Volumen Holzgeist 10 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Zur Entfernung des Methylalkohols dampfte ich den Rohrinhalt auf dem Wasserbade ein und erhielt auf diese Weise ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz; dasselbe wurde in Wasser gelöst, mit Alkali im Ueberschuss versetzt und das sich abscheidende Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Das erhaltene Oel zeigte nach zweimaliger Fractionirung gleich dem vorhin erwähnten Product den Siedepunkt 215—218° bei 735 mm Druck und besass auch im Uebrigen dieselben Eigenschaften. Es ist ausserordentlich empfindlich gegen Luft und Licht und färbt sich infolgedessen bereits nach ganz kurzer Zeit unter theilweiser Zersetzung vollständig schwarz. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Natronlauge.

Wegen der grossen Unbeständigkeit der Base wurde das Chlorhydrat dargestellt, um dieses zur Analyse zu verwenden. Das

Salzsaure Tetramethyl-*o*-phenylendiamin

erhält man in kleinen, farblosen Prismen, wenn man zur Lösung der Base in Aether-Alkohol vorsichtig alkoholische Salzsäure fügt. Auch dieses Salz ist sehr empfindlich und färbt sich an der Luft sehr bald roth. Es ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich, etwas weniger leicht in absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 180°. Die Analyse deutet auf ein Dichlorhydrat gemäss der Formel:

[1]) Diese Berichte XX, 1886.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2(HCl)_2$		Gefunden
C	50.63	50.35 pCt.
H	7.59	8.00 »
N	11.82	11.95 »
Cl	29.96	29.71 »

Das

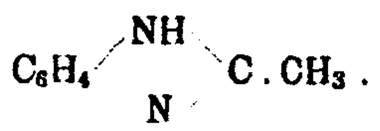
Platindoppelsalz

fällt aus der wässrigen Lösung des Salzes in derben, rothbraunen Krystallen aus, die der Analyse zufolge einen, folgender Formel entsprechenden Gehalt an Platin besitzen: $(C_{10}H_{16}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.32	26.44 pCt.

N-Methylphenylenäthenylamidin aus Phenylenäthenylamidin und Jodmethyl.

Um die bereits eingangs erwähnte, durch Acetylirung des Monomethyl-*o*-phenylendiamins erhaltene acetylirte Anhydrobase in grösserer Menge zu erhalten, versuchte ich die Darstellung derselben durch Methylirung des nach den Angaben von Ladenburg[1]) gewonnenen Phenyläthenylamidins.



Dasselbe wurde zu diesem Zwecke mit der für 1 Molekül berechneten Menge Jodmethyl längere Zeit im Rohr auf 100° erhitzt. Zur Gewinnung des Reactionsproductes übersättigte ich den Rohrinhalt mit Alkali und nahm das dabei ausgeschiedene Oel mit Aether auf. Ich erhielt ein dunkles Oel, welches beim Fractioniren grösstentheils bei 290° überging und in der Vorlage zu sternförmig gruppirten Nadeln erstarrte. Das wiederholt aus Wasser umkrystallisirte Product zeigt denselben Schmelzpunkt 112° und ist auch im Uebrigen identisch mit dem oben erwähnten Methylphenylenäthenylamidin.

In Aetheralkohol gelöst liefert diese Anhydrobase auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Salzsäure ein sehr schön krystallisirendes Salz, welches ausserordentlich leicht löslich in Wasser ist. Die wasserhellen, klaren Krystalle sind gut ausgebildet und besitzen starkes Lichtbrechungsvermögen.

Versetzt man die heisse, wässrige Lösung dieses Salzes mit Platinchloridlösung, so fällt das Platindoppelsalz in schönen, braunen Nadeln aus, die der Analyse gemäss folgende Zusammensetzung haben: $(C_9H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
Pl	27.67	27.54 pCt.

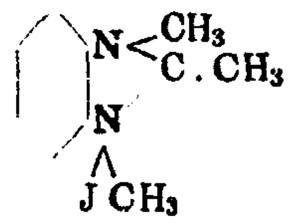
[1]) Diese Berichte VIII, 677.

Mit Goldchlorid erhält man in gleicher Weise ein Golddoppelsalz, das sich sofort in glänzenden, goldfarbigen Nädelchen ausscheidet.

Ber. für $C_9H_{10}N_2 . HCl . AuCl_3$	Gefunden
Au 40.41	40.44 pCt.

Einwirkung von Jodmethyl auf Methylphenylenäthenylamidin.

Beim längeren Erhitzen von molecularen Mengen der methylirten Anhydrobase und Jodmethyl im Rohr auf 100° bildete sich ein neuer Körper, der nach dem Erkalten des Rohres in grossen Prismen krystallisirt war. Dieselben zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 254° und erwiesen sich als das Jodmethylat des Methylphenylenäthenylamidins



Ber. für $C_{10}H_{13}N_2J$	Gefunden
J 44.10	43.81 pCt.

Monomethyl-o-phenylendiamin.

Die vor einiger Zeit von O. Fischer und M. Busch[1]) angegebene Darstellungsmethode des genannten Diamins wurde insofern modificirt, als das Methylirungsproduct des *o*-Nitranilins nicht durch Behandeln mit salpetriger Säure gereinigt, sondern der Destillation im Wasserdampfstom unterworfen wurde, und zwar erhielt ich so in guter Ausbeute das Methylnitranilin als ein gelbes Oel. Dasselbe wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, die farblose Reductionsflüssigkeit mit Alkali übersättigt und Wasserdampf eingeleitet. Es geht dabei nur das gewünschte Monomethyl-*o*-phenylendiamin über, während das etwa nebenher aus nicht methylirtem Nitranilin entstandene *o*-Phenylendiamin mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Das übergehende farblose Oel, welches sich am Licht sehr schnell färbt, zeigte nach wiederholtem Fractioniren einen constanten Siedepunkt bei 245 bis 248° C. bei 736 mm Druck. Wie bereits bemerkt, färbt sich das Oel ausserordentlich schnell dunkel und wird nach ganz kurzer Zeit selbst in dunklen, wohl verschlossenen Flaschen vollständig schwarz. Die Ausbeute ist nicht sehr gut. Zur Analyse wurde das in Alkohol verhältnissmässig schwer lösliche Chlorhydrat verwandt, welches aus

[1]) Diese Berichte XXIV, 2682.

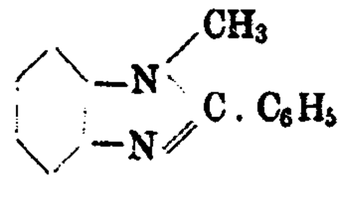
genanntem Lösungsmittel nach mehrmaligem Umkrystallisiren in gut ausgebildeten, rhombischen Krystallen erhalten wird. Auch dieses Salz ist noch ziemlich empfindlich gegen Luft und Licht. Schmelzpunkt 191°. Der Analyse zufolge liegt das Dichlorhydrat vor:

Ber. für $C_7H_{10}N_2 . (HCl)_2$		Gefunden
C	43.08	42.86 pCt.
H	6.15	6.47 »
N	14.36	14.58 »
Cl	36.41	36.02 »

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert die Base das bereits oben beschriebene Aethenylmethylphenylenamidin.

Einwirkung von Aldehyden auf Methyl-*o*-phenylendiamin.

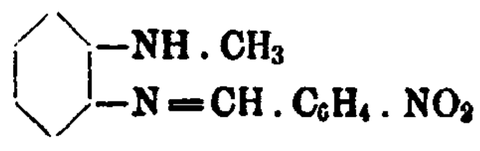
1. Die Base wurde mit einem geringen Ueberschuss an Benzaldehyd unter Zugabe von etwas Alkohol auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt. Das Reactionsproduct ist ein dickflüssiges Oel, welches sich leicht in Alkohol löst und aus dieser Lösung bei vorsichtiger Zugabe von Wasser nach längerem Stehen in feinen Kryställchen ausfällt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen farblos sind. Schmelzpunkt 170—171°. Die Beständigkeit der Verbindung beim Kochen mit Säuren lässt auf eine Anhydroverbindung mit ringförmiger Atomverkettung schliessen:



was auch durch die Analyse bestätigt wurde:

Ber. für $C_{14}H_{13}N_2$		Gefunden
C	80.77	80.60 pCt.
H	5.77	5.89 »

2. Das nach dem gleichen Verfahren wie beim Benzaldehyd dargestellte Condensationsproduct mit *o*-Nitrobenzaldehyd krystallisirt aus Aether in gelben glänzenden Blättchen, die bei 144° schmelzen. Der Körper spaltet sich beim Kochen mit Säuren in seine Componenten, es hat sich also im vorliegendem Falle die entsprechende Benzylidenverbindung gebildet und ergab auch die Analyse Zahlen, die der Verbindung



entsprechen.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_2$		Gefunden:
C	65.88	65.83 pCt.
H	5.10	5.21 »

3. **Salicylaldehyd** liefert ein in gelben Krystallen ausfallendes Product, das sich ebenfalls mit Säuren spalten lässt und demgemäss die entsprechende Benzylidenverbindung ist. Schmelzpunkt 110—111°.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	74.35	74.14 pCt.
H	6.10	6.33 »

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Substanz schliesslich vollständig farblos, der Schmelzpunkt war auf 164 bis 165° gestiegen, und der Körper liess sich beim Kochen mit Säuren nicht mehr spalten. Die Benzylidenverbindung hat sich also oxydirt und ist in die entsprechende Anhydrobase übergegangen, was auch die Analyse bestätigte.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	75.00	74.84 pCt.
H	5.36	5.60 »

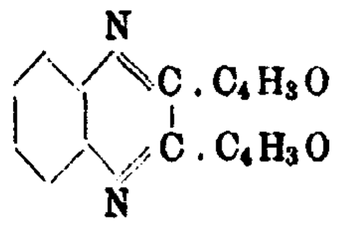
Bei der Oxydation des Methylphenylendiamins mit Eisenchlorid erhält man ein in metallisch glänzenden, dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Salz, welches den bei der Oxydation von 1.3.4-Toluylendiamin und *o*-Amidoditolylamin entstehenden Producten[1]) zu entsprechen scheint. Die nähere Untersuchung dieses Körpers bleibt vorbehalten.

4. Einwirkung von Furoïn auf o-Diamine.

(Bearbeitet von Hinderikus Büsscher.)

Einwirkung von Furoïn auf *o*-Phenylendiamin.

Gleiche Moleküle Furoïn und *o*-Phenylendiamin wurden im Rohr ca. 4 Stunden auf 150° erhitzt und die Schmelze nach dem Erkalten des Rohres in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte Nadeln ab, die bei 134° schmelzen und sich leicht in Benzol, Aether und Chloroform, sehr schwer in Ligroïn lösen. Die Lösungen der Schmelze, namentlich die in Aether und Benzol zeigen violettblaue Fluoreszenz, welche jedoch bei wiederholtem Umkrystallisiren des neuen Productes bedeutend abnimmt. Der Analyse zufolge ist der neue Körper das Difurylchinoxalin



[1]) Diese Berichte XXIII, 3800.

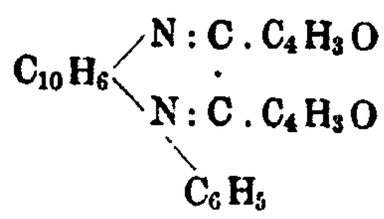
und nicht, wie erwartet wurde, das Difuryldihydrochinoxalin, welch' letzteres den Flourescenzerscheinungen nach zu urtheilen, sich ebenfalls, aber nur in geringer Menge gebildet hat.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	73.3	73.2 pCt.
H	3.8	4.1 »
N	10.6	10.56 »

Der Versuch, die Oxydation des Dihydroproductes durch Füllen des Rohres mit Kohlensäure zu verhindern, führte zu keinem besseren Ergebniss.

Furoïn und *a*-*β*-Naphtylendiamin.

Die beiden Körper wurden in derselben Weise, wie beim Phenylendiamin angegeben, zur Einwirkung auf einander gebracht mit der Abänderung, dass die Temperatur bis auf 200° gesteigert wurde. Das aus Alkohol in goldgelben, bei 147° schmelzenden Nadeln erhaltene Product erwies sich ebenfalls als das aus dem intermediär gebildeten Dihydronaphtochinoxalin durch Oxydation entstandene



Difurylnaphtochinoxalin. Aus der prächtig grünblauen Fluorescenz der Lösung der Schmelze zu schliessen, hat sich auch hier in der That das Dihydroproduct gebildet, jedoch in so geringer Menge, dass es nicht isolirt werden konnte. Das vergleichshalber aus Furil und Naphtylendiamin dargestellte Chinoxalin zeigte in allen seinen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem oben beschriebenen Product.

Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
C	76.6	76.9 pCt.
H	3.94	3.8 »

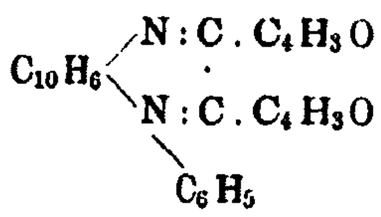
Furoïn und 1, 3, 4-Toluylendiamin.

Auch dieses Diamin reagirte mit dem genannten Ketonalkohol in der Weise, dass nicht das zu erwartende Dihydrotoluchinoxalin, sondern durch gleichzeitig eintretende Oxydation das Difuryltoluchinoxalin resultirte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 176° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn und zeigen diese Lösungen grüngelbe Fluorescenz, die wohl dem in geringer Beimengung vorhandenen Dihydroproduct zuzuschreiben sein dürfte.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
C	73.5	73.9 pCt.
H	4.44	4.34 »

Furoïn und Phenylnaphtylendiamin.

Die Einwirkung dieser beiden Körper vollzieht sich glatt bei 180°. Die alkoholische Lösung der Schmelze scheidet beim Erkalten gelbe Nadeln ab, die bei 176° schmelzen. Dieselben ertheilen beim Lösen vorzüglich in Aether und Benzol diesen Flüssigkeiten eine prächtig gelbgrüne Fluorescenz. Da im vorliegenden Fall ein substituirtes Diamin zur Anwendung gekommen, so war eine Oxydation in der bisher beobachteten Weise nicht zu erwarten und zeigte die Analyse, dass in der That in der neuen Base ein substituirtes Dihydrochinoxalin vorliegt, das



N-Phenyldifurylnaphtodihydrochinoxalin.

Ber. für $C_{26}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C	80.00	79.99 pCt.
H	4.6	4.83 »

Leitet man in die ätherische Lösung der Base gasförmige Salzsäure, so scheidet sich das Chlorhydrat in bordeauxrothen Nadeln ab, die mit Wasser dissociiren.

Ber. für $C_{26}H_{18}N_2O_2.HCl$		Gefunden
Cl	8.32	8.3 pCt.

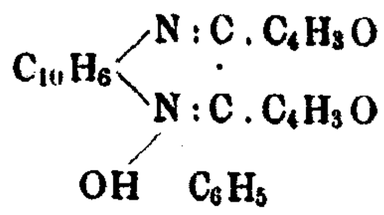
Das Platindoppelsalz fällt aus der concentrirten alkoholischen Lösung, die mit Salzsäure angesäuert ist, beim Zusatz von wässriger Platinchloridlösung als ein brauner, mikroskopischer Niederschlag aus.

Ber. für $(C_{26}H_{18}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	16.5	16.12 pCt.

Oxydation des N-Phenyldifurylnaphtodihydrochinoxalins.

Man löst die Base in siedendem Alkohol und giebt zu der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Lösung wässrige Eisenchloridlösung. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst braunroth, dann gelb und scheidet beim Erkalten ein eisenhaltiges Salz in Form glänzender, gelbrother Nadeln aus. Versetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit Alkali und extrahirt die Base mit Aether, so erhält man beim Verdunsten des Aethers einen gelben, krystallinischen Körper, der aus Alkohol in prächtigen, klaren, grüngelben Prismen krystalli-

sirt. Diese Base, die der Analyse gemäss die erwartete Azoniumbase repräsentirt, löst sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer dagegen in Ligroïn und schmilzt bei 160°. Ihr kommt folgende Konstitution zu:



Ber. für $C_{28}H_{18}N_2O_3$		Gefunden
C	76.84	76.74 pCt.
H	4.4	4.82 »

Furoïn und *p*-Tolylnaphtylendiamin.

Dieses *p*-Tolylnaphtylendiamin wurde in bekannter Weise aus *β*-Tolylnaphtylamin gewonnen, durch Condensation desselben mit Diazobenzolchlorid und Reduction des gebildeten Azofarbstoffes mit Zinnchlorür und Eisessig. Der genannte Azofarbstoff, das Benzol-azo-*β*-tolylnaphtylamin, bildet aus Eisessig umkrystallisirt, glänzende, intensiv dunkelrothe Blättchen, die bei 156° schmelzen.

Ber. für $C_{23}H_{19}N_3$		Gefunden
N	12.46	12.56 pCt.

Bei der Reduction des Farbstoffes fällt, nachdem die Flüssigkeit nahezu farblos geworden, auf Zusatz von conc. Salzsäure das salzsaure Salz des Tolylnaphtylendiamins in schwach gefärbten Nadeln aus. Die Base ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; aus Ligroïn krystallisirt sie in glänzenden, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, Schmp. 146—147°. Sie nimmt bei längerem Liegen an der Luft eine röthliche Farbe an.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2$		Gefunden
N	11.29	11.24 pCt.

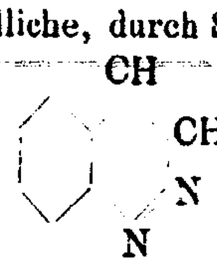
Das in gleicher Weise wie beim Phenylnaphtylendiamin aus Furoïn dargestellte Dihydrochinoxalin, zeigt gleich dem Phenylderivat in Lösungen, namentlich Benzol und Aether, prächtige, grüngelbe Fluorescenz. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 186° liegt. Die alkoholischen Lösungen der Salze sind intensiv dunkelroth gefärbt. Eine Kohlenstoffwasserstoffbestimmung ergab Zahlen, die dem erwarteten N-Tolyldifuryl-naphtodihydrochinoxalin entsprechen.

Ber. für $C_{37}H_{20}N_2O_2$		Gefunden
C	80.19	79.92 pCt.
H	4.95	5.26 »

428. Max Busch und M. Klett: Ueber Cinnolinderivate.

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

(Eingg. am 15. August.)

Unter obigem Titel hat V. v. Richter[1]) vor nunmehr 9 Jahren eine Arbeit veröffentlicht, die einen interessanten Beitrag zur Kenntniss jener Stickstoffkohlenstoffverbindungen liefert, in welchen Stickstoff und Kohlenstoff sich in ringförmiger Atomverkettung mit einander befinden. Den Namen Cinnolin wählte V. v. Richter, um die nahe Verwandtschaft mit dem Chinolin auszudrücken, von welchem dasselbe sich in der Weise ableitet, dass eine weitere Methingruppe und zwar die in Orthostellung befindliche, durch Stickstoff ersetzt ist, entsprechend folgendem Formelbilde  $= C_8H_6N_2$. Sieht man ab von dem bereits im Jahre 1869 von P. Griess[2]) entdeckten Benzoylenharnstoff, so bilden die Derivate des Cinnolins historisch die ersten Glieder in jener, heute so stattlichen Reihe von Verbindungen, die sämtlich als Derivate der drei theoretisch möglichen Isomeren des Cinnolins zu betrachten sind, Verbindungen, die bekanntlich unter den Namen der Chinoxaline und Chinazoline in den letzten Jahren in sehr grosser Anzahl zur Kenntniss gebracht worden sind. — Die Literatur des Cinnolins ist bisher auf die eingangs erwähnte Arbeit von V. v. Richter beschränkt geblieben, und beziehen sich die dort niedergelegten Forschungsresultate auf zwei Derivate des Cinnolins, die Oxycinnolincarbonsäure und das Oxycinnolin. Aus letzterem versuchte der genannte Forscher durch Destillation über Zinkstaub, nach Analogie der Ueberführung von Carbostyril in Chinolin, das Cinnolin selbst zu gewinnen; er erhielt ein dickflüssiges, gelbes Oel, dessen nähere Untersuchung aber späterhin unterblieben zu sein scheint, wenigstens hat der vor einiger Zeit verstorbene Gelehrte keine diesbezügliche Mittheilung mehr an die Oeffentlichkeit gelangen lassen.

Wenn wir nun vor einiger Zeit die Bearbeitung des genannten Gebietes wieder aufgenommen haben, so war unser Interesse dabei hauptsächlich auf die Darstellung und nähere Untersuchung des Cinnolins selbst gerichtet, umsomehr, als die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass diese Base in naher Beziehung zu dem von O. Fischer[3]) aus dem Harmin erhaltenen Apoharmin steht, welch letz-

[1]) Diese Berichte XVI, 677.
[2]) Diese Berichte II, 415.
[3]) Diese Berichte XXII, 640.

terem die Formel $C_8H_8N_2$ zukommt und welches daher mit dem Dihydrocinnolin identisch sein kann. Wenn uns nun auch — um dies gleich vorauszuschicken — die Erreichung des gesteckten Zieles aus gleich zu erörternden Gründen vorenthalten blieb, so liefern die nachfolgenden Untersuchungen doch insofern einen kleinen Beitrag zur Kenntniss der Cinnoline, als es uns gelang einige neue Derivate darzustellen und zu untersuchen.

Bei der Darstellung des Oxycinnolins aus *o*-Nitrophenylpropiolsäure verfuhren wir nach der von Richter angegebenen Methode und fanden dabei dessen Angaben der Hauptsache nach bestätigt. Bei der Ueberführung der *o*-Amidophenylpropiolsäure in Oxycinnolincarbonsäure hatten wir insofern mit Schwierigkeiten zu kämpfen, als die Amidosäure sich entgegen den Angaben Richter's bei gelindem Erwärmen nicht in Salzsäure löste und bei höherer Temperatur der grösste Theil der Säure in *p*-Chlorcarbostyril übergeht. Wir verfuhren nun in der Weise, dass wir die Amidosäure mit der fünffachen Menge conc. Salzsäure und dem gleichen Volumen Wasser zu einem feinen Brei verrührten und darauf gleich die wässrige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit zufügten. Es wurde auf diese Weise allerdings auch keine vollständige Diazotirung der Amidosäure erreicht, immerhin betrug aber die Ausbeute an roher Oxycinnolincarbonsäure ca. 60 pCt der angewandten Amidosäure; beim Umkrystallisiren aus 50 procentiger Essigsäure geht dann zwar noch ein beträchtlicher Teil verloren. Die Ueberführung der Carbonsäure in Oxycinnolin geht ziemlich glatt von statten. Die Gesammtausbeute an Oxycinnolin beträgt kaum mehr als 10 pCt. der angewandten *o*-Nitrophenylpropiolsäure.

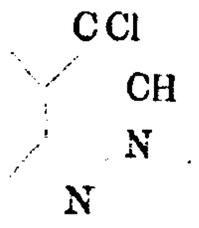
Reduction des Oxycinnolins.

Behufs Reduction des Oxycinnolins wiederholten wir zunächst die Versuche Richter's mit der Abänderung, dass wir die Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom vornahmen. Es ging dabei ein hellgelbes intensiv nitrilartig riechendes Oel über, welches sich nach kurzer Zeit dunkelbraun färbt. Trotz vieler Versuche gelang es nicht aus diesem Oel irgend ein krystallisirtes Product zu isoliren. Das Oel löst sich zum grössten Teil in verdünnter Salzsäure; beim Eindampfen dieser Lösung hinterbleibt ein braunes schmieriges Product; das gleiche Resultat hatten wir beim Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Destillationsproductes. Auch der mit Platinchlorid erhaltene, flockige Niederschlag zeigte die bereits von Richter angegebenen, unerquicklichen Eigenschaften.

Uebrigens lässt die bei der Destillation auftretende, starke Ammoniakentwicklung auf eine völlige Zersetzung des Oxycinnolins schliessen,

so dass die Aussicht, das gewünschte Cinnolin auf diese Weise zu erhalten, von vornherein gering erschien. Wir versuchten daher nun, ob auf anderem Wege ein besseres Resultat zu erzielen sei und brachten so u. a. folgende Reductionsmethoden zur Anwendung: Zinkstaub und Eisessig, Zinkschnitzel und Salzsäure, metallisches Natrium in alkoholischer Lösung, Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr bei verschiedener Temperatur, aber überall mit dem gleichen, negativen Erfolge, stets dasselbe braune bis rothbraune, nitrilartig riechende Oel. Wir standen deshalb von weiteren Versuchen nach dieser Richtung hin ab und unternahmen zunächst die Darstellung einiger weiterer Derivate des Cinnolins.

Es erschien uns besonders die Ersetzung der Hydroxylgruppe des Oxycinnolins durch Chlor von Interesse, da ein solches Chlorcinnolin nicht geringe Aussicht bot, ebenfalls durch Reduction in das gesuchte Cinnolin übergeführt werden zu können.

Chlorcinnolin, 

Oxycinnolin wurde langsam in ein Gemenge von 4 Gewichtstheilen Phosphorpentachlorid mit etwas Phosphoroxychlorid eingetragen. Nachdem die erste, stürmische Reaction vorüber, erwärmt man noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade und giesst nun die ganze Masse auf Eis. Das anfangs fest werdende Reactionsproduct löst sich vollständig wieder in Wasser; man giebt Natronlauge im Ueberschuss hinzu und schüttelt mit Aether aus. Beim Zusatz des Alkalis färbt sich die Lösung zunächst grün, dann tiefviolet und schliesslich fast schwarz. Der als Nebenproduct sich bildende Farbstoff geht zum grössten Theil mit in den Aether, wird aber leicht mit Thierkohle wieder entfernt. Die klare, ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten der letzten Antheile des Lösungsmittels das neu entstandene Product in feinen, schwach gelb gefärbten Nädelchen. Aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet der neue Körper lange, weisse Nadeln, die bei 79° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroïn und Wasser lösen. Die Ausbeute beträgt ca. 90 pCt. vom angewandten Oxycinnolin.

An der Luft färbt sich die Substanz nach kurzer Zeit braun bis schwarz, ist dann unlöslich in Aether, löslich dagegen in Wasser. Der Analyse zufolge ist die neue Verbindung das durch Eintritt von Chlor an Stelle von Hydroxyl gebildete Chlorcinnolin.

Ber. für $C_8H_5N_2Cl$		Gefunden
C	58.36	5.32 pCt.
H	3.04	3.31 »
N	17.02	16.82 »
Cl	21.58	21.37 »

Auch ergab eine nach der Raoult'schen Gefrierpunktsmethode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung Zahlen, die sehr gut mit der Moleculargrösse des Chlorcinnolins übereinstimmen. Die Bestimmung wurde in Benzollösung ausgeführt.

Ber. für $C_8H_5N_2Cl$		Gefunden	
M	164.5	157.8	163.1

Eine auffallende Erscheinung trat uns beim Chlorcinnolin entgegen, insofern als das Chlor nicht allein schon durch Alkali, sondern auch beim blossen Kochen mit Wasser durch Hydroxyl ersetzt und Oxycinnolin zurückgebildet wird; auch mit Silbernitrat wird das Chlor vollständig herausgenommen, so dass die Chlorbestimmung direct mit Silbernitrat in wässriger Lösung ausgeführt werden konnte. Das Chlorcinnolin ist infolgedessen ein sehr reactionsfähiger Körper und können aus demselben, wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, eine grosse Anzahl von Cinnolinderivaten gewonnen werden. Das Chlorcinnolin ist basischer Natur und giebt mit Mineralsäuren beständige Salze.

Das salzsaure Chlorcinnolin erhält man beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base in langen, weissen Nadeln, die bei 151° schmelzen. Giebt man zur wässrigen Lösung des Salzes Silbernitratlösung, so reagirt, wie nach den bei der Base gemachten Beobachtungen zu erwarten war, nicht allein das Chlor der Salzsäure, sondern auch das an Kohlenstoff gebundene:

Ber. für $C_8H_5N_2Cl \cdot HCl$		Gefunden
Cl	35.32	34.95 pCt.

Jodwasserstoffsaures Chlorcinnolin scheidet sich aus der mit Jodwasserstoffsäure versetzten Lösung der Base in Eisessig nach kurzer Zeit in glänzenden, langen, flachen Nadeln aus, die schön roth gefärbt sind und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Da mit Silbernitrat sowohl Chlor wie Jod gefällt wurden, so wurden bei der Analyse beide zusammen bestimmt:

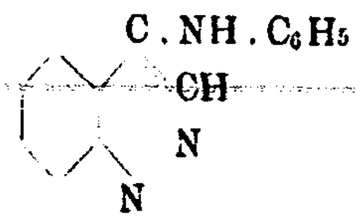
Ber. für $C_8H_5N_2Cl \cdot HJ$		Gefunden
Cl + J	55.55	55.45 pCt.

Platindoppelsalz: Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorcinnolins mit Platinchloridlösung, so krystallisirt beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels ein Salz in schönen, gelben Nadeln, die jedoch bei der Analyse stets einen um 5—6 pCt. zu nie-

drigen Gehalt an Platin ergaben. Verfährt man umgekehrt und trägt die möglichst concentrirte alkoholische Lösung der Base in Platinchloridlösung ein, so dass letztere in grossem Ueberschuss vorhanden, so resultirt ein Salz, das wenigstens einen annähernd richtigen Platingehalt aufweist. Dasselbe krystallisirt in langen, gelben Prismen, die leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich sind.

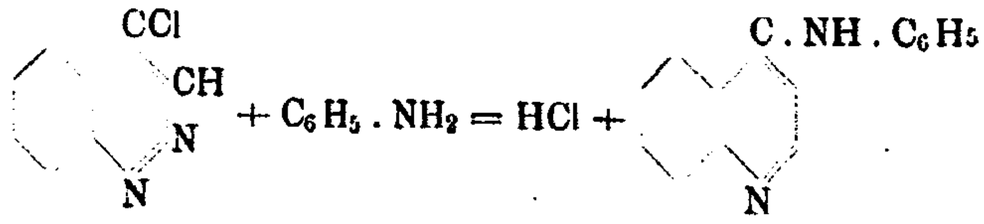
Ber. für $(C_8H_5N_2Cl \,.\, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.28	24.58 pCt.

Anilidocinnolin,



Chlorcinnolin wird in etwas mehr als der berechneten Menge Anilin gelöst; schon bei ganz geringem Erwärmen tritt die Reaction unter lebhaftem Aufschäumen und Wärmeentwicklung ein. Das nach dem Erkalten zähflüssige Reactionsproduct löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus beim Verdünnen mit Wasser in glänzenden, bräunlichen Nadeln, die sich sehr leicht in Benzol und Eisessig, schwerer in Aether, nicht in Ligroïn und Wasser lösen. Schmelzpunkt 232°.

Der Analyse gemäss ist die neue Verbindung ein Anilidocinnolin, das sich durch Vereinigung von einem Molekül Chlorcinnolin und Anilin unter Austritt von Salzsäure gebildet hat:

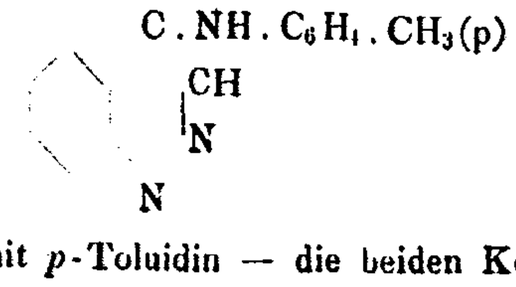


Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$:	Gefunden
C 76.02	75.64 pCt.
H 4.97	5.16 »
N 19.00	18.93 »

Anilidocinnolinchlorhydrat krystallisirt aus der salzsauren, alkoholischen Lösung der Base auf vorsichtigen Zusatz von Aether in schönen, goldglänzenden Blättchen, die leicht löslich in Alkohol und Wasser sind.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3 \,.\, HCl$	Gefunden
Cl 13.78	13.75 pCt.

p-Toluidocinnolin,



Chlorcinnolin reagirt mit *p*-Toluidin — die beiden Körper wurden in wenig Alkohol gelöst — ebenfalls schon bei gelindem Erwärmen. Zur Entfernung des, zur Bindung der frei werdenden Salzsäure, im Ueberschuss angewandten Toluidins, wurde die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und Wasserdampf eingeleitet. Das auf diese Weise gewonnene Rohproduct wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und daraus beim Erkalten in gelben, feinen Nadeln erhalten, die dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie das entsprechende Anilidoderivat. Schmelzpunkt 215°.

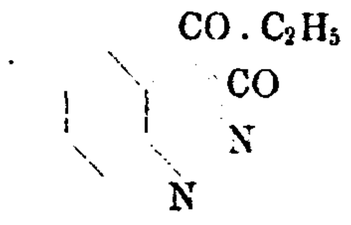
Die Analyse bestätigte die, dem erwarteten Toluidocinnolin entsprechende Zusammensetzung der Verbindung.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3$		Gefunden
C	76.60	76.51 pCt.
H	5.53	5.69 »

Das Chlorhydrat, welches in derselben Weise wie das des Anilidoderivates gewonnen wurde, bildet schöne, citronengelbe Nadeln, die leicht löslich in Alkohol und Wasser sind, und zwar sind diese Lösungen intensiv gelb gefärbt. Schmelzpunkt 255°.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3 . HCl$		Gefunden
Cl	13.08	13.37 pCt.

Oxycinnolinäthyläther,



Die Darstellung dieses Aethers gelingt leicht mittels Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung, welches bereits bei gelindem Erwärmen einwirkt. Ein längeres Erhitzen oder Aufkochen der Flüssigkeit ist zu vermeiden, da der Aether hierbei theilweise zersetzt wird. Die Reactionsflüssigkeit wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abgedampft, die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt und die beim Verdunsten desselben zurückbleibende Krystallmasse aus Ligroïn umkrystallisirt. Wir erhielten so die neue Verbindung in farblosen, feinen verfilzten Nadeln, die in den gebräuchlichen organischen

Lösungsmitteln wie in Wasser sehr leicht löslich sind. Schmelzpunkt 106°.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$		Gefunden
C	68.96	69.44 pCt.
H	5.75	6.10 »

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch mit dem Chlorcinnolin verschiedene Reductionsversuche behufs Darstellung des Cinnolins angestellt wurden, die jedoch zu keinem besseren Resultate wie beim Oxycinnolin führten; stets wurde auch hier jenes braune, nitrilartige Oel erhalten.

429. Max Busch: Ueber eine neue Synthese von Keto- und Thiochinazolinen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August).

Die bisher bekannt gewordenen Darstellungsweisen der Chinazoline beruhen im Allgemeinen auf einer inneren Anhydridbildung gewisser, acylirter Abkömmlinge des *o*-Amidobenzamids und *o*-Amidobenzylamins einerseits und der Harnstoff- und Thioharnstoffderivate des *o*-Amidobenzylalkohols andrerseits.

Während diese unter Wasseraustritt erfolgende Ringschliessung bei der Reduction einer grossen Anzahl von acylirten *o*-Nitrobenzylaminderivaten, wie zuerst von C. Paal und mir[1]) gezeigt wurde, direct stattfindet, so dass es nicht möglich ist, die intermediär gebildete Amidoverbindung zu fassen, vollzieht sich dieser Process nach den Untersuchungen von Weddige und seinen Schülern[2]), sowie von Söderbaum und Widmann[3]) sowohl bei den genannten Derivaten des *o*-Amidobenzamids als auch bei den Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten des *o*-Amidobenzylalkohols erst unter dem Einfluss der Wärme oder der Einwirkung von Alkalien und Säuren. Allerdings findet auch bei den von Gabriel[4]) eingehend untersuchten Säurederivaten des *o*-Nitrobenzylamins diese Wasserabspaltung bei der Reduction direct nur bei der Formyl-, nicht bei der Acetylverbindung statt, immerhin ist aber bei allen genannten Verbindungen eine ent-

[1]) Diese Berichte XXII, 2683.
[2]) Weddige, Journ. f. pr. Ch. Bd. 36, 141; Körner, das. Bd. 36, 155.
[3]) Diese Berichte XXII, 1665 und 2933.
[4]) Diese Berichte XXIII, 2807.

schiedene Tendenz zur Bildung dieser beständigen, sechsgliedrigen Ringcomplexe nicht zu verkennen. Dies tritt u. a. auch besonders hervor bei der Einwirkung von Allylsenföl und Thioharnstoff auf *o*-Amidobenzamid[1]), ferner von Harnstoff sowohl auf *o*-Amidobenzoësäure[2]), wie auf *o*-Amidobenzamid[3]), wobei in letzteren beiden Fällen unter Austritt von Wasser und Ammoniak, bezw. von Ammoniak, dasselbe, von P. Griess mit dem Namen Benzoylenharnstoff belegte, Diketotetrahydrochinazolin resultirt, welches, wie der von seinem Entdecker gewählte Name andeutet, als ein Harnstoff mit ringförmiger Structur anzusehen ist.

Wie nun aus den nachfolgenden Untersuchungen hervorgeht, bilden sich auch derartige Abkömmlinge des Harnstoffs und Thioharnstoffs mit sechsgliedrigen Ringkomplexen, wenn man Phosgen oder Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylamin und dessen Derivate einwirken lässt.

Der Verlauf dieses Processes wird durch folgende, allgemeine Formelgleichungen veranschaulicht:

I.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2NHR\end{cases} + COCl_2 = 2HCl + C_6H_4\begin{cases}NH-CO\\CH_2-N.R.\end{cases}$$

II.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.NHR\\NH_2\end{cases} + CS_2 = H_2S + C_6H_4\begin{cases}NH-CS\\CH_2-NR\end{cases}$$

Es ist damit eine weitere Synthese von Chinazolinderivaten gegeben, die eine sehr ausgedehnte Anwendung zulässt. Der Process verläuft unter den unten angeführten Bedingungen vollkommen glatt und ist die Ausbeute eine nahezu quantitative.

Auffallender Weise sind diese Keto- und Thiochinazoline nicht identisch mit denjenigen, welche Söderbaum und Widman, wie bereits angeführt, aus den entsprechenden Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten des *o*-Amidobenzylalkohols erhalten haben. So zeigt das von den genannten Forschern dargestellte

Benzophenyldihydroacimiazin, $C_6H_4\begin{cases}NH-CO\\CH_2-N.C_6H_5\end{cases}$

einen um ca. 40° niedrigeren Schmelzpunkt als das von mir aus Phosgen und *o*-Amidobenzylanilin erhaltene, welchem gemäss folgender Bildungsgleichung dieselbe Constitution zukommen sollte:

---

[1]) A. Stewart, Journ. f. prakt. Ch. Bd. 44, 415.
[2]) P. Griess, diese Berichte XI, 1985.
[3]) Abt, Journ. f. pr. Ch. Bd. 86, 155.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5\end{cases} + COCl_2 = 2\,HCl + C_6H_4\begin{cases}NH\cdots CO\\CH_2-N\,.\,C_6H_5\end{cases}$$

Ebenso liegen die Verhältnisse bei dem entsprechenden Thioproduct. Das aus Schwefelkohlenstoff und *o*-Amidobenzylanilin resultirende Phenyltetrahydrothiochinazolin schmilzt ebenfalls um ca. 40 pCt. höher als das analoge Benzophenyldihydrothiomiazin von Söderbaum und Widmann. Diese bisher noch unaufgeklärten Isomerieverhältnisse werden noch complicirter durch die Thatsache, dass das von C. Paal und A. Bodewig[1]) aus dem *o*-Nitrobenzyldiphenylharnstoff dargestellte Ketoproduct weder identisch ist mit dem von Söderbaum und Widman, noch mit dem von mir erhaltenen, was ich mit einer, mir gütigst von Herrn Prof. Paal überlassenen Probe mit Sicherheit feststellen konnte. (Wie mir Herr Prof. Paal privatim mitgetheilt, ist derselbe mit Versuchen zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Isomerieverhältnisse beschäftigt.)

Söderbaum und Widmann[2]) haben bei den angeführten Thioderivaten ohne Erfolg versucht, durch Quecksilberoxyd den Schwefel durch Sauerstoff zu ersetzen. Ein derartiger Austausch gelingt auch bei den nachfolgend beschriebenen Thiochinazolinen beim Kochen der alkoholischen Lösungen mit Quecksilberoxyd nicht, wohl aber erfolgt derselbe und zwar ziemlich glatt, wenn man frisch gefälltes Quecksilberoxyd im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 150° einwirken lässt. Ich konnte auf diese Weise die Thiochinazoline in sauerstoffhaltige Verbindungen überführen, die sich als völlig identisch mit den aus Phosgen und den entsprechenden Amidobenzylaminderivaten entstandenen erwiesen.

Fernerhin gelang es mir, den Schwefel mittels energischer Reduction auch durch Wasserstoff zu ersetzen, und entsprach die Untersuchung der so gewonnenen Körper insofern meiner Erwartung, als ich hier in der That dieselben Tetrahydrochinazoline in der Hand hatte, welche vor einigen Jahren von C. Paal und mir[3]) aus den entsprechenden Dihydrochinazolinen gewonnen wurden.

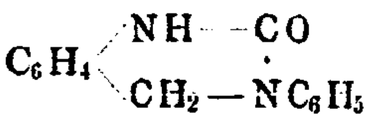
Hiermit ist auch zugleich der Beweis erbracht, dass die im Nachfolgenden beschriebenen Verbindungen wirkliche Chinazolinderivate sind und denselben die angeführte Constitution zuzuschreiben ist.

[1]) Diese Berichte XXIV, 1157.
[2]) Diese Berichte XXII, 2933.
[3]) Diese Berichte XXII, 2683.

Einwirkung von Phosgen auf *o*-Amidobenzylanilin.

Die ätherische Lösung des *o*-Amidobenzylanilins wurde langsam mit der für $^1/_2$ Molekül der Base berechneten Menge Phosgen in 20-procentiger Toluollösung versetzt. Es scheidet sich dabei sofort ein dicker, weiser Niederschlag aus, der theils aus dem Reactionsproduct, theils aus dem bei der Reaction sich bildenden salzsauren Salz des *o*-Amidobenzylanilins besteht; zur Entfernung des letzteren wird die ätherische Flüssigkeit mit Wasser mehrmals gut durchgeschüttelt und alsdann der Aether, in dem das ziemlich schwer lösliche, neue Product theilweise suspendirt bleibt, abdestillirt. Es hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, die sich in heissem Alkohol löst, daraus aber erst beim Verdünnen mit Wasser in breiten, spiessförmigen Nadeln oder dicken Blättern auskrystallisirt. Am schönsten erhält man den neuen Körper aus Essigäther und zwar in sehr gut ausgebildeten, wasserhellen, vierseitigen Tafeln von diamantähnlichem Glanze und Lichtbrechungsvermögen. Der Körper fängt bei 186° an zu erweichen und schmilzt bei 189°. Er löst sich weder in Säuren noch in Alkalien, auch giebt die ätherische Lösung mit alkoholischer Salzsäure keinen Niederschlag.

Die Zahlen der Analyse stimmen mit den, für das erwartete



Phenyltetrahydroketochinazolin

berechneten überein.

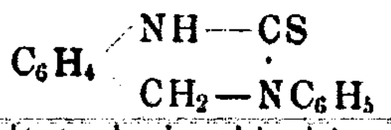
Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	75.00	74.91 pCt.
H	5.36	5.43 »
N	12.50	12.47 »

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylanilin.

Kocht man die genannte Base mit einem Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff längere Zeit am Rückflusskühler, so erhält man beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs die Base zum grössten Theil unverändert zurück, erhitzt man dagegen im geschlossenen Rohr 3 bis 4 Stunden auf 100°, so findet man nach dem Erkalten des Rohres das Reactionsproduct in glänzenden, weissen Blättern auskrystallisirt. Am einfachsten und vortheilhaftesten erwies sich jedoch das folgende Verfahren zur Darstellung des neuen Productes: Man löst die Base in etwa der dreifachen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff, fügt das gleiche Volumen alkoholischen Kalis hinzu und erhitzt eine Stunde am Rückflusskühler. Schon während des Kochens scheidet sich dabei ein Theil des neuen Körpers in glänzenden Blättchen aus. Der

überschüssige Schwefelkohlenstoff wird abdestillirt, die Krystallmasse abgesaugt und zur Entfernung des Alkalis wiederholt mit Wasser gewaschen. Man erhält so den Thioharnstoff in schneeweissen, glänzenden Blättchen. Dieselben sind schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man glänzende, farblose Nadeln oder grosse, wasserhelle Blätter. Der Schmelzpunkt ist unscharf, die Substanz erweicht bei 235° unter Gelbfärbung und schmilzt bei ca. 245°.

Der Analyse gemäss ist der neue Körper das erwartete



Phenyltetrahydrothiochinazolin.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$		Gefunden	
C	70.00	70.41	pCt.
H	5.00	5.39	»
N	11.66	11.48	»
S	13.33	13.62	»

Wie bereits eingangs erwähnt, ist beim Kochen der alkoholischen Lösung dieses Thiochinazolins mit Quecksilberoxyd gar keine Einwirkung zu bemerken, und bedarf es hierzu, wie die Versuche ergaben, einer höheren Temperatur. Es wurden zu diesem Zweck 2 g des Thioproductes mit ca. 75 ccm absol. Alkohols und einem grossen Ueberschuss an frisch gefälltem Quecksilberoxyd im Rohr eingeschlossen und 5 Stunden auf 150° erhitzt, alsdann wurde der Rohrinhalt heiss filtrirt und der Alkohol bis auf ein geringes Volumen abdestillirt.

Aus den letzten Antheilen des Lösungsmittels scheidet sich nach längerem Stehen das Reactionsproduct neben geringen Mengen eines Oeles in krystallinischer Form aus.

Dasselbe krystallisirt aus Essigäther in schönen, wohlausgebildeten, wasserhellen Tafeln und zeigte in allen seinen Eigenschaften völlige Identität mit dem oben beschriebenen Phenyltetrahydroketochinazolin. Eine zur Controlle ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung ergab ebenfalls die entsprechenden Zahlen.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$		Gefunden	
C	75.00	74.58	pCt.
H	5.36	5.43	»

Reduction des Phenyltetrahydrothiochinazolins.

Behufs Ersetzung des Schwefels gegen Wasserstoff wurde das genannte Thiochinazolin in alkoholischer Lösung mit metallischem

Natrium behandelt. Die Reduction geht nur sehr schwer von statten, und bedarf es zur vollständigen Ueberführung in das gewünschte, schwefelfreie Tetrahydrochinazolin eines sehr grossen Ueberschusses an Natrium.

Um 1 g Thiochinazolin vollständig zu reduciren, waren 6 g Natrium erforderlich.

Die beim Erkalten zu einem festen Krystallbrei erstarrte Reductionsflüssigkeit wurde zur Lösung des Natriumalkoholats mit Wasser versetzt; es bleibt dabei das Reductionsproduct in Form glänzender, weisser Nädelchen zurück, die leicht löslich in Aether und heissem Alkohol und aus letzterem Lösungsmittel sich beim Erkalten in prächtigen, langen, wasserhellen Nadeln ausscheiden. Dieselben zeigen genau dieselben Eigenschaften, wie das l. c. von C. Paal und mir durch Reduction des Phenyldihydrochinazolins gewonnene

Phenyltetrahydrochinazolin, $C_6H_4 \begin{cases} NH - CH_2 \\ CH_2 - N \cdot C_6H_5 \end{cases}$.

Die Substanz schmilzt bei 119°, und zeigte eine zum Vergleich aus Orexin dargestellte Probe des Tetrahydroproductes nach wiederholtem Umkrystallisiren genau denselben Schmelzpunkt; in der citirten Abhandlung wurde er um 2° niedriger angegeben. Eine schliesslich noch ausgeführte Elementaranalyse liess keinen Zweifel an der Identität der beiden Körper mehr zu.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden
C	80.00	79.72 pCt.
H	6.67	6.73 »

Die weiteren Untersuchungen erstrecken sich zunächst auf das *o*-Amidobenzylparatoluidin und das *o*-Amidobenzylamin selbst, und gebe ich im Folgenden nur eine kurze Beschreibung der Eigenschaften der gewonnenen, neuen Verbindungen, da bei der Darstellung der Hauptsache nach dasselbe Verfahren wie bei den entsprechenden Phenylderivaten eingehalten werden konnte.

p-Tolyltetrahydroketochinazolin aus Phosgen und *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin

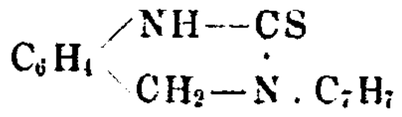
$C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot CO \\ CH_2 - N \cdot C_7H_7 \end{cases}$

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, grossen, glänzenden Nadeln, aus Essigäther in schön ausgebildeten, wasserhellen Prismen. Schmelzpunkt 218 — 220°. Der neue Harnstoff ist leicht löslich in siedendem Alkohol, Essigäther und Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Analog dem entsprechenden

Phenylderivat verhält sich auch dieses vollkommen indifferent gegen Säuren und Alkalien.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	75.67	75.18 pCt.
H	5.89	5.99 »

p-Tolyltetrahydrothiochinazolin aus *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin und Schwefelkohlenstoff

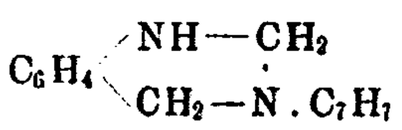


Das Product scheidet sich schon während des Kochens der Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali in glänzenden, weissen Blättchen aus; dieselben lösen sich schwer in Aether, Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform und siedendem Eisessig. Aus Alkohol in prächtigen, blendend weissen, flachen Nadeln, die bei 230° erweichen und bei 235° vollständig schmelzen. Auch dieser Thioharnstoff zeigt weder basische noch saure Eigenschaften.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2S$		Gefunden
C	70.87	71.11 pCt.
H	5.51	5.89 »
N	11.02	10.93 »
S	12.60	12.65 »

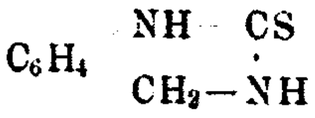
Bei der in der oben angegebenen Weise bewerkstelligten Oxydation dieses Thiochinazolins mit Quecksilberoxyd resultirte dasselbe *p*-Tolyltetrahydroketochinazolin, welches aus Phosgen und *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin gewonnen wurde. Das Reactionsproduct krystallisirte aus Alkohol theils in langen, glänzenden Nadeln, theils in wasserhellen, rhomboëderähnlichen, derben Krystallen; beide Modificationen zeigten den Schmelzpunkt des genannten Ketoproductes 218—220°.

p-Tolyltetrahydrochinazolin durch Reduction des *p*-Tolyltetrahydrothiochinazolins



Zur vollständigen Reduction von 1 g des Thioharnstoffs waren 8 g metallisches Natrium erforderlich. Das aus Alkohol in schneeweissen, langen Nadeln krystallisirende Reductionsproduct erwies sich durch seinen Schmelzpunkt 127—128°, Löslichkeitsverhältnisse und Verhalten gegen Säuren als identisch mit dem s. Z. l. c. durch Reduction des *p*-Tolyldihydrochinazolins gewonnenen Tetrahydroproduct.

Tetrahydrothiochinazolin aus *o*-Amidobenzylamin und Schwefelkohlenstoff



Dieses Thioderivat ist bedeutend leichter löslich in Alkohol, wie das vorhin beschriebene, man muss deshalb die Reactionsflüssigkeit nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser verdünnen, damit das Reactionsproduct vollständig ausfällt. Aus concentrirter alkoholischer Lösung erhält man dasselbe in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Blättchen, aus verdünnterer Lösung nach längerem Stehen in glänzenden farnkrautartig verzweigten Blättern, die schwach röthlich gefärbt sind und bei 210—212° schmelzen. Dieses Tetrahydrochinazolin, das als die Stammsubstanz der vorhin angeführten Thioverbindungen betrachtet werden muss, verhält sich wie seine Derivate vollkommen indifferent gegen Säuren und Alkalien.

	Ber. für $C_8H_8N_2S$	Gefunden
N	17.07	17.00 pCt.
S	19.51	19.85 »

Der Semesterschluss nöthigte mich, die Untersuchung hier abzubrechen, und hoffe ich demnächst weiter über dieselbe berichten zu können.

430. Aug. Bischler: Ueber die Entstehung einiger substituirter Indole.

(Eingegangen am 13. August.)

Phenacylbromid giebt leicht Condensationsproducte mit Ammoniak und Anilin. Während aber Ammoniak und Phenacylbromid sich nach den Untersuchungen von Staedel[1]) direct zu dem sog. Isoindol unter Bromwasserstoff- und Wasser-Abspaltung nach Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2Br + NH_3 = C_8H_7N + HBr + H_2O$$

umsetzen, entsteht nach Möhlau[2]) beim Zusammenreiben von Phenacylbromid mit Anilin zunächst unter Bromwasserstoff-Abspaltung Phenacylanilid $C_6H_5COCH_2NHC_6H_5$, welches erst beim Kochen mit Anilin Wasser abgiebt und in das sog. Diphenyldiisoindol verwandelt wird. Man bekommt nur die letztgenannte Verbindung beim Eintragen von Phenacylbromid in überschüssiges siedendes Anilin.

[1]) Diese Berichte XIII, 836.
[2]) Diese Berichte XV, 2480.

Entgegen den Annahmen von Staedel besitzt das Isoindol nicht die Moleculargrösse C_8H_7N, sondern das zweifache davon, was V. Meyer und Treadwell[1]) ermittelt haben.

Umgekehrt ist es beim Diphenyldiisoindol. Möhlau fand für diesen Körper nicht die nach der Umsetzungsgleichung mögliche einfache Formel $C_{14}H_{11}N$, sondern die verdoppelte, $C_{28}H_{22}N_2$; die Verbindung wäre demnach ein Piperazinderivat. Dies erwies sich später als unrichtig.

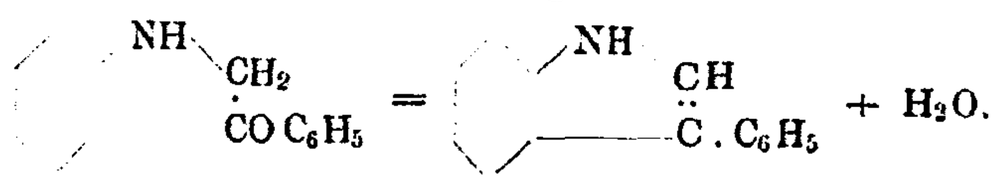
Nach den Arbeiten von L. Wolff[2]) reagirt β-Bromlävulinsäure mit Ammoniak und Anilin analog dem Phenacylbromid. Nur kam er alsbald zu dem Resultat, dass β-Bromlävulinsäure mit aromatischen Aminen nicht Verbindungen vom Typus des Diphenyldiisoindols giebt, sondern Körper, denen nur die halbe der erwarteten Moleculargrösse zukommt; es entstehen nicht Piperazine, sondern Indole.

L. Wolff[3]) übertrug die hierbei erzielten Resultate auf das Möhlau'sche Diphenyldiisoindol und sprach die Vermuthung aus, es käme dieser Verbindung auch nur die halbe Moleculargrösse zu und sie wäre demnach ein Phenylindol.

L. Wolff ersuchte E. Fischer den Vergleich des Diphenyldiisoindols mit den von diesem Gelehrten dargestellten Phenylindolen vorzunehmen.

Wie aus der von E. Fischer und Schmidt[4]) alsbald erfolgten Mittheilung zu ersehen ist, ist das Möhlau'sche Diisoindol in der That ein Phenylindol; merkwürdiger Weise aber nicht mit β-Phenylindol, sondern mit α-Phenylindol identisch.

Dieser Befund war überraschend, weil man bei der Entstehung eines Indols aus Phenacylbromid und Anilin nur an das β-Phenylindol denken konnte; man war berechtigt anzunehmen, dass das von Möhlau als Zwischenproduct erhaltene Phenylacylanilid unter Ringschliessung Wasser abspaltet nach folgendem Schema:



Sollte diese Gleichung dem wirklichen Verlauf der Reaction entsprechen, so müsste sich das β-Phenylindol in das α-Phenylindol unter den bei der Reaction stattfindenden Bedingungen, umlagern.

E. Fischer und Schmidt[5]) theilen auch die sehr interessante Thatsache mit, dass das β-Phenylindol beim Erhitzen mit Chlorzink in das α-Phenylindol umgelagert werden kann.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 342.
[2]) Diese Berichte XX, 428.
[3]) Diese Berichte XXI, 123.
[4]) Diese Berichte XXI, 1071.
[5]) Diese Berichte XXI, 1811.

Bei der Entstehung von Möhlau's Phenylindol ist aber kein Chlorzink zugegen. Nach Möhlau's Verfahren haben auch E. Fischer und Schmidt dieses Indol dargestellt, indem sie in kochendes Anilin Phenacylbromid eintrugen. Umlagernd konnte hier auf das sich eventuell zuerst gebildete β-Phenylindol nur Anilin resp. bromwasserstoffsaures Anilin wirken. Das nach einem anderen Verfahren dargestellte β-Phenylindol wurde von ihnen in dieser Hinsicht mit Anilin resp. Bromwasserstoffanilin erhitzt, dabei aber keine Umlagerung erzielt.

Da hier somit eine Umlagerung ausgeschlossen ist, so blieben E. Fischer und Schmidt schliesslich bei der Anschauung stehen, dass das β-Phenylindol sich bei der Reaction überhaupt nicht bilde, sondern dass das α-Phenylindol das unmittelbare Umsetzungsproduct sei. Nach ihrer Ansicht verbindet sich Anilin mit dem Bromketon zunächst unter Wasserabscheidung zu dem Körper:

$$C_6H_5C(NC_6H_5).CH_2Br$$

aus welchem unter Bromwasserabspaltung direct das α-Phenylindol entsteht:

$$C_6H_5C:CH$$
$$HN.C_6H_4$$

Dieses Schema ist bis in die neue Auflage des Lehrbuches von Richter gekommen.

Es muss E. Fischer wahrscheinlich entgangen sein, dass Möhlau[1]) sein Indol auch beim Kochen von Phenacylanilid mit Anilin erhielt, eine Thatsache, welche die Fischer'sche Hypothese unmöglich macht, da sie ein anderes intermediäres Product voraussetzt.

Man war somit gezwungen, für die Erklärung dieser interessanten Reaction eine neue Hypothese zu suchen; sie muss den Bedingungen genügen, dass das Phenacylanilid als Zwischenproduct auftritt und die Entstehung des β-Phenylindols nach der Untersuchung von E. Fischer und Schmidt ausschliesst.

Es war von vorneherein unwahrscheinlich, dass Anilin auf Phenacylanilid einfach wasserentziehend wirkt, da eine solche Wirkung des Anilins noch nicht beobachtet wurde; viel wahrscheinlicher war es, dass Anilin mit dem Phenacylanilid in Reaction tritt, unter Wasserabscheidung ein zweites Zwischenproduct giebt, aus welchem dann erst α-Phenylindol entsteht.

Wir können das Gesagte durch folgende zwei Gleichungen formuliren:

---

[1]) Diese Berichte XV, 2485.

1) $C_6H_5CO\,CH_2\,NH\,C_6H_5 + H_2N\,C_6H_5 = C_6H_5\,C(:CH\,NH\,C_6H_5)\,HN\,C_6H_5 + H_2O$,

2) $C_6H_5\,C(:CH\,NH\,C_6H_5)\,HN\,C_6H_4\,H = C_6H_5\,C(:CH)\,HN\,.\,C_6H_4 + C_6H_5\,NH_2$.

Nach Gleichung (1) würde demnach das zum Kochen dienende Anilin mit dem Phenacylanilid unter Austritt von Wasser ein zweites Zwischenproduct bilden, aus welchem sich nach Gleichung (2) wiederum 1 Mol. Anilin abspaltet, und zwar sollte der Anilinrest, der im Phenacylanilid vorhanden, mit einem Wasserstoffatom vom zweiten Anilinmolekül unter Ringschliessung austreten.

Diese Hypothese konnte sehr leicht einer experimentellen Prüfung unterzogen werden. Es handelte sich nur darum, das Phenacylanilid nicht mit Anilin, sondern mit einem anderen aromatischen Amin zu kochen, oder andere Phenacylverbindungen, z. B. Phenacyltoluide mit Anilin zu erhitzen; nach den entwickelten Voraussetzungen müssten die in den Phenacylkörpern vorhandenen Aminreste austreten, die in zweiter Linie eintretende Amine zur Indolbildung dienen. Ueberhaupt sollte aus den verschiedensten Phenacylaminen beim Erhitzen mit Anilin stets α-Phenylindol und beim Erwärmen derselben Phenacylderivate mit Toluidin α-Phenyltoluindol u. s. w. entstehen, so dass nur das zum Kochen dienende Amin den Kern des Indols bedingen würde.

Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, ist diese Ansicht die richtige. So wurde α-Phenylindol aus Phenacylanilid und Phenacyl-*o*-toluid beim Kochen mit Anilin erhalten; Homologe des α-Phenylindols resultiren beim Erhitzen verschiedener Phenacylverbindungen mit *o*-Toluidin, mit *m*-Chloranilin entsteht ein Phenylchlorindol.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch andere α-Halogenketone mit aromatischen Aminen analog dem Phenacylbromid reagiren. So bekam Herr Fireman im hiesigen Laboratorium mit Desylbromid ganz ähnliche Resultate. Aus Monochloraceton und Anilin entsteht nach Nencki und Berlinerblau[1]) Methylketol, aus Chloraldehyd mit Anilin nach Berlinerblau und Polikier Indol. Bei diesen Synthesen wird der Verlauf der Reaction demjenigen bei Phenacylbromid correspondiren, was zum Theil in den, in den citirten Abhandlungen erwähnten, Zwischenproducten Bestätigung findet.

Zum Schluss muss ich noch erwähnen, dass Staedel[2]), wie ich erst später gefunden habe, über die Reaction zwischen Brom-

[1]) Diese Berichte XX, R. 753.
[2]) Diese Berichte XXI, 2196.

acetophenon und Methylanilin ähnliche Vermuthungen geäussert hat. Er hat sich auch das Studium über die Einwirkung von Phenacylbromid auf secundäre und tertiäre Amine vorbehalten, seitdem darüber aber nichts veröffentlicht.

Die Erkennung des wirklichen Verlaufes der Condensation von Phenacylbromid mit Anilin kann auch bei der Erklärung der Chinaldinsynthese von Doebner und v. Miller in Betracht gezogen werden.

Nach C. Beyer's Auffassung entstehen bei dieser bekannten Synthese aus den Aldehyden zunächst Aldole, resp. Chloraldehyde, welche mit Anilin Verbindungen vom Typus des Acetonamins geben und dann unter Wasser- und Wasserstoffabspaltung Chinaldine bilden.

v. Miller[1]) betont mit Recht, dass C. Beyer die Entstehung der Schiff'schen Basen nicht berücksichtigt, deren Auftreten bei diesen Reactionen nachgewiesen wurde.

Die Aldole, resp. Chloraldehyde könnten mit Anilin analog dem Phenacylbromid reagiren; zunächst unter Bildung eines Monoanilids, dann eines Dianilides, aus dem unter Ringschliessung Anilin abgespalten wird.

1. $CH_3CHClCH_2CHO + C_6H_5NH_2 = CH_3CHClCH_2CH:NC_6H_5 + H_2O,$

2. $CH_3CHClCH_2CH:NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} CH_3CH.CH_2.CH:NC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

Phenacylanilid, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_5$.

Möhlau benutzte für die Darstellung dieser Verbindung folgendes Verfahren: 1 Molekül Anilin wurde mit 1 Molekül Phenacylbromid vermischt, wobei eine heftige Reaction eintrat; nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem krystallinischen Kuchen, welcher gepulvert und in warmer Salzsäure gelöst auf Zusatz von Natronlauge das Phenacylanilid ausschied.

Nach dieser Angabe kann man höchstens 5 g Phenacylbromid auf einmal verarbeiten, aber auch da entsteht sehr leicht das Indol selbst; bei grösseren Mengen ist fast gar kein Anilid zu isoliren.

Wesentlich leichter gewinnt man das Phenacylanilid bei der Einwirkung von 1 Molekül Phenacylbromid auf 2 Moleküle Anilin und zwar in alkoholischer Lösung; das Phenacylderivat fällt gleich rein aus, während das bromwasserstoffsaure Anilin in Lösung bleibt.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2Br + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5COCH_2NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2, HBr.$$

10 g Phenacylbromid in 40 g Alkohol werden mit 10 g Anilin versetzt. Beim Umrühren löst sich das Bromketon unter Abkühlung. Nach ca. $^1/_4$ Stunde beginnt die Einwirkung unter schwacher Erwärmung und gleichzeitiger Ausscheidung eines gelben Niederschlages. Nach etwa 1 Stunde ist die Reaction beendet; die breiartig erstarrte Masse wird abfiltrirt und mit Alkohol und Wasser ausgewaschen.

Das so dargestellte Phenacylanilid stimmt mit demjenigen von Möhlau überein. Ausbeute fast quantitativ.

Nach dem skizzirten Verfahren wurden mit Leichtigkeit auch andere Phenacylamine erhalten, so das

Phenacyl-*o*-toluid, $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7$.

Beim Zerreiben von 1 Molekül Phenacylbromid und 2 Molekülen *o*-Toluidin im doppelten Volumen Alkohol fand zuerst Lösung und dann unter Erwärmung Reaction statt. Die Flüssigkeit färbte sich goldgelb und schied gelbe, flache Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmp. 89° C. zeigten.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$		Gefunden		
C	80.00	79.58	80.10	— pCt.
H	6.66	6.67	6.56	— »
N	6.22	—	—	6.44 »

Flache, gelb gefärbte Nadeln, die in kaltem Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich sind; in den warmen Flüssigkeiten sehr leicht

löslich; in Aether und Schwefelkohlenstoff lösen sie sich ebenfalls reichlich. Ausbeute sehr gut. Das Phenacyl-o-toluid ist, wie auch die andere Phenacylamine, ein schwach basischer Körper und giebt leicht Salze mit Mineralsäuren. Untersucht wurde das

Salzsaure Salz, $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7 . HCl$.

Phenacyl-*o*-toluid wurde in wenig Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter Salzsäure versetzt. Das beim Erkalten sich ausscheidende Salz wurde aus salzsäurehaltigem Alkohol umgelöst.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.57	13.23 pCt.

Farblose Nadeln, welche sich beim Erwärmen mit reinem Wasser rasch zersetzen. Der Körper ist in warmem Alkohol und concentrirter Salzsäure reichlich löslich. Verharzt beim Aufbewahren. Das am Sticktoff bei den Phenacylaniliden noch vorhandene Wasserstoffatom kann durch Säureradicale ersetzt werden. Am besten gebraucht man dafür Säureanhydride, Säurechloride wirken leicht verharzend.

Vom Phenacyl-*o*-toluid wurde dargestellt die

Acetylverbindung, $C_6H_5COCH_2N . C_7H_7$
$CO CH_3$.

Das *o*-Toluid wurde unter Rückfluss mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang schwach gekocht. In viel Wasser gegossen schied die rothbraune Flüssigkeit gelbliche Flocken aus, die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt den Schmp. 92° C. zeigten.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
N	5.24	5.27 pCt.

Die Acetylverbindung krystallisirt in weissen Nadeln, mitunter beim langsamen Auskrystallisiren aus Alkohol in langen Prismen. Löst sich in Alkohol und Benzol in der Kälte leicht, beim Erhitzen sehr leicht, in Eisessig ausgiebig.

Ebenso leicht, wie mit *o*-Toluidin, reagirt Phenacylbromid mit *p*-Toluidin unter Entstehung des

Phenacyl-*p*-toluids, $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7$.

10 g Bromacetophenon und 11 g *p*-Toluidin lösten sich leicht in ca. 20 g Alkohol unter Temperaturabnahme. Nach wenigen Minuten erwärmte sich die Flüssigkeit beinahe bis zum Sieden, wobei aus der dunkelrothen Lösung ein gelber, blättriger Körper anschoss, der durch Umlösen in Alkohol gereinigt wurde. Schmelzp. 127°. Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{13}NO$	Gefunden	
C	80.00	80.16	— pCt.
H	6.66	6.76	— »
N	6.22	—	6.57 »

Das *p*-Toluid, hellgelbe, prismenförmige Krystalle, löst sich in kaltem Alkohol ausgiebig, in der Hitze sehr leicht, in kaltem Benzol nur wenig, in heissem leicht, etwas schwerer in Eisessig. Ausbeute sehr gut. Phenacyl-*p*-toluid löst sich beim Erwärmen ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Salz, $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7HCl$, in Nadeln aus.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.57	13.37 pCt.

Es krystallisirt in weissen, vereinzelten Nadeln, die in kaltem Wasser spärlich, in warmem leicht löslich sind; in Alkohol und verdünnter Salzsäure nur beim Erwärmen, in concentrirter Salzsäure dagegen schon in der Kälte löslich. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Die Acetylverbindung, $C_6H_5COCH_2N\begin{matrix}C_7H_7\\COCH_3\end{matrix}$, bildet sich beim Kochen des Phenacyl-*p*-toluids mit Essigsäureanhydrid.

Beim Verdünnen der erhaltenen schwach braun gefärbten Lösung mit Wasser scheidet sich ein brauner Kuchen aus; derselbe wurde einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 89°.

Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N$		Gefunden.
C	76.40	76.43 pCt.
H	6.37	6.48 »

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, aus Benzol in schönen, ausgebildeten Prismen. Löst sich in kaltem Alkohol und Benzol leicht, in Eisessig wenig; bei der Siedehitze in beiden ersten Lösungsmitteln sehr leicht, in dem letzten ausgiebig.

Ausser den Homologen des Phenacylanilids wurde noch das Phenacyl-*m*-chloranilid, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_4Cl$, untersucht. Mengenverhältnisse: 10 g Bromacetophenon, 20 g Alkohol und 14 g *m*-Chloranilin. Die Reaction tritt nur nach und nach ein, ohne grosse Temperaturerhöhung. Aus der braungefärbten Flüssigkeit setzt sich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag ab, der aus Alkohol umgelöst wurde. Schmp. 138°.

Ber. für $C_{14}H_{12}ONCl$		Gefunden	
C	68.43	68.16	— pCt.
H	4.88	4.99	— »
N	5.70	—	6.06 »

Das Chloranilid krystallisirt in seideglänzenden, verfilzten Nadeln, die einen Stich ins gelbliche besitzen; lösen sich: wenig in kaltem, leicht in warmem Alkohol oder Benzol, ausgiebig in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Salzsaures Salz, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_4Cl$, HCl.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung von Phenacyl-*m*-chloranilid schied sich sofort ein mikrokrystallinisches Pulver aus, das aus angesäuertem Alkohol in weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.34	12.23 pCt.

Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, womit es sich beim Erwärmen zersetzt; in kaltem Alkohol wenig, in der Siedehitze dagegen leicht löslich; wenig in concentrirter Salzsäure.

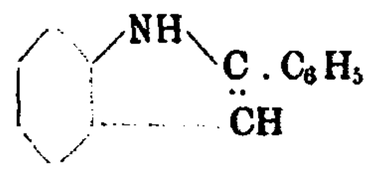
Acetylverbindung. Aus Phenacyl-*m*-chloranilid und Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 82° C.

Ber. für $C_{16}H_{14}NO_2Cl$		Gefunden	
C	66.78	66.45 —	pCt.
H	4.87	4.73 —	»
N	4.87	— 5.20	»

Löst sich in kaltem Alkohol und Aether ziemlich leicht, sehr leicht beim Erwärmen; sehr leicht löslich in warmem Benzol.

Aus Phenacylanilid und aus obigen drei neu dargestellten Phenacylamiden wurde auf variirte Weise α-Phenylindol, α-Phenyl-o- und *p*-Toluindol und α-Phenylchlorindol gewonnen.

Zunächst über das schon bekannte

α-Phenylindol, 

Das α-Phenylindol erhält man beim Kochen sowohl des Phenacylanilids als auch des Phenacyl-*o*-toluids mit Anilin.

1) aus Phenacylanilid mit Anilin.

Möhlau bekam sein Diphenyldiisoindol bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf siedendes Anilin; ferner auch beim Eintragen von Phenacylanilid in das gleiche Gewicht siedendes Anilin und nachherigem Entfernen des Ueberschusses an Anilin durch verdünnte Salzsäure.

Das auf die letzte Weise dargestellte Indol erstarrt nicht immer leicht. Zweckmässiger trägt man das Anilid in etwa das vierfache Gewicht siedendes Anilin ein; dabei scheidet sich das Condensationsproduct beim Eingiessen in verdünnte Salzsäure in Form schwach gelb gefärbten Flocken aus. Die Reinigung des Indols durch Umkrystallisiren gelingt nicht leicht; es wird vortheilhafter nach dem Vor-

gehen von Möhlau unter vermindertem Druck fractionirt. (Die Ansatzkolben von Anschütz eignen sich vortrefflich für das Destilliren fester Körper im Vacuum).

Bei ca. 250° ging unter 10 mm Druck ein schwach gefärbtes Oel über, welches beim Erkalten erstarrte und nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 186° zeigte.

Löslichkeit bei 14°: 1 Theil des Indols in 38 Theilen Alkohol (94 pCt.) und in 47.8 Theilen Benzol.

Dasselbe Indol bildet sich auch

2) aus Phenacyl-*o*-toluid mit Anilin.

10 g Phenacyl-o-toluid wurden mit etwa 50 g Anilin zum ruhigen Sieden erhitzt. Die Lösung war hellgelb. Beim Behandeln mit Salzsäure schied sich eine braungelbe Masse aus, welche zerrieben und mit Wasser ausgewaschen wurde. Erhalten ca. 10 g Reactionsproduct.

Beim darauffolgenden Vacuum-Destilliren ging unter 10 mm Druck gegen 100° eine Spur Oel über, sodann bei 240—250° eine schwach gefärbte Flüssigkeit, welche beim Abkühlen sehr rasch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigte sie übereinstimmend mit dem Möhlau'schen Körper den Schmelzpunkt 186°. Analyse für Phenylindol:

Ber. für $C_{14}H_{11}N$		Gefunden	
C	87.04	87.17	— pCt.
H	5.69	5.73	— »
N	7.25	—	7.11 »

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult war nicht gut ausführbar, da die Substanz in der Kälte in dazu geeigneten Lösungsmitteln nicht genügend löslich ist; es wurde desshalb die Dampfdichte ermittelt und zwar unter vermindertem Druck nach Schall's[1]) Angaben. Heizsubstanz-Anthracen.

Moleculargewicht ber. für $C_{14}H_{11}N$	Gefunden
M 193	— 204.67.

Dieses Indol bildet, wie der Möhlau'sche Körper, glänzende Schüppchen. Löst sich in kaltem Alkohol und Benzol ausgiebig, leicht in Aether; bei der Siedehitze in Alkohol leicht, in Benzol etwas weniger leicht und sehr leicht in Aether; auch in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig beim Erwärmen reichlich löslich.

Es giebt die gleiche Fichtenspahnreaction wie das Indol aus Phenacylanilid; eine alkoholische Lösung davon färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn fast sofort blau-violett.

1 Theil des Indols löst sich bei 14° C. in 39 Theilen Alkohol (94 pCt.) oder in 47 Theilen Benzol.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 919 u 1701.

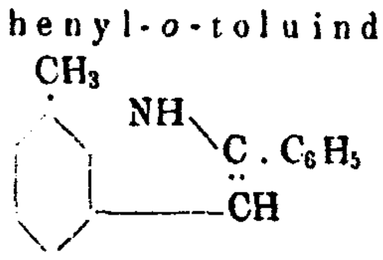
Vergleichen wir die für das Indol aus Phenacyl-o-toluid mit Anilin erhaltenen Resultate mit denjenigen des α-Phenylindols aus Phenacylanilid mit Anilin, so finden wir für beide Präparate — gleiches Aussehen, gleichen Schmelzpunkt, gleiche Zusammensetzung, gleiche Moleculargrösse und gleiche Löslichkeit. Es stellen beide Präparate ein und denselben Körper dar — das α-Phenylindol.

Es wurden aus dem α-Phenylindol [aus Phenacyl-o-toluid] noch einige Derivate dargestellt, welche in ihren Eigenschaften mit den von Möhlau beschriebenen Derivaten vollständig correspondiren. Notirt wurden nur die Schmelzpunkte. Nitrosoverbindung dargestellt nach Möhlau's Angabe, gab den Schmelzpunkt 247° C. unter Zersetzung (Möhlau 244°, Fischer 258°). Das Pikrat zeigte übereinstimmend mit Möhlau den Schmelzpunkt 127°. Die Benzylidenverbindung bildete ein bei 258° schmelzendes Pulver (Möhlau 262° C.) Es ist somit bewiesen, dass beim Erwärmen des Phenacylanilids oder des Phenacyl-o-toluids mit Anilin dasselbe Indol entsteht, dass das Anilin hier nicht etwa wasserentziehend auf die Phenacylkörper wirkt, sondern mit ihnen in Reaction tritt.

Aus der Darstellung der nachfolgend beschriebenen drei Indole ergiebt sich dasselbe: nur das zum Kochen dienende Amin bedingt den Indolkern.

Beim Kochen von 1) Phenacyl-o-toluid mit o-Toluidin und 2) Phenacylanilid mit o-Toluidin bekommt man in beiden Fällen das

α-Phenyl-o-toluindol,



1) aus Phenacyl-o-toluid und o-Toluidin.

Beim Erhitzen von 10 g Phenacyl-o-toluid mit 40 g o-Toluidin färbte sich die Schmelze nach und nach dunkelroth unter gleichzeitiger Wasserabscheidung. Sie wurde nach ca. 1stündigem schwachen Sieden in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei das Indol in Form gelbgrüner Flocken ausfiel.

Nach dem Trocknen wurde das Product unter einem Druck von 10 mm destillirt, wobei es um 250° C. als ein fast farbloses, zu langen Säulen erstarrendes Oel übersiedete. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigt es den Schmelzpunkt 118—119° C. Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{13}N$		Gefunden
C	86.95	86.61 pCt.
H	6.28	6.23 »

Es wurde von diesem Körper eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult ausgeführt.

Moleculargewicht ber. für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden	
207	174.2	175.1 pCt.

Das *α*-Phenyl-*o*-toluindol krystallisirt aus Alkohol in säulenförmigen, weissen Nadeln, aus Benzol in warzenförmigen Aggregaten, aus Aether in flachen Prismen.

Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol in der Wärme sehr leicht, reichlich in der Kälte; in kochendem Petroläther wenig löslich.

Giebt eine violettblaue Fichtenspahnreaction.

1 Theil des Indols bedarf bei 14° zur Lösung: 8.8 Theile Alkohol (94 pCt.) oder 5.9 Theile Benzol.

Analog wie beim *α*-Phenylindol sind auch für andere Indole dieser Reihe leicht Pikrate und Nitrosoverbindungen zu erhalten.

Pikrat, $C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

1 g des *α*-Phenyl-*o*-toluindols (1 Mol) in heisser alkoholischer Lösung wurde mit 1.2 g (1 Mol.) Pikrinsäure versetzt. Die Lösung färbte sich sofort blutroth. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse in purpurrothen Nadeln, welche aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 126°. Analyse:

Ber. für $C_{21}H_{16}O_7N_4$	Gefunden
N 12.78	12.77 pCt.

Das Pikrat, purpurrothe Nadeln, ist in der Kälte in Alkohol, Aether und Benzol wenig, in der Siedehitze sehr leicht löslich. Mit Wasser wird es leicht zersetzt.

Nitrosoverbindung, $C_{15}H_{12}N \cdot NO$.

1 g des Indols wurde in Eisessig gelöst und die berechnete Menge einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit langsam zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich sofort ockergelb und schied ein gelbrothes Pulver aus, welches im trockenen Zustande den Schmelzpunkt 232° unter Zersetzung zeigte.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 11.86	12.19 pCt.

Der Nitrosokörper bildet ein ockergelbes, mikrokrystallinisches Pulver, das in Alkohol, Aether und Benzol so gut wie unlöslich ist ausgiebig löslich in warmem Eisessig, noch leichter in Anilin.

2 Mol. *α*-Phenacyl-*o*-toluid verbinden sich mit 1 Mol. Benzaldehyd beim halbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade unter Wasseraustritt zu der

Benzylidenverbindung, $C_6H_5CH(C_{15}H_{12}N)_2$.

Während des Erwärmens erstarrt das Anfangs flüssige Product zu einer krystallinischen, braunen Masse; nach dem Auskochen mit

Alkohol hinterbleibt ein weisser Kuchen, der aus Aceton umgelöst wurde. Schmelzpunkt 255—256° C. Analyse:

Ber. für $C_{37}H_{30}N_2$	Gefunden
N 5.57	5.52 pCt.

Die Benzylidenverbindung krystallisirt in weissen, warzenförmig angeordneten Nadeln; sie ist in kaltem Alkohol unlöslich, sehr wenig löslich in heissem; in Aether, Benzol und Chloroform auch in der Siedehitze fast unlöslich; dagegen löst sie sich leicht in warmem Aceton.

Das soeben beschriebene und durch einige Derivate charakterisirte *α*-Phenyl-*o*-toluindol entsteht auch

2) aus Phenacylanilid mit *o*-Toluidin.

Mengenverhältnisse: 10 g Phenacylanilid und 40 g *o*-Toluidin.

Nachdem das abgespaltene Wasser verdampft war, wurde noch eine Stunde lang gekocht. Die rothbraun gefärbte Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter Salzsäure behandelt und sowohl das abgespaltene Anilin wie das überschüssige *o*-Toluidin entfernt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das zurückgebliebene gelbbraune Reactionsproduct unter 10 mm Druck destillirt. Bei ca. 250° ging ein fast farbloses Oel über, das beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 118—119° C.

Die Analysenergebnisse stimmen für die erwartete Verbindung:

Ber. für $C_{15}H_{13}N$		Gefunden	
C	86.95	87.15	— pCt.
H	6.28	6.37	— »
N	6.76	—	7.05 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden	
207	187.4	179.2

Das Indol bildet weisse, säulenförmige Nadeln. Die Löslickeitsverhältnisse sind denen beim Phenyl-*o*-toluindol beschriebenen gleich. Auch giebt es eine gleiche Fichtenspahnreaction.

Bei der quantitativen Bestimmung ergab sich die Löslichkeit: 1 Theil des Indol bei 14° C. in 8.8 Theilen Alkohol (94 pCt.) oder 5.1 Theile Benzol.

Es ist eigentlich durch das Angegebene die Identität dieses Indols mit dem *α*-Phenyl-*o*-toluindol bewiesen, da Uebereinstimmung in allen Punkten vorhanden ist. Zum Ueberfluss wurden aus ihm noch folgende parallele Derivate dargestellt.

Nitrosoverbindung, $C_{15}H_{12}N.NO$.

Das Indol in Eisessig wurde mit Natriumnitritlösung versetzt und der entstandene rothgelbe Niederschlag getrocknet. Schmelzpunkt 232° C. unter Zersetzung.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 11.86	12.10 pCt.

Das Nitrosoproduct, ein rothgelbes mikrokrystallinisches Pulver, ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig, löst sich ausgiebig in Anilin.

Es stimmt also mit dem Nitrosokörper des Phenyl-*o*-toluindols überein; dasselbe gilt für das

Pikrat, $C_{15}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Eine warme alkoholische Lösung des zuletzt dargestellten Indols färbt sich mit Pikrinsäure dunkelroth und erstarrt beim Erkalten zu einem dunkelrothen Krystallbrei, der aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt wurde. Schmelzpunkt 126° C.

Ber. für $C_{21}H_{16}N_4O_7$	Gefunden
N 12.78	13.21 pCt.

Wie aus dem Mitgetheilten zu ersehen ist, sind beide, aus Phenacyl-*o*-toluid nnd Phenacylanilid beim Kochen mit *o*-Toluidin entstehende Indole ein und derselbe Körper; Moleculargrösse, Schmelzpunkt, Löslichkeit und die anderen Eigenschaften harmoniren vollständig. Auch bei den Nitrosoproducten und Pikraten findet man dieselbe Uebereinstimmung.

Es wurde versucht dasselbe *α*-Phenyl-*o*-toluindol aus Phenacyl-*p*-toluid und *o*-Toluidin zu erhalten. Der Verlauf der Reaction war derselbe, wie bei den anderen Indolen; nur verflüchtete sich bei 160° C. eine Spur von einem leicht sublimirbaren Körper, von dem wahrscheinlich etwas dem bei 250° siedenden (unter 10 mm Druck) Indol anhaftet, da der Schmelzpunkt dieses Körpers bei 112.5° also 6° zu tief gefunden wurde.

3) Phenacyl-*p*-toluid und *o*-Toluidin.

5 g Phenacyl-*p*-toluid wurden mit 20 g *o*-Toluidin 1 Stunde lang gekocht, dann mit verdünnter Salzsäure behandelt und der gelbbraune Kuchen nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Unter 10 mm Druck sublimirte bei 160° ein wenig einer höchst flüchtigen Substanz, die nicht untersucht werden konnte. Bei 250—260° destillirte ein dunkel gefärbtes Oel, welches zu einer braunen Krystallmasse erstarrte.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde der Körper gereinigt und erhielt den constanten Schmelzpunkt 112.5°, während das reine *o*-Toluindol glatt bei 118—119° schmilzt. Analyse:

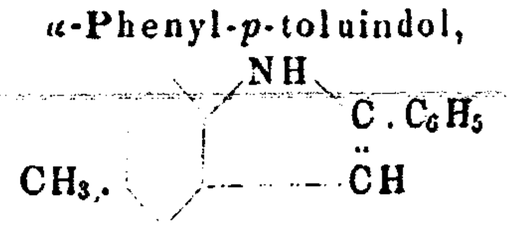
Ber. für $C_{15}H_{13}N$		Gefunden
C	86.95	87.09 pCt.
H	6.28	6.26 »

Der Körper krystallisirt in Nadeln, die sich in kaltem Alkohol und Benzol reichlich, in warmem sehr leicht auflösen.

Er giebt eine violettblaue Fichtenspahnreaction.

Bei der Einwirkung von 1) Phenacyl-*p*-toluid auf *p*-Toluidin und 2) Phenacyl-*o*-toluid auf *p*-Toluidin entsteht das

α-Phenyl-*p*-toluindol,



1) aus Phenacyl-*p*-toluid und *p*-Toluidin.

Zur Darstellung dieser dem *o*-Toluindol isomeren Verbindung wurden 10 g Phenacyl-*p*-toluid mit 40 g *p*-Toluidin zum Sieden erwärmt. Nach dem Entfernen des überschüssigen *p*-Toluidins und Trocknen hatte das Reactionsproduct ein gelbgrünes, lockeres Aussehen; es wurde im Vacuum fractionirt.

Bei ca. 200° gingen unter 25 mm Druck kleine Mengen von einem weissen, sehr leicht sublimirenden Körper über, welcher getrennt aufgefangen wurde (Näheres darüber weiter unten). Die Hauptmenge destillirte bei ca. 250° als dunkelgelbes Oel, das im Ansatzrohr sofort krystallinisch erstarrte. Aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt schmolz die Verbindung bei 213°. Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{13}N$		Gefunden	
C	86.95	86.73	— pCt.
H	6.28	6.33	— »
N	6.76	—	6.86 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Dr. Schall's Methode. Als Heizflüssigkeit Anthracen.

Moleculargewicht ber. für $C_{15}H_{13}N$		Gefunden
M	207	211

Das *α*-Phenyl-*p*-toluindol krystallisirt in weissen, mikrokrystallinischen Blättchen, die in kaltem Alkohol oder Benzol ausgiebig, in der Siedehitze sehr leicht löslich sind; auch in Aether und Eisessig lösen sie sich beim Erwärmen reichlich, in Ligroïn so gut wie unlöslich.

Zur Lösung bedarf 1 Theil Indol bei 14°: 59.6 Theile Alkohol (94 pCt.) und 59.9 Theile Benzol.

Das vor dem Indol bei 200° übergegangene Sublimat zeigte nach dem Umlösen aus Benzol den Schmelzpunkt 176°. Die Resultate einer vollständigen Analyse davon stimmen auf das Phenyltoluindol, sodass es vielleicht ein unreines α-Phenyl-*p*-toluindol ist.

Von dem Indol wurde das Pikrat und die Nitrosoverbindung dargestellt.

Pikrinsaures Salz, $C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Beim Auflösen von Pikrinsäure in einer alkoholischen Lösung von *p*-Toluindol färbt sich die Flüssigkeit schwarzroth, während ein rother Krystallbrei entsteht. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung liegt bei 135°. Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	12.78	12.79 pCt.

Das Pikrat krystallisirt beim langsamen Erkalten seiner alkoholischen Lösung in granatrothen Nadeln, beim raschen Erkalten entsteht ein mikrokrystallinisches Pulver.

α-Phenyl-*p*-toluindol in Eisessig und eine wässrige Kaliumnitritlösung geben die Nitrosoverbindung, $C_{15}H_{12}N \cdot NO$ in Form eines gelbrothen Pulvers mit dem Schmelzpunkt 262°. Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	11.86	11.73 pCt.

In Alkohol, Aether, Benzol ist der Körper nur spärlich löslich, ausgiebig in Eisessig und leicht in warmem Anilin.

Wie schon oben angeführt, entsteht dasselbe α-Phenyl-*p*-toluindol beim Kochen

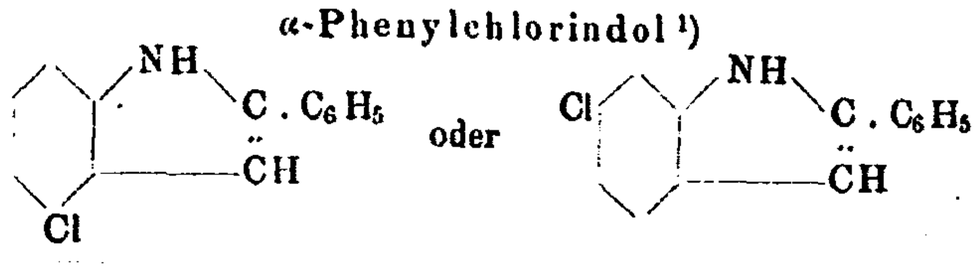
2) aus Phenacylanilid mit *p*-Toluidin.

Es wurde so in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 213° erhalten. Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden
C	86.95	87.09 pCt.
H	6.28	6.72 »

Völlig identisch mit dem Präparat aus Phenacyl-*p*-toluid und *p*-Toluidin: gleiche Schmelzpunkte, Löslichkeitsverhälnisse u. s. w. Beide Körper zeigen die gleiche violettblaue Fichtenspahnreaction.

α-Phenylchlorindol [1])



[1]) Es ist vor der Hand noch nicht zu entscheiden, ob das nachfolgend besprochene α-Phenylchlorindol des Näheren als *m*- oder aber als *a*-Chlorindol aufgefasst werden muss.

Dieses Chlorindol wurde dargestellt durch Kochen von

1) 12 g Phenacyl-*m*-chloranilid mit 12 g *m*-Chloranilin und
2) 15 g Phenacyl-*o*-toluid mit 60 g *m*-Chloranilin.

Die Reactionsproducte wurden mit verdünnter Salzsäure behandelt, getrocknet und unter 10 mm Druck destillirt; in beiden Fällen ging bei ca. 260° ein farbloses Oel über, das beim Erkalten erstarrte.

Um einen glatten Schmelzpunkt zu erzielen, mussten die Destillate mehrere Mal mit kochendem Ligroïn ausgezogen werden; die ungelöst gebliebenen weissen Pulver wurden aus Benzol umkrystallisirt. Beide Präparate schmolzen bei 181—182°.

(Aus den Ligroïn-Mutterlaugen konnte eine viel tiefer schmelzende Verbindung isolirt werden — sie findet weiter unten Erwähnung).

Die Analyse gab für das Phenylchlorindol stimmende Werthe.

	Ber. für $C_{14}H_{10}NCl$	Gefunden			
C	73.84	73.93	74.12	—	pCt.
H	4.40	4.51	4.65	—	»
N	6.15	—	—	—	»
Cl	15.60	—	—	15.34	»

Bei der Analyse (I) wurde das Indol aus Phenacyl-*m*-Chloranilid, bei (II) und (III) dasjenige aus Phenacyl-*o*-toluid und *m*-Chloranilin angewandt.

Die Dampfdichtebestimmung nach Dr. Schall ergab:

Moleculargewicht ber. für $C_{14}H_{10}NCl$		Gefunden	
M	227	182.7	215.6

Als Heizflüssigkeit diente in I Diphenylamin, in II Anthracen.

Das *α*-Phenylchlorindol bildet kleine Blättchen und löst sich in Alkohol in der Kälte ausgiebig, in der Wärme sehr leicht, in warmem Benzol reichlich; in Aether, Chloroform, Eisessig beim Erwärmen ausgiebig löslich, dagegen fast unlöslich in Petroläther.

Giebt eine violettblaue Fichtenspahnreaction.

Bei der quantitativen Löslichkeitsbestimmung ergab sich: 1 Theil Indol löslich bei 14° in 57.5 Theilen Alkohol (94 pCt.) oder 97.6 Theilen Benzol.

Wie oben angegeben, werden aus den nach beiden Verfahren gewonnenen Destillaten mit kochendem Ligroïn tiefer schmelzende Producte ausgezogen.

Durch vielfaches Umkrystallisiren aus Ligroïn resultirte zuletzt übereinstimmend ein nicht glatt bei 104—105° schmelzendes Präparat.

Bei der Elementaranalyse wurde gefunden:

C	83.98	84.47 pCt.
H	6.04	5.77 »

Weisse Schüppchen, die sich in Alkohol und Benzol leicht lösen. Die Quantität der Substanz war eine zu geringe, um sie weiter zu untersuchen.

Mit Kaliumnitrit liefert das α-Phenylchlorindol ein pulvriges, gelbrothes Nitrosoderivat vom Schmelzpunkt 228—229°.

Stickstoffgehalt:	Ber. für $C_{14}H_9N_2OCl$	Gefunden
	N 10.90	11.12 pCt.

Es ist in der Wärme in Eisessig ausgiebig, in Anilin leicht löslich.

Die Pikrinsäureverbindung wurde analog den anderen Pikraten dargestellt. Schmelzpunkt 127°.

Ber. für $C_{20}H_{13}N_4O_7Cl$	Gefunden
N 12.43	12.73 pCt.

Es bildet rothbraune Nadeln, die in kaltem Alkohol, Aether, Benzol wenig, ausgiebig in den warmen Flüssigkeiten löslich sind.

Zusammenfassung.

1 Mol. Phenacylbromid reagirt in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Anilin, Toluidin etc. im Sinne folgender typisch zu nehmender Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2Br + 2\,C_7H_7NH_2 = C_6H_5COCH_2NHC_7H_7 + C_7H_7NH_2 . HBr.$$

Die Reaction tritt unter Erwärmung ein, während zugleich die Phenacylverbindung ausfällt; das bromwasserstoffsaure Salz bleibt in Lösung.

So wurde erhalten: 1. Phenacyl-*o*-toluid, $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7$.

Gelbe, flache Prismen, die sehr leicht löslich sind in warmem Alkohol und Benzol, weniger in Eisessig. Schmp. 89°. Davon die Derivate: Salzsaures Salz in farblosen Nadeln, Acetylverbindung weisse Nadeln vom Schmp. 92°.

2. Phenacyl-*p*-toluid, $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7$,

hellgelbe, prismenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 127°, die in der Kälte in Alkohol ausgiebig, in Benzol nur wenig löslich sind. Das salzsaure Salz krystallisirt in vereinzelten Nadeln, die Acetylverbindung in büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 89°.

3. Phenacyl-*m*-Chloranilid, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_4Cl$,

seideglänzende, verfilzte Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in warmem Alkohol oder Benzol lösen, Schmelzpunkt 138°.

Salzsaures Salz in büschelförmig angeordneten Nadeln, die Acetylverbindung in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 82°.

4. Phenacylanilid, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_5$,

das schon von Möhlau dargestellt war.

Beim Kochen dieser Phenacylamide mit primären aromatischen Aminen entstehen unter Wasserabspaltung Indole.

Die Reaction ist so zu denken, dass

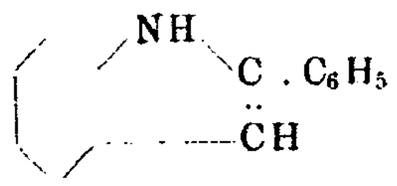
a) das zum Kochen dienende Amin auf den Sauerstoff der Phenacylgruppe in seiner tautomeren Form, als Hydroxyl, unter Bildung von Wasser einwirkt, und nun b) die in der Phenacylverbindung vorhandene Amidogruppe (Anilidogruppe) in Form eines Amins abgespalten wird und in Begleit dazu sich die Bildung des Indols durch Ringschliessung vollzieht.

$$C_6H_5COCH_2NHC_7H_7 = C_6H_5C(OH):CHNHC_7H_7$$

a) $$C_6H_5C(OH)(HNHC_6H_5):CHNHC_7H_7 = C_6H_5C(NHC_6H_5):CHNHC_7H_7 + H_2O.$$

b) $$C_6H_5C(NHC_5H_5):CH.NHC_7H_7 = C_6H_5.C(NH.C_6H_4)=CH + HNHC_7H_7.$$

So bekommt man beim Erhitzen von Phenacyl-*o*-toluid mit Anilin das bei 186° schmelzende Möhlau'sche Phenylindol,



welches unter anderem auch aus Phenacylanilid und Anilin entsteht. Beide Präparate haben die gleiche procentuale Zusammensetzung, gleiche quantitative Löslichkeitsverhältnisse und krystallisiren in glänzenden Schüppchen.

Mit Pikrinsäure geben sie ein rothbraunes Pikrat vom Schmelzpunkt 127° (Möhlau 127—128°), in Eisessiglösung mit Kaliumnitrit die gleiche rothgelbe Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 247—248° (Möhlau giebt 244° an, Fischer 258°).

Beim Kochen von

1. Phenacyl-*o*-toluid mit *o*-Toluidin und
2. Phenacylanilid mit *o*-Toluidin

bekommt man, nach der Trennung von dem überschüssigen, wie auch abgespaltenem Amin, zwei bei 118—119° schmelzende Präparate,

welche im Aussehen ganz gleich, dieselbe Fichtenspahnreaction liefern, gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, in der Kälte in Alkohol ,Aether, Benzol und Eisessig reichlich löslich sind.

Beide gaben gelbe Nitrosoverbindungen vom Schmelzpunkt 232° und Pikrate in dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 126°.

Offenbar sind die beiden Präparate ein und derselbe Körper, das *α*-Phenyl-*o*-toluindol.

Bei der Einwirkung von

1. *p*-Toluidin auf Phenacyl-*p*-toluid und
2. *p*-Toluidin auf Phenacylanilid

bildet sich das *α*-Phenyl-*p*-toluindol in kleinen Blätttchen vom Schmelzpunkt 213°. Beide Präparate sind gleich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, geben dieselbe Fichtenspahnreaction und sind jedenfalls identisch.

Das *p*-Toluindol giebt ein in granatrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmelzpunkt 135° und eine Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 262°.

Bei der Reaction von

1. Phenacyl-*m*-chloranilid mit *m*-Chloranilin und
2. Phenacyl-*o*-toluid mit *m*-Chloranilin

entsteht ein und dasselbe Phenylchlorindol (nicht zu entscheiden, ob Phenyl-*m*-, oder Phenyl-*a*-chlorindol) in weissen Schüppchen vom Schmelzpunkt 181—182°.

Beide Präparate sind in Alkohol, Aether, Benzol in der Kälte ausgiebig, in der Wärme leicht löslich und spärlich löslich in Petroläther; sie geben die gleiche Fichtenspahnreaction.

Das *α*-Phenylchlorindol liefert ein braunrothes Pikrat vom Schmelzpunkt 127°, ausgiebig löslich in heissem Alkohol und Benzol, und ein gelbrothes, pulveriges Nitrosoderivat vom Schmelzpunkt 228—229°, das in warmem Eisessig ausgiebig, in heissem Anilin leicht löslich ist.

Universitätslab. Zürich. Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

431. C. Schall und S. Paschkowetsky: Ueber die Existenz von Raumisomeren bei Carbodiphenylimid und Carbodi-*p*-tolylimid.

(Eingegangen am 15. August.)

Nach der Untersuchung W. Weith's (diese Berichte VII, 10 und 1306) über Carbodiphenylimid $C(NC_6H_5)_2$ existirt dasselbe anscheinend in zwei Modificationen: einer bei 168—170° schmelzenden und einer bei Zimmertemperatur zähflüssigen[1]). H. Will hat dagegen das homologe Carbodi-*p*-tolylimid nur in Form von Prismen erhalten, welche bei 60° schmelzen (l. c. XIV, 1488), das Carbodi-*o*-tolylimid nur flüssig (Will, Bielschowsky, l. c. XV, 1317). Es erscheint unwahrscheinlich, dass das Carbodiphenylimid in zwei Formen auftreten soll, das um 2 Methylgruppen differirende Carboditolylimid nur in einer.

Wir haben daher die beiden Diimide (Phenyl und *p*-Tolylverbindung) der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, da dieselben bei gewöhnlichem Barometerstand nicht ganz unzersetzt übersieden. Es werden in der That constante Siedepunkte erhalten.

Das bei genau stabiler Kochtemperatur Uebergehende besitzt auch genau die Zusammensetzung des Carbodiphenyl- resp. Carbodi-*p*-tolylimids. Davon haben wir uns durch Dampfdichte, Moleculargewichtsbestimmung in Lösung und Verbrennung des Destillats überzeugt.

So liefert reines, frisch bereitetes Carbodiphenylimid eine genau bei 218° unter 30.8 mm übergehende Fraction, welche exact die der Formel $C(NC_6H_5)_2$ entsprechende Zusammensetzung besitzt.

Desgleichen ergiebt in derselben Weise dargestelltes Carbodi-*p*-tolylimid ein constant bei 238° unter 31.5 mm Druck übergehendes Destillat, ganz analog das Atomzahlenverhältniss $C(NC_7H_7)_2$ aufweisend. Das bei 218° und bei 238° übergehende Destillat erstarrt alsbald und besitzt dann Schmelzpunkte, welche:

a) von dem, bei der Destillation angewandten Druck (d. h. der Höhe der Siedetemperatur),

b) von der Beschaffenheit des verwendeten Carbodiimids (ob frisch bereitet, oder bereits längere Zeit aufbewahrt) abhängen.

Unter genau gleichen Versuchsbedingungen bleibt jedoch der Schmelzpunkt sowie die Beschaffenheit des Destillats constant.

---

[1]) A. Laubenheimer (l. c. XIII, 2156) beschreibt noch ein bei 154° schmelzendes, nach seiner Ansicht polymeres Carbodiphenylimid.

Siedet man Carbodiphenylimid unter wechselndem, vermindertem Druck über, so lässt der bei verschiedenen Temperaturen schmelzende Inhalt der Vorlage sich schliesslich immer in einen öligen, zähflüssigen Körper und eine aus warmem Benzol umkrystallisirbare, bei 158—160° constant schmelzende Substanz zerlegen[1]).

Das Destillat des Carbodi-*p*-tolylimids gestattete gleichermaassen die Trennung in eine bei 49—60° sich verflüssigende[2]) und eine bei weit höherer Temperatur 148—149° erweichende Verbindung. Beide Körper liessen sich nicht umkrystallisiren, die angegebenen Zahlen für die Schmelzpunkte stellen daher Grenzwerthe vor, innerhalb deren erstere Punkte bei wiederholten Darstellungen ebengenannter Körper variirten.

Die Zerlegung der beiden Carbodiimiddestillate erfolgte durch Ausziehen mit kochendem, reinem und wasserfreiem Ligroïn, oder durch Lösung in warmem, natriumtrocknem Benzol und Auskrystallisirenlassen.

Eine Einwirkung von Ligroïn oder Benzol auf die aus den Carbodiimiddestillaten isolirten Substanzen findet nicht statt, denn:

a) Sowohl der bereits erwähnte, bei 158° schmelzende Carbodiphenylimidkörper, sowie der bei 148—149° sich verflüssigende Antheil im Carbodi-*p*-tolylimiddestillat weisen die der Formel des Carbodiphenylimids $C(NC_6H_5)_2$ resp. Carboditolylimids $C(NC_7H_7)_2$ entsprechende Zusammensetzung auf.

b) Das ölige Carbodiphenylimid, wie das bei 49—60° sich verflüssigende Carboditolylimid besitzen wahrscheinlich (der grösseren Annäherung an den flüssigen Aggregatzustand wegen) das gleiche Moleculargewicht wie ihre höher schmelzenden Begleiter in den oferwähnten Destillaten, da eben diesen Begleitern schon der kleinste mögliche Molecularwerth zukommt. Auch findet verhältnissmässig glatte Umwandlung der leichter erweichenden Carbodiimide in die schwerer zu verflüssigenden und umgekehrt statt.

Wegen des constanten Siedepunkts beider Diimiddestillate stellt daher jedes derselben entweder:

einen einheitlichen Körper auf verschiedenen Stufen der Erstarrung dar (wegen der verschiedenen Schmelzpunkte der Destillate) oder:

---

[1]) Letztere ist den Eigenschaften nach wohl mit der Laubenheimer'schen Modification (l. c.) identisch. Die von Weith beobachtete (l. c.) gelang uns nicht aufzufinden. Die Schuld kann an der hohen Sommertemperatur unseres Zimmers gelegen haben.

[2]) Will's bei 60° schmelzende Prismen.

ein Gemisch von Isomeren liegt vor. — In dieses Gemisch wäre alsdann das, im Gaszustand jedenfalls einheitliche Carbodiimid, bei der Abkühlung und Verflüssigung übergegangen.

Ein Gemenge von Polymeren neben Isomeren im Destillat der Carbodiimide ist aus dem Grunde ausgeschlossen, weil letzteres Destillat alsdann unbedingt ein höheres Moleculargewicht als das von der Formel $C(NC_6H_5)_2$ oder $C(NC_7H_7)_2$ geforderte ergeben müsste.

Es misslang ferner das niedrig schmelzende Carbodi-*p*-tolylimid durch blosses Stehenlassen in das schwer erweichende überzuführen, während dies bei dem öligen Carbodiphenylimid glückte. Dies Alles deutet nicht auf das Vorliegen einheitlicher Körper in Form der beiden Carbodiimiddestillate.

Im Gegentheil, es liegt unzweifelhaft ein Isomerengemisch vor, denn:

es lassen das flüssige, wie das feste Carbodiphenylimid, beide in nahe gleich concentrirter Lösung (also unter Elimination ihres verschiedenen Aggregatzustandes) und unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, sich ganz verschieden leicht in Carbanilid umwandeln.

Das eben Gesagte gilt auch für das niedrig und hochschmelzende Carboditolylimid.

Wenn aber nun Carbodiphenyl und Carbodi-*p*-tolylimid je in zwei Isomeren existiren, so erhebt sich schliesslich die Frage, ob es sich hier um Structur- oder Raumisomere handelt.

Ein Körper, der wie das Carbodiphenylimid durch Entschweflung von Sulfoharnstoff $S=C=(NHC_6H_5)_2$ bei relativ niedriger Temperatur entsteht (Kochhitze des absoluten Alkohols oder Benzols), kann wohl kaum eine andere Formel besitzen als $C\equiv(N-C_6H_5)_2$. Diese Formel wird auch den beiden isomeren Carbodiphenylimiden zukommen, denn durch dieselbe lässt sich die Umwandlung der beiden Isomeren in Carbanilid $O=C(NHC_6H_5)_2$ allein ungezwungen erklären.

Eine gleiche Betrachtung wie die soeben für das Carbodiphenylimid angestellte, gilt auch für das Carbodi-*p*-tolylimid.

Demnach scheint für die Isomeren der beiden Diimide nur eine Structurformel $C\equiv(N-C_6H_5)_2$ resp. $C\equiv(N-C_7H_7)_2$ denkbar, und daher das Vorhandensein von Structurisomeren unwahrscheinlich.

Andererseits weiss man, dass Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und die Verschiedenheit zweier, an ersteren gebundenen Atomgruppen, sowie das Vorhandensein eines an den Stickstoff geketteten Atomcomplexes die Bedingung zur Entstehung einer grossen Anzahl von Raumisomeren bilden, wie sie namentlich bei den Oximen untersucht wurden.

Bei der für die Isomeren des Carbodiphenylimids, resp. Carbodi-*p*-tolylimids geltenden Formel $C\begin{matrix}=NR\\-NR\end{matrix}$ ist allerdings Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und sogar zweimal vorhanden.

Allein statt der beiden an das Kohlenstoffatom einfach gebundenen, unter einander verschiedenen Gruppen, bleibt hier nur eine doppelt an den Kohlenstoff vermittelst des Stickstoffs gebundene Gruppe R übrig.

Die andere, an das zweite Stickstoffatom gefesselte Gruppe R, vertritt die Stelle des an Stickstoff geketteten Hydroxyls bei den Oximen (=N—OH).

Nimmt man nun, im Sinne stereochemischer Betrachtung an, dass die beiden am Kohlenstoff befindlichen Gruppen, falls es sich nicht um spaltbare Verbindungen handelt, in einer Ebene mit dem an den Stickstoff geketteten Atomcomplex liegen müssen[1]), so kann das, was für die beiden Kohlenstoffatomgruppen gilt, ohne Weiteres auf die eine, doppelt am Kohlenstoff des substituirten Carbodiimids gebundene =N—R-Gruppe übertragen werden. Auch sie muss in einer Ebene mit dem anderen, am zweiten Stickstoffatom befindlichen R, liegen.

Können nun die beiden R-Gruppen von der durch die beiden Stickstoffatome und das Kohlenstoffatom gehenden Axe seitlich abweichen, so wären Möglichkeiten verschiedener, räumlicher Stellung der beiden R-Gruppen gegen einander denkbar. Als besonders ausgezeichnete Fälle die Entfernt- und die Nahestellung der beiden R, schematisch etwa durch

$$\begin{matrix}RN\\ \vdots\\ C\\ \vdots\\ NR\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}NR\\ \vdots\\ C\\ \vdots\\ NR\end{matrix}$$

darstellbar.

Daneben sind noch Zwischenlagen möglich. Die Zahl und Fixirung derselben wird von der Auffassung abhängen, welche man sich über die Form des Stickstoffatoms und die intramolecularen Anziehungsgesetze macht.

Es läge demnach eine neue Klasse von Raumisomeren des Stickstoffs vor, welche zwar ebenfalls Doppelbindung zwischen letzterem und dem Kohlenstoff und zwar zweimal aufweisen, bei denen aber, statt der beiden, am Kohlenstoff einfach gebundenen, verschiedenartigen Gruppen nur ein doppelt an letzterem geketteter Atomcomplex vorhanden ist.

---

[1]) W. Meyerhoffer, Stereochemie S. 118. [Leipzig und Wien, Fr. Deuticke, 1892.

Die beiden Isomeren der zwei Carbodiimide zeigen nun auch in der gegenseitigen, leichten Umwandlung in einander den Character von Raumisomeren.

Ob, bezüglich des Carbodiphenylimids neben den zwei aufgefundenen noch ein drittes Isomere existirt, ist eine Frage, die wir vorderhand noch nicht zu lösen vermochten. Bei Destillation eines längere Zeit aufbewahrten Präparats (von Th. Schuchardt, Görlitz) erhielten wir einmal ein unter 65 mm Druck bei 218—220° constant übergehendes Destillat, welches bei 154—155° schmolz. In Benzol gelöst schied sich ein bei 140—142° sich verflüssigender, vorher bei 70—80° sinternder Körper ab.

Experimenteller Theil.

Allgemeines über die Destillation des Carbodiphenylimids und Carbodi-*p*-tolylimids unter constantem, vermindertem Druck.

Zu diesem Zweck diente nebenstehend abgebildeter Apparat. Es ist *A* ein Fractionskölbchen mit eingeschmolzener, dickwandiger Capillare *c*, durch welche Wasserstoff in äusserst schwachem Strome eingeleitet wird. Zur Feinregulirung dieses Stromes dient die nahezu geschlossene Quetsch-Schraube *S*. Die Vorlage *V* ist so geblasen, dass sie den ganzen Kolbeninhalt aufzunehmen vermag, sie besitzt die von R. Anschütz [1]) empfohlene Form. Eine Vorrichtung zur Trennung der übergehenden Fractionen, unter Beibehaltung des verminderten Drucks, erwies sich unnöthig, da die Carbodiimide nur mit etwas Benzol und entsprechendem Sulfoharnstoff, der viel niedriger als das Diimid siedet, verunreinigt waren [2]).

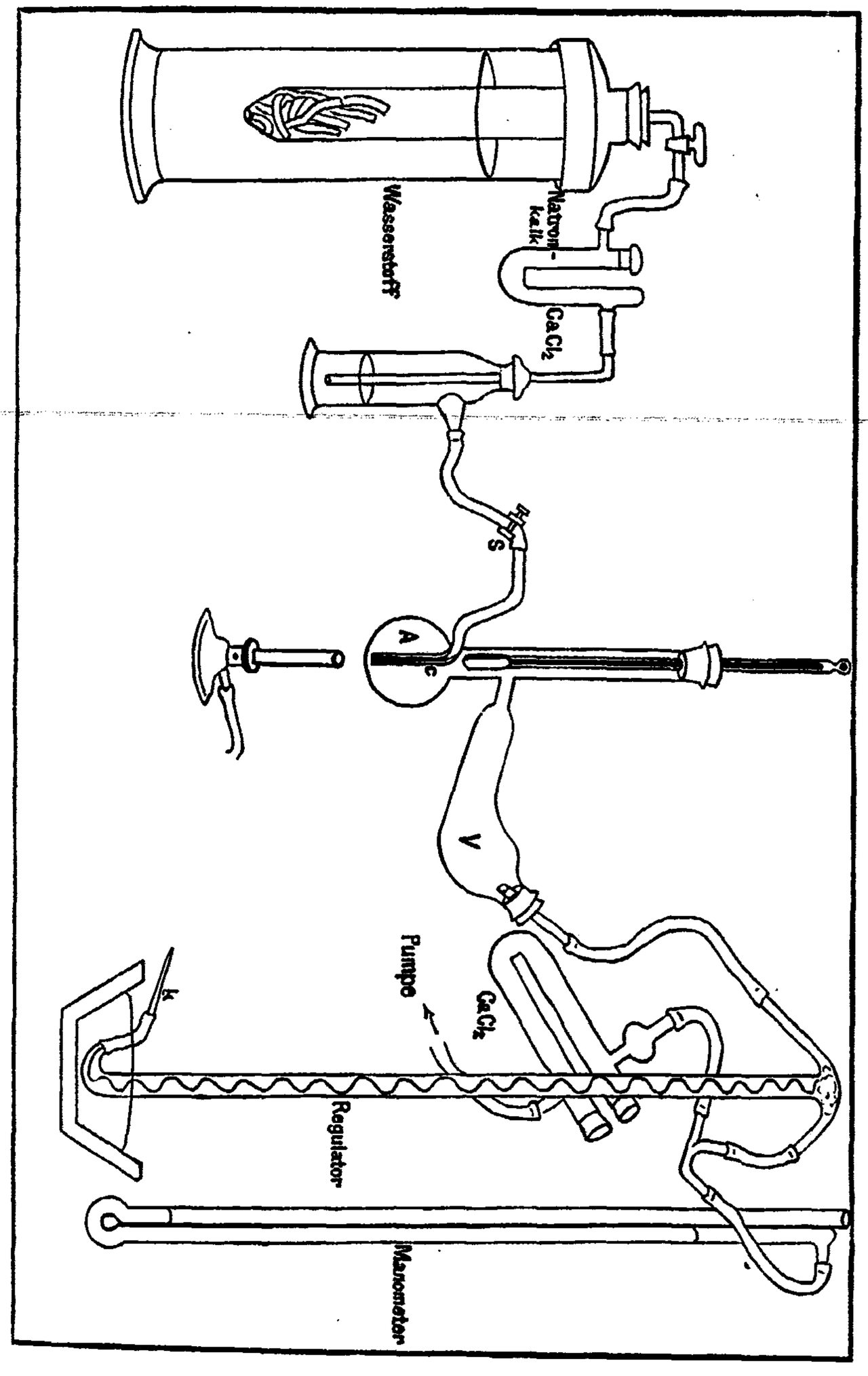
Es genügte daher, nach Abdestillation des Benzols bei gewöhnlichem Barometerstand und des Sulfoharnstoffs unter verminderter Pression, die Vorlage *V* unter vorheriger Abstellung der Wasserstrahlpumpe zu entleeren und zu reinigen, sobald reines Carbodiimid überzugehen begann. Bei erneuter Destillation ging dann öfters alles, noch im Kolben Vorhandene, bis auf ein paar Tropfen bei constanter Siedetemperatur über.

Die Destillate wurden sorgfältig, z. Th. mit alkoholischem Ammon und Silbernitrat auf Schwefel geprüft.

---

[1]) Die Destillation unter vermindertem Druck etc. Bonn, H. Behrendt, 1887.

[2]) Dieselben wurden durch Entschwefelung der betreffenden, in wasserfreiem Benzol gelösten, Sulfoharnstoffe mittels Quecksilber- oder Bleioxyd dargestellt. Auch stand von Th. Schuchardt, Görlitz, also technisch bezogenes Carbodiphenylimid in colophoniumähnlichen, benzollöslichen Stücken zur Verfügung.


Wasserstoff
Natron-
kalk
$CaCl_2$
S
A
C
V
Pumpe
$CaCl_2$
k
Regulator
Manometer

Wir füllten den Kolben mit 15—50 g Substanz und liess sich bei vorsichtigem Erhitzen mit freier Flamme genügend ruhiges Sieden der Diimide erzielen.

Der angewandte Druckregulator hielt die Pression bis auf Bruchtheile von Millimetern constant. Er bestand aus einer mit Eisendrahtspirale und Capillare *k* versehenen Glasröhre, deren Verwendung ohne Weiteres aus der umstehenden Abbildung ersichtlich.

Destillation des Carbodiphenylimids.

Siedepunkt des Sulfocarbanilids unter 33.5 m Dr. = 148°.

Beschaffenheit des verwendeten Präparats	Druck bei der Destillation	Const. Siedep. der Fraction	Schmp. des Destillats	Allgemeine Beschaffenheit desselben
Frisch bereitet	30.8 mm	218°	Sintert bei 131—132°, schmilzt bei 132—136 unscharf. Geruchlos.	Beide Destillate erstarren mit der Zeit glasartig und erhalten alsdann Risse. An Menge bilden sie den Haupttheil des benzolfreien Inhalts vom Fractionskolben.
	35.0 »	219—219.5°	Schwefelfrei (A.)	
Aelter, staubtrocken aber trotzdem viel Benzol enthaltend (von Th. Schuchardt, Görlitz)	65.0 mm	235—336°	Schmilzt bei 158—162°. Geringe, erste Antheile opak erstarrend. Stechend und zugleich kratzend riechend. Schwefelfrei. (C.)	

1. Bei dem frisch bereiteten Präparat ging unter 35 mm Dr. über 219.5° noch wenig einer glasartig erstarrenden, schwefelfreien aber bei 95° sinternden, bei 102—103° schmelzenden Substanz über. (B.)

2. Das ältere Präparat lieferte, unter 65 mm Dr. noch eine kleine bei 218—220° übersiedende Fraction. Riecht stechend, erstarrt bei Erkaltung z. Th. krystallinisch, z. Th. glasartig. Das Ertarrte war schwefelfrei und schmolz bei 154—155° (D.).

Dampfdichte, Moleculargewicht in Lösung und Verbrennung des bei 132—136° schmelzenden Destillats (A.).

Die Dampfdichtebestimmungen erfolgten nach der von dem einen von uns (l. c. XXIII, 919 und 1701) publicirten Methode im Diphenylamindampf. Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet
192[1])	200	194 pCt.

Demnach besitzt das bei 132—136° schmelzende Destillat genau die dem Carbodiphenylimid zukommende Dichte[2]).

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes mit dem Beckmann'schen Apparat unter Anwendung von Naphtalin (Const. = 70)[3]) ausgeführt.

Procentgehalt der Lösung	Erniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$
2.31	0.929	174	194
3.44	1.073	224	

Auch hier deuten die Zahlen auf das einfache Moleculargewicht.

Die Verbrennung des (im Exsiccator aufbewahrten) Destillats ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$
C	80.15	80.41 pCt.
H	5.55	5.15 »

stimmt also mit den Resultaten von Dichte und Moleculargewichtsbestimmung überein.

Oeliges Carbodiphenylimid.

Wird erhalten:

1. Durch Ausziehen des bei 132—136° schmelzenden Destillats (A.) mit reinem, trocknem Ligroïn und Verdunstung des letzteren. Statt Ligroïn lässt sich auch wasserfreier Aether anwenden. Der darin unlösliche Rückstand sintert bei 136°, schmilzt bei 140—141°.

2. Lässt man das eben erwähnte Destillat (A.) längere Zeit stehen und kocht dann mit Benzol aus, so bleibt ein bei 142—144° schmelzender Rückstand. Bei Erhitzung auf 130° geht derselbe vollständig in das ölige Carbodiphenylimid über. Oder er giebt letzteres an kochendes, reines Ligroïn ab. Das von Ligroïn nicht Aufgenommene ist nunmehr wieder in viel wasserfreiem, kochendem Benzol löslich geworden.

---

[1]) Berechnung nach der Formel l. c. XIII, 920:

$$M = 3.682 \times 28.87 \left\{\frac{s\,(k_6-k_5)}{s'(k_5-k_4)}\right\} = 106.3 \left\{\frac{s\,(k_6-k_5)}{s'(k_5-k_4)}\right\}.$$

[2]) Einmal erhielten wir unter 60 mm Dr. (Diphenylamindampf) eine, auf das Dreifache des Moleculargewichts $C_{13}H_{10}N_2$ deutende Dichte. Versuchsfehler schienen ausgeschlossen. Eine Wiederholung der Operation unter genau gleichen Bedingungen ergab wiederum die normale Dichte. Benutzt wurde ein schon länger aufbewahrtes Destillat und zur Dichteermittlung eine etwas grössere Substanzmenge.

[3]) E. Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. VII, 329.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene, ölige Diimid lässt sich durch Destillation nicht reinigen, da es sich dabei umwandelt. Auch scheint es mit den Lösungsmitteln, in denen es befindlich, sich zu verbinden und ist, seiner Zähflüssigkeit wegen, schwer zu handhaben. Wir sahen daher von Analysen ab.

Hochschmelzendes Carbodiphenylimid. (158—160°).

Das Destillat (A.) löst sich, frisch bereitet, vollständig in warmem, wasserfreiem Benzol und scheidet sich, bei Verdunstung desselben, zunächst als Oel wieder ab, welches, bei längerem Stehen über Schwefelsäure abermals fest wird.

Stellt man die concentrirte, benzolische Solution in mit capillarem Trockenrohr versehenem, gekühltem Gefäss (zur Verhütung von Benzolverdunstung) längere Zeit ruhig hin, so scheidet sich ein weisses Pulver in reichlicher Menge ab.

Dasselbe lässt sich aus wasserfreiem Benzol umkrystallisiren. Schliesslich wäscht man es mit reinem Ligroïn oder absolutem Alkohol und natriumtrocknem Aether (um den Uebergang des Diimids $C{\equiv}(NC_6H_5)_2$ durch Spuren von Wasser in $O:C:(NHC_6H_5)_2$ zu verhindern) und trocknet im Exsiccator, oder bei 100—110° bis zur Gewichtsconstanz. Man beobachtet dann den durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr veränderten Schmelzpunkt 158—160°. Der so erhaltene Körper stellt ein schneeweisses Pulver dar, welches nicht leicht in wässrigem und absolutem Alkohol, unschwer in heissem, wasserfreiem Benzol und kaum löslich in natriumtrocknem Aether ist. Die neue Substanz kann auch durch Umkrystallisation des Destillats (A.) aus Cumol gewonnen werden, sie ist ferner aus allen Destillaten des rohen Carbodiphenylimids erhältlich und daher leicht darstellbar, nämlich:

1. Aus dem durch längeres Stehen bei Zimmerwärme in Benzol schwer löslich gewordenen Antheil des Destillats (A.). Man krystallisirt aus Cumol um.

2. Aus dem Destillat (B.) durch Umkrystallisation aus Cumol. (Dabei beobachtet man anfänglich 2 Schmelzpunkte. Zuerst bei 102—103°, darauf Erstarrung und nun abermalige Verflüssigung bei 153—158°.)

3. Aus dem Destillat (C.). Dasselbe liefert durch Umkrystallisation aus natriumtrocknem Benzol, Auswaschen mit Alkohol und Aether (wasserfrei) und Trocknen bei 100—104° einen const. bei 154° schmelzenden Körper. Derselbe ist nach Schmelzpunkt und Verhalten mit der oben citirten, Laubenheimer'schen Modifikation identisch. Das Alkoholäther-Waschwasser liefert wieder den bei 158—160° sich verflüssigenden Körper.

Aus dem Destillat (D.) Liefert durch Umkrystallisation aus natriumtrocknem Benzol (in bereits beschriebener Weise) eine bei 70—80° sinternde, bei 140—142° schmelzende Substanz. Aus dem Waschätheralkohol scheidet sich ebenfalls die bei 158—160° schmelzende Verbindung ab.

Dampfdichte, Moleculargewicht in Lösung und Verbrennung des bei 158—160° schmelzenden Körpers.

Dieselben deuten übereinstimmend auf eine geringe Beimengung an Carbanilid angenähert etwa der Formel $C{=}(N C_6 H_5)_2 + \frac{1}{4} O : C : (N H C_6 H_5)_2$ entsprechend [1]). Als Ursache der Beimengung muss die nicht ganz abzuhaltende Luftfeuchtigkeit (bei dem Filtriren) angesehen werden. Immerhin geht aus den folgenden Bestimmungen hervor, dass dem bei 158—160° schmelzenden Körper im reinen Zustande die einfache Carbodiphenylimidformel zukommt.

Da Carbanilid (unter gewöhnlichem Druck bei 260° siedend) längere Zeit auf diese Temperatur erhalten, zersetzt wird, so ist anzunehmen, dass im Diphenylamindampf von 300° und unter vermindertem Druck ebenfalls eine Zerlegung des dem Carbodiphenylimid beigemengten Carbanilids stattfindet. Daher muss eine entsprechende Dichtebestimmung zu niedrige Werthe geben. Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet
153.98	163.07	194 pCt.

Bei Dichtebestimmungen unter gewöhnlichem Druck (im Anthracendampf) konnte obige Carbanilidzersetzung etwas zurückgehen. Daher liefern diese (nach der V. Meyer'schen Methode) höhere Werthe.

	Gefunden			Berechnet für $C_{13} H_{10} N_2$
	I[1])	II[2])	III[2])	
M	178	170	170	194 pCt.

Die Moleculargewichtsbestimmung in geschmolzenem Naphtalin nach Beckmann muss, da hier das dem Diimid beigemengte Carbanilid nicht zersetzt und wahrscheinlich auch nicht abgespalten wird, zu hohe Werthe liefern. Moleculargewicht:

Gefunden				Berechnet für $C_{13} H_{10} N_2 + \frac{1}{2}(C_{13} H_{12} N_2 O)$
233	248	228	254	247 pCt.

[1]) Dieser Carbanilidgehalt ist vielleicht der einzige Unterschied zwischen dem bei 158—160° schmelzenden Diimid und der bei 154° sich verflüssigenden Laubenheimer'schen Modification. D. h. ersteres wäre im Grunde nichts weiter als die mit einer geringen Menge Diphenylharnstoff verunreinigte Laubenheimer'sche Substanz.

[2]) In Luft verdampft. [3]) In trocknem Stickstoff verdampft.

Ein Gehalt an Carbanilid müsste auch bei Verbrennung des Carbodiphenylimids dessen Kohlenstoffgehalt zu niedrig finden lassen.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{13}H_{10}N_2$	$C_{13}H_{10}N_2 + \frac{1}{4}(C_{13}H_{12}N_2O)$
C	79.69	79.67	80.40	78.95 pCt.
H	5.93	5.52	5.12	5.26 »

Auf Grund aller angeführten Bestimmungen scheint uns erwiesen, dass die verhältnissmässig leicht darzustellende, bei wiederholten Bereitungen stets glatt und genau bei 158—160° schmelzende Substanz einen ständigen, geringen Carbanilidgehalt aufweist, sonst aber die Formel $C{\equiv}(NC_6H_5)_2$ besitzt.

Gegenseitige Umwandlung des öligen und bei 158—160° schmelzenden Carbodiphenylimids.

Das Oel geht mit einem Tropfen absoluten Alkohols verrieben in das bei 132—136° schmelzende Destillat (A) über, aus welchem[1]) in beschriebener Weise das bei 158—160° schmelzende Isomere gewonnen werden kann.

Letzteres entsteht schon bei längerem Verweilen des Oels über Schwefelsäure und bei Zimmertemperatur.

Andererseits geht die bei 158—160° sich verflüssigende Verbindung bei Erhitzung über 110° im Trockenschrank langsam in das Oel über, wobei zunächst Zusammenfrittung oder Zusammenbacken, Grauwerden und Sinken des Schmelzpunktes eintritt.

Ebenso liefert der hochschmelzende Körper, der an kochendes Ligroïn nichts abgiebt, bei der Destillation[2]) wieder das Destillat (A), aus dem durch Ligroïn das Oel ausgezogen werden kann.

Umwandlung der beiden Isomeren in Carbanilid.

Das ölige Isomere giebt, in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst, schon nach kurzem, minutenlangem Aufkochen und einigem Stehenlassen Krystalle von Carbanilid, die ohne Weiteres nach dem Abpressen bei 237° schmelzen.

Das hochschmelzende Isomere geht in nahe gleich concentrirter Lösung, trotz längerem Kochen am Rückflusskühler, nur unvollständig in Carbanilid über, denn nach Abkühlung scheiden sich bei 175° theilweise schmelzende Krystalle aus.

---

[1]) Mit viel kochendem, absolutem oder wässrigem Alkohol versetzt, bleibt das Oel unter Festwerden zum grössten Theil ungelöst.

[2]) D. h. unter schon angegebenem Druck.

Gewöhnliche (ca. 50 pCt.) Essigsäure nimmt das hochschmelzende Isomere bei Erwärmung auf. Nach minutenlangem Aufkochen und Abkühlung scheidet es sich jedoch unverändert wieder ab.

Man könnte die verschieden rasch verlaufende Umsetzung der beiden Isomeren auf den Gehalt des hochschmelzenden an Carbanilid zurückführen.

Indessen setzt sich das mit etwas Carbanilid gemischte und erwärmte Oel ebenso leicht um, wie vorher[1]).

Destillation des Carbodi-*p*-tolylimids.

Beschaffenheit des verwendeten Präparates	Druck bei der Destillation.	Const. Sdp. der Fraction	Schmelzpunkt des Destillats	Allgemeine Beschaffenheit desselben
No. I bei 131 bis 136° unscharf schmelzend. Weissl. Pulver[2])	10 mm	222—224°	Bei 47° sinternd, bei 48—49° schmelzend. Geruchlos, schwefelfrei	Alle Fractionen waren Anfangs ölig u. erstarrten dann schneller oder langsamer zu einer weissen bis gelblichen, wachsartigen, strahligen Krystallmasse. [Die Spuren Schwefel in einigen Fractionen rühren wahrscheinlich von nicht immer zu vermeidendem Uebers pritzen bei der Destillation her, ebenso der Geruch]
	17.5 mm	231—233°	Bei 50° sinternd, bei 53° geschmolzen. Schwach anisartig riechend. Spuren von Schwefel	
No. II. Frisch bereitetes Carboditolylimid	31.5 mm	238°	In der Nähe von 60° unscharf schmelzend, durchsichtige, mikroskopische Blättchen. Geruchlos, schwefelfrei	
	35 mm	240—242°		
No. III. Technisch bezogenes Carboditolylimid	60—70 mm	276—279°	Nahe geruchlos, langsam erstarrend. Starke Bräunung. Sehr langsames Festwerden.	
	720 mm	über 400°		

Offenbar gehört die ganze Reihe der mit dem Druck regelmässig ansteigenden Kochpunkte nur ein und demselben Carboditolylimid (im Dampfzustande) an. Bei der Abkühlung und dem Festwerden scheint aber, der verschiedenen Schmelzpunkte der angeführten Fractionen wegen, ein Gemenge von Isomeren oder polymeren Ditolylimiden möglich.

[1]) Schon Laubenheimer (l. c.) bemerkt, dass frisch bereitetes Carbodiphenylimid, beim Stehen in Lösung, die Reactionsfähigkeit ändert, offenbar durch Umwandlung in das hochschmelzende Isomere.

[2]) Dasselbe schied sich ab, als technisch bezogenes, bei 720 mm Druck destillirtes Carboditolylimid, das in möglichst wenig natriumtrockenem Aether gelöst und stehen gelassen wurde. (Im Kölbchen, welches durch ein Trockenrohr mit capillarer Oeffnung, zur Verhütung von Aetherverdunstung, verschlossen war.)

Sämmtliche Destillate besitzen nahe übereinstimmende Löslichkeitsverhältnisse. Sie werden vollkommen, oder bis auf geringe Reste von warmem Ligroïn, Chloroform, Essigäther, wasserfreiem Aether, Benzol, Toluol, Xylol aufgenommen, gehen aber schwerer und meistens mit Hinterlassung eines Rückstandes in die Alkohole. Bei längerem Stehen der Destillate ändert sich deren Löslichkeitsverhältniss.

Moleculargewicht in Lösung und Verbrennung des bei 222—224° siedenden Destillates (10 mm Druck).

Diese Bestimmungen ergaben so genau als zu erwarten die Identität des Destillats mit reinem Carboditolylimid.

Die Moleculargewichtsermittlung erfolgte in Naphtalin.

Gefunden		Ber. für $C{=}(NC_7H_7)_2$
235	239	222.

Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$
C	81.05	81.08 pCt.
H	6.55	6.31 »
N	13.05	12.61 »

Niedrig schmelzendes Carbodi-*p*-tolylimid, (49—60°).

Lässt man die unter verschiedenem Druck erhaltenen Diimiddestillate (S. 11) einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so verlieren sie die wachsartige Consistenz und werden härter und pulverisirbar.

Löst man nun mit reinem, trockenem Ligroïn, lässt 20 Stunden verschlossen stehen und filtrirt, so nimmt dieses einen Körper auf, der bei Verdunstung des Solvens anfangs ölig zurückbleibt, alsbald aber strahlig erstarrt und, unter Sinterung bei 47°, alsbald bei 49—50° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt variirt in schon angegebenen Grenzen (49—60°)[1]).

Die Substanz ist in natriumtrocknem Aether, Benzol, in absolutem Alkohol in der Wärme leicht löslich und bleibt bei Verweilung im Exsiccator wochenlang unverändert. Umkrystallisiren und destilliren lässt sie sich nicht.

Als Filterrückstand nach der Auskochung mit Ligroïn bleibt ein bei 148—149° unscharf schmelzender Körper. Dies ist nun ein:

---

[1]) Eine Stickstoffbestimmung ergab 12.39 pCt. Stickstoff, berechnet 12.61 pCt.

Hochschmelzendes Carbodi-*p*-tolylimid, (148—149°).

Man löst frisch bereitetes Diimiddestillat in möglichst wenig wasserfreiem Aether.

Versucht man diese Solution, um sie klar zu haben, zu filtriren, so scheiden sich im Trichterhals millimeterlange, wasserklare Prismen ab. Dies sind offenbar die von Will beobachteten Prismen, die durch rasche Verdunstung der concentrirten, ätherischen Lösung an der Luft entstehen. Mit einer eigentlichen Auskrystallisation aus Aether hat man es hier offenbar nicht zu thun.

Dabei zeigen die Prismen bei wiederholter Darstellung[1]) keinen genau constanten Schmelzpunkt und schmelzen oft höher als 60°, dem von Will angegebenen Verflüssigungsgrad.

Lässt man die wasserfreie, ätherische, concentrirte Lösung, vor allzurascher Verdunstung und Anziehung von Feuchtigkeit geschützt, längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich allmählich ein weisses, sandiges Krystallpulver ab. Abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen (welcher eine geringe Menge Oel, vermuthlich das bei 49° schmelzende Diimid entfernt), verflüssigt sich das lufttrockne Pulver bei 131—136°, nachdem es zuvor bei 40—50°, wie aus einigen Bereitungen zu schliessen, zuweilen auch bei 60—74° gesintert hat.

Aus der ätherischen Mutterlauge fällt, nach längerem Verweilen bei Zimmerwärme, abermals von der eben beschriebenen Substanz aus. Dieselbe schmilzt nach dem Waschen mit absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether und Trocknen bei 100° wiederum bei 131—136°. Der Sinterungspunkt liegt aber bei 129—130°.

Kocht man dieses Präparat mit reinem Ligroïn aus, so steigt der Schmelzpunkt auf 148—149°.

Diese Verflüssigungstemperatur erhält man sogleich, wenn die letzterwähnte Ausscheidung, statt sie abzufiltriren (was sehr viel Zeit beansprucht und wobei viel Aetherlösung auf dem Filter verdunstet) derart behandelt wird, dass man Krystallpulver und Mutterlauge auf eine dicke Lage gekühltes Filtrirpapier schüttelt und sofort abpresst. Die alsdann vom Papier abgelöste Masse ist mit reinem Aether zu übergiessen, von Neuem zu pressen; diese beiden Operationen sind dann noch einmal zu wiederholen, worauf die Trocknung erfolgt.

---

[1]) Z. B. aus wasserhaltigem Aether bei Eindunstung desselben unter dem Exsiccator. Hier findet scheinbar normale Auskrystallisation am Boden des Gefässes statt. Da aber wasserfreier Aether, der vor Verdunstung geschützt ist, solche Auskrystallisation nicht zeigt, so liegt die Befürchtung nahe, dass das im Aether befindliche Wasser durch theilweise Bildung von Ditolylharnstoff die Krystallbildung veranlasst (Verunreinigung mit Ditolylharnstoff).

Hat sich aus der ätherischen Mutterlauge schon öfters von dem beschriebenem Pulver abgesetzt und ist dabei geraume Zeit vergangen, so schmilzt das zuletzt Ausgefallene nach Waschung mit Ligroïn lufttrocken sofort bei 148—149° und sintert bei 129—130°, offenbar weil keine andere Substanz mehr in irgend bedeutender Menge in der ätherischen Lösung vorhanden.

Ein höherer Verflüssigungspunkt als 149° war nicht zu erlangen. Denn alle beschriebenen Abscheidungen aus Aether sind nicht weiter umkrystallisirbar.

Warmer, absoluter Alkohol löst davon nur sehr wenig mit gelber Farbe, ebenso kochendes Ligroïn; wasserfreier Aether nimmt überhaupt nichts auf.

Natriumtrockenes Benzol, Toluol lösen nach längerem Kochen am Rückflusskühler. Zuweilen bleibt aber ein ganz geringer Rest ungelöst. Siedendes Xylol nimmt sehr viel leichter und heisses Cumol fast in jeder beliebigen Menge auf[1]).

Aber alle diese Lösungen, wenn wasserfrei und in geschlossenen Gefässen stark abgekühlt, scheiden auch nach wochenlangen Stehen entweder nichts oder nur ganz unbedeutende, schleimig aussehende Massen ab[2]). Verdunstet man das Lösungsmittel, so bleibt ein amorphes, zähflüssiges Oel zurück.

Während also aus wasserfreien Lösungsmitteln die bei 148—149° schmelzende Substanz nicht ausfällt, lässt sie sich aus wasserhaltigen umkrystallisiren. Die Ursache davon ist jedenfalls eine kleine Menge Ditolylharnstoff, welche aus dem Carbodiimid durch das Wasser des Lösungsmittels entsteht, die Krystallisation anregt und sich mit den Abscheidungen in irgend einer Weise verbindet, ähnlich wie dies das bei 158—160° schmelzende Carbodiphenylimid mit dem Diphenylharnstoff thut.

Wir haben daher auf eine Umkrystallisation aus wasserhaltigen Flüssigkeiten verzichtet.

Moleculargewicht in Lösung des bei 148—149° schmelzenden Carbodi-*p*-tolylimids.

In Naphtalin, Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet für a) $C_{15}H_{14}N_2$	Berechnet für b) $C_{15}H_{14}N_2 + \frac{1}{4}[C_{15}H_{16}N_2O$
261	245	222	282 pCt.

---

[1]) Dabei findet jedoch, der hohen Temperatur wegen, eine theilweise Umwandlung in das niedrig schmelzende Carboditolylimid statt.

[2]) Eine stark übersättigte Cumollösung schied nach wochenlangem Stehen soviel ab, als zu einer Schmelzpunktsbestimmung hinreichte (gefunden 151° C.).

Demnach besitzt der bei 149° sich verflüssigende Körper die Formel des Carboditolylimids und ein irgend zu berücksichtigender Ditolylharnstoffgehalt erscheint ausgeschlossen [1]).

Gegenseitige Umwandlung des bei 49—60° und bei 148—149° schmelzenden Carbodi-*p*-tolylimids.

Das bei 49—60° schmelzende Isomere wandelt sich bei wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht in das bei 148—149° sich verflüssigende Diimid um, wohl aber theilweise bei der Destillation unter vermindertem Druck.[2])

Dies ist auch der Weg, um von dem hochschmelzenden Isomeren umgekehrt zu dem bei 49—60° sich verflüssigenden zu gelangen.

Dabei kann man an Stelle des bei 149° schmelzenden direct das Rohproduct vom Verflüssigungspunkt 131—136° benutzen.

Umwandlung der beiden Isomeren des Carbodi-*p*-tolylimids in Di-*p*-tolylharnstoff.

Kocht man nahe gleich concentrirte Lösungen der beiden Isomeren in salzsäurehaltigem Alkohol mit Benzolzusatz, so beobachtet man:

1) dass beziehentlich des bei 48—49° schmelzenden Diimids schon nach minutenlangem Aufkochen sich Ditolylharnstoff abscheidet und alsbald nur noch diese Substanz vorhanden;

2) dass bez. des bei 148—149° sich verflüssigenden Diimids gar keine Umsetzung stattfindet. (Erst nach längerer Zeit.)

Löst man aber in 96 pCt. Eisessig, unter Zusatz von etwas Essigsäure, kocht auf und lässt einige Zeit stehen, so beginnt sich ebenfalls Ditolylharnstoff abzuscheiden.

Offenbar verhalten sich demnach beide Diimide in Bezug auf den Uebergang derselben in Ditolylharnstoff ganz verschieden.

Laboratorium des Prof. V. Merz. Juli 1892.
Universität Zürich.

[1]) Mit Ligroïn unter Ausschluss feuchter Luft bereitetes Material ergab 80.75 pCt. Kohlenstoff und 7.02 pCt. Wasserstoff, berechnet 81.08 pCt. Kohlenstoff und 6.31 pCt. Wasserstoff.

[2]) Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Ligroïnlösung (Ausfällung des salzsauren Salzes) scheint ebenfalls theilweise Umwandlung des leicht schmelzenden Isomeren zu bewirken.

432. C. Paal und A. Bodewig: Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

o-Nitrobenzylchlorid wirkt, wie Lellmann[1]) zuerst gezeigt hat, auf primäre, aromatische Amine in der Weise ein, dass, je nach dem Mengenverhältniss zwischen Chlorid und Base, ein oder beide Aminwasserstoffe durch den *o*-Nitrobenzylrest $C_6H_4(NO_2)CH_2$— ersetzt werden.

Wendet man auf ein Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid mindestens zwei Moleküle des betreffenden primären Amins an, so entstehen fast ausnahmlos Mononitrobenzylbasen. Diese Verbindungen und deren Acylderivate gehen, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Busch[1]) und Fr. Krecke[2]) gezeigt hat, bei der Reduction in ringförmige Verbindungen — und zwar erstere in Indazol-, letztere in Chinazolinderivate über.

Mit Rücksicht auf die grosse Reactionsfähigkeit der einfach *o*-nitrobenzylirten Amine schien es uns von Interesse, auch *o*-nitrobenzylirte Hydrazine darzustellen und dieselben einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Derartige Verbindungen mussten sich durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Hydrazine darstellen lassen. Wir wählten das am leichtesten zugängliche Phenylhydrazin.

Der Process konnte nach zwei Richtungen verlaufen, je nachdem der Amid- oder Imidwasserstoff im Hydrazin durch den *o*-Nitrobenzylrest ersetzt wird:

I. $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl + C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_4(NO_2)CH_2—NH—NH—C_6H_5 + HCl.$

II. $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl + C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_4(NO_2)CH_2—N(NH_2)—C_6H_5 + HCl.$

Nach der ersten Gleichung musste *o*-Nitrophenylmethanhydrazobenzol (*o*-Nitrobenzylhydrazobenzol), nach der zweiten asymmetrisches *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin entstehen.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1604.

[2]) Diese Berichte XXII, 2683.

[3]) Diese Berichte XXIII, 2634; XXIV, 959, 3049, 3058.

Es liess sich schon im Voraus erwarten, dass die Reaction überwiegend nach Gleichung II verlaufen würde, da bei der Einwirkung von Halogenalkylen, Säurechloriden und Halogenfettsäuren[1]) auf Hydrazine erfahrungsgemäss entweder ausschliesslich oder wenigstens zum grösseren Theil asymmetrische Substitutionsproducte der betreffenden Hydrazine gebildet werden.

In der That verlaufen bei der Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin die beiden durch die Gleichungen I und II formulirten Processe nebeneinander, wobei aber als Hauptprodukt das nach der 2. Gleichung entstandene asymmetrische Hydrazin auftritt.

Den nach der ersten Gleichung gebildeten Hydrazokörper in Substanz zu isoliren, gelang nicht. Wir erhielten stets aus demselben die während der Reaction durch einen nebenbei verlaufenden Oxydationsprocess entstandene Azoverbindung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2\end{matrix}-N=N-C_6H_5.$$

Obwohl auf 1 Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid mindestens 2 Moleküle Phenylhydrazin angewendet wurden und damit die Bedingung zur Entstehung mononitrobenzylirter Hydrazine gegeben war, so fand sich doch neben dem asymmetrischen Hydrazin und dem Azokörper noch eine dritte Substanz in nicht unbeträchtlicher Menge, die sich als zweifach *o*-nitrobenzylirtes Phenylhydrazin erwies.

Mit grosser Wahrscheinlichkeit werden Bildungsweise und Constitution dieses Körpers durch folgende Formel veranschaulicht:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2Cl\end{matrix} + C_6H_5NH-NH_2 = \begin{matrix}C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2-NH-N-C_6H_5\end{matrix}\\CH_2C_6H_4NO_2\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Die zweite mögliche Formel $C_6H_5NH.N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$ erscheint uns mit Rücksicht darauf, dass gerade der Imidwasserstoff des Phenylhydrazins besonders leicht substituirt wird und dass die neue Verbindung mit Essigsäureanhydrid nicht mehr reagirt, nicht annehmbar.

Durch vorsichtige Reduktion geht das *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin in *o*-Amidobenzylphenylhydrazin, $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CH_2-N(NH_2)-C_6H_5\end{matrix}$, über.

---

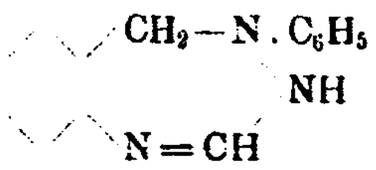
[1]) Reissert, diese Berichte XXIV, 1519.

Diese Verbindung erhielt kürzlich auch M. Busch[1]) durch Reduction des *o*-Nitrobenzylphenylnitrosamins, $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2.N.C_6H_5\end{matrix}$ | NO.

Wird *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin mit concentrirter Ameisensäure erhitzt, so entsteht die Formylverbindung $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2—N—C_6H_5\end{matrix}$ | NH.COH, die wir durch vorsichtige Reduction in die formylirte Amidobase $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CH_2—N.C_6H_5\end{matrix}$ | NH.COH umwandeln konnten.

Während aber die formylirten *o*-Amidobenzylaminbasen spontan unter Wasserabspaltung in Dihydrochinazolinderivate übergehen, tritt diese innere Anhydridbildung beim *o*-Amidobenzylformylphenylhydrazin nicht ein. Selbst beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt bleibt die Substanz unverändert, steigert man die Temperatur noch höher, so tritt totale Zersetzung des Moleküls ein.

Eine Base von der Zusammensetzung:



liess sich aus der formylirten Base nicht darstellen. Es zeigt sich also auch in diesem Falle die schon mehrmals beobachtete Thatsache, dass eine intramoleculare Wasserabspaltung zwischen der NH_2- und CO-Gruppe nur dann stattfindet, wenn Gelegenheit zur Entstehung eines fünf- oder sechsgliedrigen Ringes gegeben ist. Die Synthese eines siebengliedrigen Ringes lässt sich, obwohl die Bedingungen hierzu beim *o*-Amidobenzylformylphenylhydrazin durchaus erfüllt sind, auf dem Wege der intramolecularen Wasserabspaltung nicht bewerkstelligen.

Auch das als geringfügiges Nebenproduct auftretende *o*-Nitrobenzylazobenzol (*o*-Nitrophenylmethanazobenzol) wurde der Reduction unterworfen. Es bildete sich aber nicht der erwartete *o*-Amidohydrazokörper $C_6H_4\begin{matrix}CH_2.NH—NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$, sondern eine um zwei Wasserstoffatome ärmere, sauerstofffreie Substanz $C_{13}H_{13}N_3$ von schwach basischen Eigenschaften, deren Constitution bei der geringen zu Gebote stehenden Quantität bis jetzt nicht ermittelt werden konnte.

---

[1]) Diese Berichte XXV, 445.

o-Nitrobenzylchlorid und Phenylhydrazin wirken aufeinander mit explosionsartiger Heftigkeit ein, wobei eine schwarze, pechähnliche Masse entsteht, aus der nichts Krystallisirbares gewonnen werden kann. Bei Anwendung eines Verdünnungsmittels verläuft dagegen die Reaction vollkommen glatt.

Phenylhydrazin (2 Mol.) wurde mit dem 4—5 fachen Volumen absoluten Alkohols gemischt, *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) eingetragen und die Mischung auf dem Wasserbade 3—4 Stunden rückfliessend erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung reichlicher Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin. Nach beendigter Reaction trägt man die ganze Masse in mit Natriumacetat und Essigsäure versetztes, heisses Wasser ein. Die Reactionsproducte scheiden sich in Form eines rothen Oeles ab, während das unangegriffene Hydrazin als essigsaures Salz in Lösung geht. Nach dem Erkalten nimmt man die rothe, zum Theil krystallinisch gewordene Masse in Aether auf.

Die ätherische Lösung enthält *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin, Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin und *o*-Nitrophenylmethanazobenzol neben geringen Mengen eines dunkelrothen Harzes. Von den drei Substanzen zeigt nur die erstere basische Eigenschaften. Setzt man zur ätherischen Lösung concentrirte Salzsäure, so fällt ausschliesslich das *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin als Chlorhydrat aus. Es wird abfiltrirt und durch Waschen mit Aether von den beiden anderen Körpern getrennt. Die ätherischen Filtrate werden getrocknet und dann eingeengt. Zuerst krystallisirt die Bis-Verbindung in fast reinem Zustande aus. Die weiteren Krystallisationen enthalten sie mit dem Azokörper gemengt; in den letzten Mutterlaugen ist der Azokörper neben dem rothen Harz enthalten. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig und mechanisches Auslesen der durch ihre verschiedene Färbung gekennzeichneten Krystalle gelingt es, die beiden Verbindungen in reinem Zustande zu isoliren.

o-Nitrobenzylphenylhydrazin $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2—NH.C_6H_5\end{cases}$

Wie vorstehend erwähnt, wird diese Verbindung als salzsaures Salz von den beiden anderen, nicht basischen Nebenproducten getrennt. Durch Zerlegen des Salzes mit verdünntem Alkali und Umkrystallisiren der Base aus Alkohol, Essigäther oder Benzol erhielten wir sie in reinem Zustande. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. Aus Benzol oder Essigäther scheidet sich der Körper bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in prachtvollen, leuchtend rothen Krystallen aus. Wir erhielten bei Anwendung grösserer Substanzmengen 20—30 g schwere Krystallindividuen von der Farbe des Azobenzols.

Die neue Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, Aceton und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 72°. Die Ausbeute beträgt ca. 50—60 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{13}N_3O_2$
C	64.07	64.42	64.19 pCt.
H	5.32	5.47	5.35 »

Dass die Verbindung in der That die ihr zugeschriebene Constitution besitzt, geht daraus hervor, dass sie, wie schon Eingangs erwähnt, bei der Reduction in *o*-Amidobenzylphenylhydrazin übergeht, das sich in jeder Hinsicht identisch erwies mit dem von M. Busch (l. c.) aus der Nitrosoverbindung des *o*-Nitrobenzylanilins dargestellten asym. *o*-Amidohydrazin und dass sie ferner bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd keinen Azokörper liefert.

Eine Moleculargewichtsbestimmung des *o*-Nitrohydrazins nach der Siedemethode in Benzol ergab folgendes Resultat:

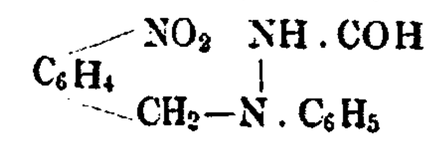
Molec. Siedepunkt-Erhöhung für Benzol = 26.7°.

Gewicht des Lösungsmittels:	Gewicht der Substanz:	Sdp.-Erhöhung:	Gefd. Mol.Gew.:	Ber. Mol. Gew.:
20.6 g	0.2922 g	0.145°	262	243.

Das Chlorhydrat $C_{13}H_{13}N_2O_2 . HCl$ ist in conc. Salzsäure, Wasser und Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Wärme mässig löslich. Es krystallisirt in warzen- oder nierenförmigen Gebilden, die aus flachen Nadeln oder Blättchen zusammengesetzt sind. Durch viel Wasser wird das Salz theilweise dissociirt. Es schmilzt bei 196—198°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3O_2HCl$
HCl	12.99	13.05 pCt.

o-Nitrobenzylformylphenylhydrazin



Wird die Base ein bis zwei Stunden mit überschüssiger, conc. Ameisensäure gekocht, so verwandelt sie sich quantitativ in die Formylverbindung. Beim Eingiessen in Wasser fällt das Reactionsproduct als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus, das man zur vollständigen Reinigung zweckmässig aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz schiesst beim Erkalten in verwachsenen, hellgelben, flachen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142° an, die sich leicht in Essigäther, Benzol und Eisessig, fast gar nicht in Ligroïn lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_3$
C	61.79	61.99 pCt.
H	5.00	4.79 »
N	15.58	15.49 »

o-Amidobenzylphenylhydrazin $C_6H_4\begin{cases}NH_2 & NH_2\\ CH_2-N.C_6H_5\end{cases}$.

Die Reduction der Nitrobase gelingt leicht und glatt, wenn man mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung, oder in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure operirt. Der Prozess ist beendigt, wenn die orangerothe Lösung farblos geworden ist. Man filtrirt vom Zinkstaub ab, verdünnt mit Wasser, giebt Natronlauge im Ueberschuss hinzu und schüttelt die Base mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die Amidoverbindung als mit wenig Oel durchtränkte Krystallmasse, die man aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die neue Base krystallisirt in weissen, flachen Nadeln oder langgestreckten Blättchen, die bei 102° schmelzen und bei 254° sieden. Sie löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, ferner in verdünnten Mineralsäuren, Essigsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Die Lösungen dieser Salze werden durch Wasser nicht zerlegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{15}N_3$
C	73.27	73.24 pCt.
H	7.22	7.04 »

Es gelang uns nicht, krystallisirte Salze der Base herzustellen. Chlorhydrat, Sulfat, Oxalat und Pikrat wurden stets nur als gummiartige, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Massen gewonnen.

o-Amidobenzylformylphenylhydrazin.

$C_6H_4\begin{cases}NH_2 & NH.COH\\ CH_2-N.C_6H_5\end{cases}$

Die Ueberführung des *o*-Nitrobenzylformylphenylhydrazins in die Amidoverbindung geht nur dann glatt von Statten, wenn die Reduction in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub und Salzsäure bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wird und man den Prozess in dem Augenblicke unterbricht, wenn die ursprünglich gelbe Lösung farblos geworden ist. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung versetzt man mit überschüssiger, conc. Natronlauge, wobei die Flüssigkeit durch hineingeworfene Eisstücke vor Erwärmung geschützt wird und schüttelt die Base mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben krystallisirt die neue Formylverbindung in kleinen, weissen Nadeln. Unterlässt man die angedeuteten Vorsichtsmassregeln bei der Reduc-

tion, so wird die Formylgruppe ganz oder theilweise abgespalten und es resultirt entweder reines *o*-Amidohydrazin, oder ein schwierig zu trennendes, niedrig schmelzendes Gemenge dieser Base mit der Amidoformylverbindung. Das reine *o*-Amidoformylphenylhydrazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, wohl ausgebildeten, meist sternförmig gruppirten Tafeln, die bei 157° schmelzen und sich leicht in Mineralsäuren, Alkohol, Eisessig, Benzol, mässig in Aether, fast gar nicht in Wasser und Ligroïn lösen. Durch Erhitzen mit Säuren und Alkalien wird die Formylgruppe abgespalten.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$
C	69.78	68.88	69.71 pCt.
H	6.25	6.28	6.22 »

Wie schon Eingangs erwähnt, haben wir uns vergeblich bemüht, die Formylverbindung durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das innere Anhydrid überzuführen. Aus der glasartig erstarrten Schmelze wurde entweder die unveränderte Substanz wiedergewonnen, oder, wenn die Temperatur zu hoch stieg, war totale Zersetzung des Körpers eingetreten.

Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydazin

$$C_6H_5N(CH_2 . C_6H_4 . NO_2)—NH—CH_2 . C_6H_4 . NO_2.$$

Dieses bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin in nicht unbeträchtlicher Menge auftretende Nebenproduct scheidet sich, wie erwähnt, aus der vom *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin durch Salzsäure befreiten, ätherischen Lösung beim Abdampfen des Aethers zuerst ab und wird von der beigemengten Azoverbindung (s. u.) durch fraktionirte Krystallisation und, wenn nöthig, auch durch mechanisches Auslesen der Krystalle getrennt. Der Körper ist schwer löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, leicht in Essigäther und Benzol. Aus letzteren Lösungsmitteln krystallisirt er in derben, wohlausgebildeten, orangerothen Krystallen, aus Alkohol und Eisessig in rothen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 128°. Die neue Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften und wird weder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen ihrer Lösungen mit Quecksilberoxyd auch nur im geringsten verändert. Die Ausbeute beträgt 20—30 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_4$
C	63.87	63.49 pCt.
H	4.57	4.76 »
N	15.03	14.82 »

Die Analyse giebt keine sichere Auskunft darüber, ob ein oder zwei *o*-Nitrobenzylreste in das Molekül des Phenylhydrazins einge-

treten sind, da der Procentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bei der Mono- und Bis-Verbindung nahezu derselbe ist. Wir haben daher zur Entscheidung der Frage eine Moleculargewichtsbestimmung des Körpers vorgenommen. Die Bestimmung geschah nach der kryoskopischen Methode. Als Lösungsmittel diente Benzol. Constante = 49.

Gefunden		Berechnet
367	360	378.

Die erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass in der Substanz das Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin vorliegt.

Gegen Reductionsmittel ist die Verbindung ziemlich widerstandsfähig. Es resultiren bei längerer Einwirkung der reduzirenden Agentien (Zinn und Salzsäure, Eisessig und Zinkstaub) nur amorphe Producte, die wir, da sie auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen waren, nicht näher untersucht haben.

o-Nitrophenylmethanazobenzol $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2—N=N—C_6H_5\end{cases}$

findet sich neben einem rothen, harzigen Körper in den letzten Mutterlaugen von der auskrystallisirten Bis-Verbindung. Es wurde durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol gereinigt.

Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich in prächtigen dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 154° aus, die sich in Alkohol und Eisessig nur in der Wärme, in Aceton, Essigäther und Benzol dagegen schon in der Kälte ziemlich leicht lösen. Die Ausbeute ist leider sehr gering. Wir erhielten selten mehr als 5 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_2$
C	65.09	64.73 pCt.
H	4.83	4.56 »

Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub, oder in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht nicht das erwartete *o*-Amidobenzylhydrazobenzol, sondern ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer Körper $C_{13}H_{13}N_3$, der sich in Aether, Alkohol, Essigsäure und conc. Mineralsäuren leicht löst. Er krystallisirt in weissen, flachen, kurzen, bei 218—220° schmelzenden Nadeln. Aus der salzsauren Lösung wird die Substanz durch Wasser gefällt, sie besitzt somit nur schwache Basicität. Eine eingehende Untersuchung der Base war uns bis jetzt aus Mangel an Material nicht möglich.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$
C	73.89	73.93 pCt.
H	6.43	6.16 »

Die Formel $C_{13}H_{13}N_3$ entspricht der des *o*-Amidobenzylazobenzols. Das neue Reductionsproduct ist aber jedenfalls nicht damit identisch, denn eine derartige Verbindung müsste, da sie die Azogruppe enthält, voraussichtlich gefärbt sein, was nicht der Fall ist. Auch ist nicht einzusehen, warum gerade die so leicht reducirbare Azogruppe in obiger Substanz der Reduction Widerstand leisten sollte. Wir glauben vielmehr, den Körper als eine ringförmig constituirte Substanz ansprechen zu sollen und hoffen, wenn wir im Besitz grösserer Mengen des Ausgangsmaterials sein werden, seine Constitution aufklären zu können.

433. B. Tollens: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In ihrer soeben erschienenen Abhandlung über Schiff'sche Basen beschreiben W. v. Miller und J. Plöchl (Heft XII dieser Berichte S. 2028) u. a. das von mir in Gemeinschaft mit Wellington hergestellte Anhydro-Formaldehyd-Anilin[1]) und führen an, dass es »entgegengesetzt den von Tollens beobachteten Erscheinungen« sich in Benzol leicht und vollständig löst.

Hierzu möchte ich bemerken, dass die Löslichkeit in Benzol nicht meinen Beobachtungen entgegengesetzt ist, sondern dass sie mit den von mir angegebenen übereinstimmt, denn ich habe s. Z. (Ber. XVII, 658) von der Substanz gesagt: »Chloroform, Benzol und Toluol lösen sie leicht und können zum Umkrystallisiren dienen.«

[1]) Diese Berichte XVII, 657; XVIII, 3309.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV,	»	»	»	2204,	Z.	7	»	»	»	»Kubikmeter«	»	»ccm«.
»	»	»	»	»	»	»	11	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	15	»	»	»	»	»	»

Jahrg. XXV, No. 13, S. 2421, Z. 2 v. o. lies: »Milchsäure« statt »Mandelsäure«.

Nächste Sitzung: Montag, 10. October 1892, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 10. Oktober 1892.

Vorsitzender: Hr. A. Pinner.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst den zum ersten Male in den regelmässigen Sitzungen anwesenden Herrn E. Fischer als Nachfolger A. W. v. Hofmann's, worauf Herr Fischer mit einigen Worten des Dankes entgegnet.

Der Vorsitzende gedenkt sodann des während der Ferien erfolgten Ablebens von Professor C. Schorlemmer in Manchester. Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Geschiedenen zu ehren, von den Sitzen.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 10. August 1892.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Paul, Dr. Th., Leipzig, Brüderstr. 34.

Zahorski, Dr. B.,
Rüst, Carl,
Teichfeld, A., } Techn. Hochschule, Aachen;

Perlmutter, A., Schloss Béla, b. Post Muszla, Comitat Gran, Ungarn;

Baldracco, Dr. G., Turin, Via Giulio 14.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Hartenstein, Dr. Max, Königl. Pulverfabrik in Gnaschwitz bei Bautzen. } (durch R. Schmidt und W. Hempel);

Kucktäschel, Paul, Assistent an der Techn. Hochschule, Dresden;

Rüdel, Dr. Carl, Apotheker, Kiel (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Kaltwasser, O., Augustastr. 6b, Halle a/S. (durch H. Erdmann und O. Doebner);

Landau, Dr. S., Stanislau, Galizien (durch F. Tiemann und S. Gabriel);

Erck, Dr., Westkotterstr. 36, Barmen (durch M. Althausse und H. Foerster);
Fuchs, Dr. Fritz, Nordwestbahnhofstr. 15, Wien IIB (durch E. Sauer und W. Will);
Boyer, Charles, S., 524 Lindenstr., Camden, New Yersey (durch E. J. Smith und N. B. Mayer);
Haenle, Dr. Oscar, Steinweg 7, Strassburg i/E. (durch E. Sauer und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

693. Classen, Alexander. Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse. 3 Aufl. Berlin 1892.
694. Heim, Carl. Die Einrichtung elektrischer Beleuchtungsanlagen für Gleichstrombetrieb. Leipzig 1892.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 10. August 1892.

Anwesend die Herren: H. Landolt, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, H. Jahn, C. A. Martius, F. Tiemann, W. Will, J. Wislicenus.

1. Der Vorstand trifft Bestimmungen über die Art und Weise der Veröffentlichung des Aufrufes zur Begründung eines Hofmann-Hauses, welche Ende Oktober erfolgen soll.

2. Der Vorstand betraut die Herren J. F. Holtz, H. Wichelhaus und O. N. Witt mit den erforderlichen Vorkehrungen zu der am 12. November stattfindenden Gedenkfeier für A. W. v. Hofmann und bestimmt, dass diese Feier nachmittags 3 Uhr beginnen soll.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

434. Zd. H. Skraup: Umwandlung der Chinaalkaloïde in Isomere.

[Aus dem chemischen Instistut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 9. August: mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Königs hat nachgewiesen, dass Halogenwasserstoffadditionsproducte des Cinchonins beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali Halogenwasserstoff wieder abspalten, dabei theilweise wieder Cinchonin, neben diesem aber auch eine isomere Base, das Isocinchonin liefern.

Untersuchungen, die im hiesigen Institut mit den Jodwasserstoffadditionsproducten mehrerer Chinaalkaloïde ausgeführt worden sind, haben gezeigt, dass die Rückbildung des ursprünglichen Alkaloïds nicht in allen Fällen eintritt.

Während Cinchonin, wie Hr. Pum gefunden hat, durch Aufnahme und Wiederabspaltung von Jodwasserstoff sowie bei dem Versuch von Königs hauptsächlich regenerirt wird und daneben untergeordnet eine Base giebt, die bestimmt mit dem Isocinchonin von Königs identisch, geht das Cinchonidin nach Untersuchungen von Hrn. Neumann durch dieselben Reactionen vollstähdig in eine isomere Base, das β-Cinchonidin über, das sich vom gewöhnlichen Cinchonidin vorzüglich durch den höheren Schmelzpunkt, 244° und dadurch unterscheidet, dass das neutrale Sulfat, Chlorhydrat und Nitrat nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Die Untersuchungen der HHrn. Pum und Neumann haben weiter gezeigt, dass die Wiederabspaltung von Jodwasserstoffsäure im Wesentlichen zu anderen Basen führt, wenn sie mit Silbernitrat erfolgt.

Das Cinchonin geht nach Pum dabei untergeordnet in Isocinchonin über, neben diesem entsteht aber eine neue Base, das β-Cinchonin, welches wie das Cinchonin in Aether schwer löslich ist und bei 250—252° schmilzt, sich aber, abgesehen von Löslichkeitsverhältnissen, dadurch charakterisirt, dass sein neutrales Sulfat

$$(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 2\,aq$$

constant in feinen verfilzten Nadeln krystallisirt.

Auch vom Cinchonidin gelangt man zu einer anderen Base, wenn Jodwasserstoff anstatt mit Aetzkali mit Silbernitrat abgespalten wird. Diese, das γ-Cinchonidin, ist vom β-Cinchonidin allerdings nur wenig verschieden, hauptsächlich darin, dass ihr Schmelzpunkt unverrückbar

bei 238° liegt und von ihren Salzen blos das saure Tartrat krystallisirt, nicht aber das neutrale Tartrat und das Oxalat, wie bei der β-Base.

Hr. Pum hat die beim Cinchonin studirten Reactionen bei dem Isocinchonin und dem neuen β-Cinchonin verfolgt und constatirt, dass beide Alkaloïde mit Jodwasserstoffsäure in Verbindungen $C_{19} H_{22} N_2 O . (HJ)_3$. übergehen, die der isomeren aus Cinchonin in fast allen Verhältnissen so ähnlich sind, dass Identität zweifellos wäre, wenn die Wiederabspaltung von Jodwasserstoff nicht anders verlaufen würde.

Das β-Cinchonin giebt nämlich in Folge Wiederabspaltung der additionell aufgenommenen Jodwasserstoffsäure, ob sie durch Aetzkali oder Silbernitrat erfolgt, im Wesentlichen regenerirtes β-Cinchonin und neben diesem etwas Isocinchonin.

Das Isocinchonin dafür wird nach Abspaltung durch Aetzkali nur zum kleineren Theile wieder gewonnen, die Hauptmenge ist in eine neue Base, das γ-Cinchonin übergegangen, die bei 230—235° schmilzt und deren neutrales Sulfat $(C_{19} H_{22} N_2 O)_2 H_2 SO_4$ krystallwasserfrei und in Nadeln anschiesst.

β- und γ-Cinchonin sind möglicherweise nicht unbekannte Verbindungen, sondern mit einem oder dem anderen Alkaloïd, das Jungfleisch und Lèger durch Erhitzen von Cinchonin mit Schwefelsäure erhalten haben, identisch, vorläufig liegt aber nicht genug Material vor, um die Identification zu ziehen.

Die angeführten Thatsachen lassen nähere Beziehungen unter den verschiedenen Isomeren des Cinchonins durchschimmern und erinnern an Beobachtungen, die von Baeyer bei der $\Delta^{2.6}$-Dihydrophtalsäure gemacht hat.

Während also beim Cinchonin und Cinchonidin die Abspaltung qualitativ anders verläuft, je nachdem sie durch Alkali oder durch Silbersalz bewirkt wird, aber immer zu den ursprünglichen Alkaloïden gleich zusammengesetzten Verbindungen führt, liegen beim Chinin die Verhältnisse anders.

Das Chininjodwasserstoffadditionsproduct geht in dieselben Körper über, ob sich die Abspaltung mit Aetzkali oder Silbersalz vollzieht, nur das Verhältniss zwischen den Reactionsproducten ist anders.

Aetzkali bildet in annähernd gleichen Mengen Chinin und zwei neue Basen das Pseudochinin und das Nichin, während unter Anwendung von verschiedenen Silbersalzen weit vorwiegend Nichin erhalten wird.

Das Pseudochinin ist dem Chinin isomer. Die Eigenschaften der freien Base sind von jenen, die Lippmann und Fleissner über ihr

Isochinin mittheilen, wenig verschieden, die Salze des Pseudochinins weichen aber in Löslichkeit und Krystallisationsvermögen vollständig von den analog zusammengesetzten des Isochinins ab; so konnte weder das neutrale Sulfat noch das saure Chlorhydrat krystallisirt erhalten werden.

Aller Wahrscheinlichkeit nach haben Lippmann und Fleissner eine einheitliche Verbindung überhaupt nicht in der Hand gehabt, und besonders zur Darstellung der Salze ihres Isochinins Fractionen verwendet, die erhebliche Quantitäten der Base enthielten, die ich Nichin nenne.

Das Pseudochinin, $C_{20} H_{24} N_2 O_2$, schmilzt bei 191°, ist wie das Chinin linksdrehend krystallisirt leicht und zwar wasserfrei, sein neutrales Chlorhydrat, $C_{20} H_{24} N_2 O_2 HCl$, sowie das neutrale Nitrat krystallisiren leicht und sind schwer löslich, noch mehr ein basisches Nitrat, $(C_{20} H_{24} N_2 O_2)_2 HNO_3$, das zufällig entstand.

Das Nichin krystallisirt noch leichter wie das Pseudochinin, ebenso seine Salze.

Sehr charakteristisch sind das in Alkohol und Wasser ziemlich schwerlösliche saure Chlorhydrat und saure Jodhydrat, das prächtig krystallisirende saure Sulfat und das in Alkohol auch in der Hitze fast unlösliche Oxalat: Nichin + 2 Oxalsäure.

Die Analysen des Nichins und seiner Salze sind oft wiederholt worden, da von Allem Anfang an die erhaltenen Werthe von jenen, welche eine Base der Formel $C_{20} H_{24} N_2 O_2$ verlangt, constant abwichen.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf eine kohlenstoffärmere Formel, $C_{19} H_{22} N_2 O_2$ oder $C_{19} H_{24} N_2 O_2$, auf letztere am besten; danach wäre das Nichin vom Chinin bloss um 1 Kohlenstoffatom verschieden.

Besondere Versuche, die in der ausführlichen Mittheilung erwähnt werden, haben gezeigt, dass das Nichin nicht einer dem angewendeten Chinin beigemischten Verunreinigung entstammt, sondern bestimmt aus dem Chinin entsteht. Ebenso ist durch besondere Versuche festgestellt worden, dass das Nichin nicht schon bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Chinin, sondern erst bei der Wiederabspaltung der Jodwasserstoffsäure gebildet werden kann.

Wenn man in Betracht zieht, dass die Ueberführung des Chinins in das Chitenin, $C_{19} H_{22} N_2 O_4$, ebenfalls unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms vor sich geht und dass, wie ich gefunden habe, bei der Oxydation des Chinins neben Ameisensäure und Kohlensäure keine andere Säure, dafür aber ein aldehydartiger Körper entsteht, der doch nur Formaldehyd sein kann, so gewinnt die Thatsache, dass bei

Reactionen, durch die das Nichin entsteht, nebenher ein Aldehyd gebildet wird, an Beweiskraft für die Zusammensetzung dieser Base. Denn dieser Aldehyd kann wohl auch nichts anderes als Formaldehyd sein und unter dieser Voraussetzung kann die Zerlegung des Chinins in Nichin und Formaldehyd durch die Gleichung

$$C_{20} H_{24} N_2 O_2 + 2\,HOH = C_{19} H_{24} N_2 O_2 + CH_2 O + H_2 O$$

ausgedrückt werden.

Das Pseudochinin geht mit Jodwasserstoffsäure in ein Additionsproduct über, das wahrscheinlich mit dem des Chinins nicht bloss isomer, sondern mit diesem auch identisch ist, da es mit Aetzkali zerlegt, wiederum in Chinin, Pseudochinin und Nichin übergeht.

Auch das Nichin giebt ein Trihydrojodadditionsproduct, $C_{19} H_{24} N_2 O_2 (HJ)_3$, welches aber von dem des Chinins durch Löslichkeitsverhältnisse und Krystallisationsvermögen vollständig verschieden ist. Mit Aetzkali zerlegt, liefert es vorherrschend regenerirtes Nichin und eine zweite Base, das Isonichin, dessen Analyse wieder auf die Formel $C_{19} H_{24} N_2 O_2$ stimmt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ebenso wie die Jodwasserstoffadditionsverbindung des Chinins auch jene des Cinchonins und Cinchonidins beim Kochen mit Wasser ein neutrales Destillat geben, das Silbernitrat energisch reducirt und vielleicht Formaldehyd enthält, weshalb möglicherweise auch diese Alkaloïde in um 1 kohlenstoffatomärmere Basen übergehen können.

Obdach, Obersteyermark.

435. E. R. Flint und B. Tollens: Ueber die Bestimmung von Pentosanen und Pentosen in Vegetabilien durch Destillation mit Salzsäure und gewichtsanalytische Bestimmung des entstandenen Furfurols.

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

Vor einiger Zeit[1]) haben Günther, de Chalmot und Tollens ihre Methoden der Bestimmung von Pentosen und Pentosanen in Vegetabilien mitgetheilt. Günther bewirkt diese Bestimmung mittels Titrirens des beim Destilliren der Vegetabilien mit Salzsäure entstandenen Furfurols mit essigsaurem Phenylhydrazin und Anilinacetat als Indicator, und de Chalmot führt

[1]) Diese Berichte XXIV, 3575.

die Furfurolbestimmung auf gewichtsanalytischem Wege durch Wägung des durch essigsaures Phenylhydrazin ausgefällten Furfurolhydrazons aus.

Wir haben die Untersuchung weiter geführt und das thatsächliche der früheren Untersuchungen völlig bestätigen können. Wir haben jedoch gefunden, dass die gewichtsanalytische Methode besser und richtiger ist als die Titrirmethode, weil die letztere einige Fehlerquellen in sich birgt, welche bei der ersteren nicht vorhanden sind.

Wir haben darauf durch einige kleine Vervollständigungen die gewichtsanalytische Methode noch sicherer gestaltet und glauben, dass, wenn sie auch noch einige Mängel besitzt, sie doch zur allgemeinen Anwendbarkeit gediehen ist, und wir werden uns freuen, wenn die Methode von Fachgenossen geprüft und als gut bestätigt werden wird.

Wir haben den Gang unserer Untersuchungen ausführlicher an die »Versuchs-Stationen«, Redakteur Nobbe, gesandt und begnügen uns hier mit Andeutungen über die Einzelprüfungen der Operationen und mit der Beschreibung des Apparates, sowie der Manipulationen, welche wir jetzt anwenden, indem wir im Uebrigen auf jene Abhandlung mit Abbildung der Apparate verweisen.

A Prüfung von Günther's Methode der Titrirung.

Wir haben gefunden, dass obige Methode zuweilen ein zu grosses Resultat giebt, weil beim Erhitzen der Vegetabilien mit Salzsäure neben Furfurol auch andere Stoffe, wie z. B. Lävulinsäure, entstehen, von welchen während des langen Destillirens etwas übergehen kann. Diese Stoffe binden beim Titriren Phenylhydrazin, so dass der Zeitpunkt, in welchem die Röthung des Anilinacetats nicht mehr sich zeigt, später eintritt, als wenn keine derartigen Substanzen vorhanden sind. Man kann somit gegenüber einer Lösung von reinem Furfurol zu viel Phenylhydrazinacetat brauchen, und die Procente an Furfurol und Pentosen werden dann zu hoch gefunden.

Aehnlich wirkt die Gegenwart von Kochsalz (s. o.).

Da nun die Ausführung der Operation des Titrirens, besonders die täglich erforderliche Titerstellung der Lösung von Phenylhydrazinacetat nicht angenehm ist, und da obige Unsicherheiten[1]) vorhanden sind, haben wir die Titrirmethode verlassen und sind zur Prüfung der gewichtsanalytischen Methode übergegangen.

---

[1]) Auch Stone's eigens schwer ausführbare Modification des Titrirens, mit Fehling'scher Lösung als Indicator, bringt keinen Vortheil (diese Berichte XXIV, 3019).

B. Prüfung der gewichtsanalytischen Methode.

Bei der gewichtsanalytischen Methode, d. h. dem Wägen des gefällten Furfurolhydrazons, wird, wenn auch etwas Lävulinsäure (oder Aceton u. s. w.) in der Furfurol-Flüssigkeit vorhanden ist, doch nicht mehr Hydrazon enthalten als aus reinen Furfurol-Lösungen, weil, wie wir uns davon überzeugt haben, verdünnte Lösungen von Lävulinsäure und Aceton nicht durch Phenylhydrazinacetat gefällt werden, indem die Hydrazone von Lävulinsäure und Aceton leichter löslich sind, als das fast unlösliche Furfurolhydrazon.

Die Gegenwart von Kochsalz verändert auch hier in etwas das Resultat, doch kann man, wie unten beschrieben ist, ohne grosse Unbequemlichkeit so operiren, dass stets gleich viel Kochsalz vorhanden ist, den Fehler bestimmen und ihn in Rechnung ziehen.

Wir haben bei unsern jetzigen Bestimmungen das Hauptgewicht auf die Ermittelung der Pentosen selbst gelegt, indem wir experimentell bestimmten, wie viel Furfurolhydrazon durch Destillation von 0.1 g, 0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1 g, 1.5 g, 2 g, 2.5 g Arabinose und von ebenso viel Xylose erhalten wird (s. Tabelle 5 der Abhandlung in den Versuchs-Stationen), und aus diesen Zahlen haben wir Formeln und eine Tabelle berechnet, mittels welcher man von dem Hydrazon ausgehend erfährt, wie viel Pentosen in der untersuchten Substanz vorhanden oder entstanden sind.

Diese Formeln sind:

I. Arabinose = Hydrazon × 1.229 + 0.0177.

II. Xylose = Hydrazon × 1.031 — 0.001[1]),

und für Fälle, in denen man nicht weiss, welche der beiden Pentosen aus dem untersuchten Materiale entsteht, als Durchschnittswerth

III. Pentose = Hydrazon × 1.13 + 0.0083.

---

[1]) Einstweilen ist man in Ermangelung näherer Kenntnisse genöthigt, anzunehmen, dass in Materialien, aus welchen Arabinose hergestellt ist, wie Gummiarten, Rübenschnitzeln, nur Arabinose, in Materialien, aus welchen Xylose hergestellt ist, wie Holz, Stroh, Jute u. s. w., nur Xylose vorhanden ist. Wie z. B. die Versuche mit Biertrebern, also Gerste, zeigen, aus welchen neben Xylose auch Arabinose hergestellt ist, mag obige Annahme in manchen Fällen nicht richtig sein, und speciell in Fällen wie bei Rübenschnitzeln, in welchen verholzte Fasern vorhanden sind, mag neben Arabinose auch Xylose zu erhalten sein.

Folglich ist es zuweilen unsicher, welche der Formeln man anwenden soll, und durch die verschiedenen Resultate, welche die Berechnungen nach den Formeln I und II bringen, wird eine gewisse Verschiedenheit in den Procentzahlen an Pentose oder Pentosan bedingt. Es ist diese Unsicherheit bis jetzt nicht zu vermeiden.

Will man das Furfurol selbst berechnen, so mag man das Hydrazon mit 0.538 multipliciren, oder aber die theoretisch richtigere frühere Zahl von de Chalmot:

$$\text{IV. Furfurol} = \text{Hydrazon} \times 0.516 + 0.0252$$

anwenden, doch müssen in dieser Hinsicht noch weitere Versuche angestellt werden, um die bei Gegenwart von Kochsalz möglichst richtige Zahl zu finden, wenn auch die Abweichungen von der Wahrheit schon jetzt nicht gross sind.

Einen principiellen Fehler zeigt übrigens die Methode noch. Man erhält etwas weniger Hydrazon, wenn man dieselbe Menge, z. B. 1 g Xylose, einerseits allein, andererseits mit 1, 2, 3 g Stärke oder Rohrzucker gemengt, mit Salzsäure destillirt, diese Beimengungen drücken die Ausbeute an Hydrazon und folglich die Procente an Pentosen etwas herunter. Dies ist bis jetzt nicht zu vermeiden und kaum oder nur ungefähr nach dem Gehalte der Substanzen an Stärke zu corrigiren.

Die Cellulose der Vegetabilien scheint nach den betreffenden Versuchen mit Filtrirpapier wenig Einfluss auf die Hydrazon-Ausbeute zu haben.

Wenn durch diese Einflüsse auch die Verlässlichkeit der Zahlen etwas leidet, so steigen doch die hierdurch veranlassten Differenzen wohl nur in den schlimmsten Fällen auf 1 — 2 pCt.

Die auf die obige Weise ermittelten Procentzahlen für Pentose (Arabinose oder Xylose) werden dann, wie früher angegeben ist, durch Multiplication mit 0.88 auf Pentosan (Araban oder Xylan) umgerechnet (s. l. c. S. 3585).

C. Ausführung der Methode von de Chalmot, Flint und Tollens.

Die Ausführung der Bestimmung ist ziemlich genau die in diesen Berichten XXIV auf S. 3579 und den folgenden Seiten von de Chalmot und Tollens beschriebene, und nur folgende Abweichungen sind zu beachten.

Zu dem Destillate, welches im Becherglase mit Marke bei 500 ccm gesammelt ist, muss man, falls weniger als 400 ccm erhalten worden sind, Kochsalz geben und zwar soviel, wie nöthig ist, dass nach dem Sättigen mit Soda und Auffüllen mit Wasser zu ½ Liter 81.5 g Kochsalz vorhanden sind, d. h. die Quantität, welche beim Sättigen von 400 ccm 12procentiger Salzsäure mit Soda entsteht.

Man erreicht dies, indem man für je 50 ccm, welche weniger als 400 ccm an Destillat vorhanden sind, 10.2 g Kochsalz einwirft. Nach der Sättigung mit Soda (und Essigsäure) giebt man essigsaures Phenylhydrazin zu und füllt mit Wasser zu 500 ccm auf.

Die Abscheidung des Phenylhydrazins befördert man durch ½ stündiges Rühren mittels eines durch eine Turbine in Bewegung gesetzten gebogenen Glasstabes.

Das Hydrazon wird in den früher beschriebenen Glasröhren gesammelt, diese enthalten jedoch nicht Asbest, sondern einen Propf aus Glaswolle, welche schnelles Filtriren gestattet.

Das Trocknen des Hydrazons geschieht in dem früher angewandten Apparate, vor demselben ist jedoch ein Rohr mit Körnern von kohlensaurem Kalk eingesetzt, um Spuren von durch den Luftstrom mitgerissener Schwefelsäure zurückzuhalten, und ein einfaches Quecksilber-Vacuummeter dient zur Vergewisserung des Bestehens eines guten Vacuums.

Abbildungen der Apparate finden sich in der Abhandlung in den »Versuchs-Stationen«.

Die Umrechnung der gefundenen Hydrazonmengen auf Arabinose bei Gummiarten u. dergl., auf Xylose bei Holz, Stroh u. s. w., und auf Pentose im Allgemeinen bei Substanzen, von welchen man nicht weiss, welche der beiden Pentosen sie enthalten, geschieht mittels der oben genannten Formeln, und schliesslich erfährt man die Pentosan-Zahl durch Multiplication des Procentsatzes an Pentose mit 0.88.

Auf die beschriebene Weise haben wir eine Reihe von Naturproducten mit Salzsäure destillirt und die Pentosen und Pentosane derselben bestimmt. Man findet die Einzelzahlen in der angegebenen grösseren Abhandlung, und wir begnügen uns hier mit der Wiedergabe der Schlussresultate.

Die folgende Tabelle enthält ausser den Zahlen für Pentosen und Pentosan auch diejenigen für Furfurol, letztere sind mittels des Factors 0.538 aus dem erhaltenen Hydrazon berechnet, und wir geben sie nur unter Reserve (s. oben).

Das Holzgummi hat uns z. Th. geringere Zahlen als seiner Zeit Günther und Tollens geliefert, und es ist das Holzgummi folglich nicht immer reines Xylan, d. h. es ist nicht nur $C_5H_8O_4$ sondern meist mit mehr oder weniger $C_6H_{10}O_5$ gemengt.

Auf Trockensubstanz berechnete Mittelzahlen.

	Furfurol	Xylose	Arabinose	Pentosen	Pentosane
Tannenholz	4.87	9.32	—	—	8 20 pCt.
Buchenholz	18.20	35.08	—	—	30.87 »
Weizenstroh	12.99	24.89	—	—	21.90 »
Bierträber	16.03	30.68	—	—	27.00 »
Maiskolben	18.36	35.16	—	—	30.94 »
Sulfit-Cellulose . . .	2.89	—	—	6.25	5.50 »
Natron-Cellulose . .	2.90	—	—	6.35	5.59 »
Kirschgummi . . .	25.41	—	59.05	—	51.96 »

	Furfurol	Xylose	Arabinose	Pentosen	Pentosane
Tragantgummi . . .	16.17	—	37.28	—	32.81 »
Agar-Agar	0.88	—	—	2.02	1.78 »
Holzgummi No. I . .	38.78	74.27	—	—	65.36 »
» No. II .	46.90	89.83	—	—	79.05 »
» No. III .	48.08	92.07	—	—	81.02 »
» No. IV, mit Kalk gewonnen	33.30	63.73	—	—	56.08 »

436. G. C. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumbichromat.

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

In einer vorläufigen Mittheilung beschreibt L. Darmstädter[1]) zwei neue Verbindungen, nitrodichromsaures Kalium, $CrO_2\begin{matrix}OK\\NO_2\end{matrix}CrO_3$, und nitrotrichromsaures Kalium, $CrO_2\begin{matrix}OK\\NO_2\end{matrix}2\,CrO_3$, die er durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumbichromat erhalten haben will. Ich habe versucht, diese Körper für eine andere Arbeit darzustellen, konnte sie aber nicht wieder gewinnen.

Zu ihrer Darstellung verfuhr ich genau in der von Darmstädter angegebenen Weise: Kaliumbichromat wurde mit zwei Theilen concentrirter Salpetersäure erwärmt. Beim Erkalten setzten sich dicke rothe Krusten ab, die bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate gaben. Nachdem das Salz ungefähr einen Monat in der Mutterlauge gelegen, hatten sich prachtvolle, tiefrothe, perlmutterglänzende Krystalle abgeschieden, welche von dem anhängenden Salz mechanisch getrennt wurden. Die Beschreibung dieser Verbindung passt insofern auf die von Darmstädter gegebene, als die Krystalle beim Uebergiessen mit Wasser matt wurden und ihre wässrige Lösung beim Erkalten nicht wieder das ursprüngliche Salz, sondern Kaliumbichromat lieferte; sie unterschieden sich jedoch scharf von dem von Darmstädter untersuchten Product, da sie nicht unter Ausgabe von rothen Dämpfen schmolzen.

Die Analyse dieser Verbindung lieferte die folgenden Zahlen:

0.4298 g Substanz bei 90° getrocknet gaben mit Schwefeldioxyd reducirt und mit Ammoniak gefällt 0.2505 g Cr_2O_3, entsprechend 39.9 pCt. Cr. Das Filtrat eingedampft und geglüht lieferte 0.1950 g K_2SO_4, entsprechend 20.4 pCt. Kalium.

Das Salz enthielt keinen Stickstoff.

[1]) Diese Berichte IV, 117, 1871.

Seine Zusammensetzung ist demnach:

	Berechnet	Gefunden
Cr_3	39.7	39.9 pCt.
K_2	19.8	20.4 »

Das Salz ist also trichromsaures Kalium:

$$KO . CrO_2 . O . CrO_2 . O . CrO_2 . OK.$$

Da ich glaubte, dass die von Darmstädter beschriebene Verbindung vielleicht bei längerer Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entstehen könnte, erhitzte ich Kaliumbichromat während mehrerer Stunden mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48 und 1.52. Nach dem Erkalten schieden sich prachtvolle carmoisinrothe, monokline Krystalle aus, die jedoch nicht ganz einheitlich waren, da sie, wie mit blossem Auge zu erkennen war, Salpeterkrystalle einschlossen. Das Salz wurde solange mit kalter Salpetersäure übergossen, bis eine Probe unter dem Mikroskop keine Krystalle von Kaliumnitrat wahrnehmen liess. Die Analyse gab folgende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Cr_4	42.2	42.3 pCt.
K_2	15.8	15.2 »

Das Salz enthielt ebenfalls keinen Stickstoff; es ist also tetrachromsaures Kalium $(CrO_3)_4 . K_2O$.

Ich habe noch durch Abänderung der Mengenverhältnisse die von Darmstädter beschriebenen Verbindungen zu erhalten versucht, aber stets ohne Erfolg. Wie die Analysen (die ich hier nicht mittheile) zeigten, entstand stets das dreifach- oder vierfach-saure chromsaure Kalium.

Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass die Nitroverbindungen des chromsauren Kaliums durch Einwirkung von Salpetersäure nicht erhalten werden können. Darmstädter hat ein Gemenge von dreifach-saurem chromsaurem Kalium und Salpeter in Händen gehabt. Dies geht aus seinen Analysen hervor, die zufälligerweise auch bei Präparaten von verschiedener Darstellung übereinstimmen, und ferner aus seiner Angabe, dass seine Verbindungen unter Ausgabe von rothen Dämpfen von Stickstoffdioxyd schmelzen, ein Verhalten, welches, wie ich mich überzeugt habe, ein Gemisch von trichromsaurem Kalium und Salpeter zeigt.

Eberswalde, 15. September.

Laboratorium des Hrn. Prof. Remelé.

437. A. Tigerstedt: Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der α-Brompropion-, normal- und -isobuttersäure.

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

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

Die im Folgenden beschriebenen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff unternommenen Versuche sollten hauptsächlich nach zwei Richtungen Aufschluss bringen. Nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH\,.\,CO\,.\,CH_2Cl \\ Cl\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} C_6H_5N\,.\,CO\,.\,CH_2 \\ CH_2\,.\,CO\,.\,NC_6H_5 \end{matrix} = 2\,KCl + H_2O$$

hatten Abenius und Widman[1]) α-γ-Diacipiperazine erhalten, welche identisch waren mit den aus den betreffenden Glycinen durch Wasserabspaltung dargestellten. Aus den Homologen des Phenylglycins waren Piperazine erhalten worden, die interessante Fälle von Stereoisomerie darboten. Manche Glycine hatten jedoch (namentlich die des Orthotolyls) keine derartigen Piperazine ergeben. Ich hoffte nun durch die oben erwähnte Reaction zu diesen fehlenden Gliedern der Reihe zu gelangen, was auch in der gewünschten Weise geglückt ist. Ferner liess sich auf Grund der Bischoff'schen »dynamischen Hypothese« voraussehen, dass der Verlauf obiger Reaction bei den Abkömmlingen der Isobuttersäure ein anderer sein würde, da hier die Collision der Methylgruppen der Ringschliessung entgegenwirken musste. Auch diese Voraussicht hat sich bestätigt.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden gebromten Säureanilide etc. wurden in der üblichen Weise dargestellt: 2 Mol. Base in Chloroform oder Toluol gelöst und portionenweise mit einer Lösung des gebromten Säurebromides in Chloroform resp. Toluol unter Kühlung versetzt. Das ausgeschiedene Bromhydrat wurde durch kaltes resp. heisses Wasser weggewaschen, das Anilid resp. Toluid oder Naphtalid aus der Chloroform- bezw. Toluollösung durch Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum isolirt und aus Aether, Chloroform oder Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeuten waren sowohl bei den Propion- und Buttersäurederivaten als bei denen der Isobuttersäure die gleichen. Die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf diese Producte erfolgte in der Weise, dass gleiche Moleküle in Alkohol gelöst (z. B. 5.6 g Kalihydrat in 40 ccm Alkohol, 24.2 g α-Brompropionsäure-*o*-toluid in

[1]) Diese Berichte XXI, 1662. Journ. für prakt. Chemie 38, 296.

100 ccm Alkohol), dann vereinigt und, falls nicht freiwillig neutrale Reaction eintrat, noch auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Die Aufarbeitung der Reactionsproducte, die in einzelnen Fällen mühsam und umständlich war, ist bei den einzelnen Fällen beschrieben.

CVI[1]) Derivate des α-Brompropionyls, $XNH.CO.CHBr.CH_3$.

1) Anilid: Schmelzpunkt 99°.

8—15 mm lange farblose Stäbchen (aus Aether). Schwerlöslich in Ligroïn, löslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Benzol. Ausbeute: 92 pCt.

Ber. für $C_9H_{10}NOBr$		Gefunden			
C	47.4	47.3	—	—	— pCt.
H	4.4	4.6	—	—	— »
N	6.1	—	6.3	6.1	— »
Br	35.1	—	—	—	34.8 »

Einwirkung von alkoholischem Kali: Zwei geometrisch-isomere Diphenyl-α-γ-diaci-β-δ-dimethylpiperazine:

Para-Modification: Schmelzpunkt 183.5°.
Anti- » » 172—173°.
α-Aethoxypropionsäureanilid: » 62—63°.

Die Identificirung der beiden Piperazine mit den früher auf anderem Wege erhaltenen ist schon von Hrn. Wilde[2]) mitgetheilt worden.

2) Orthotoluid: Schmelzpunkt 131°.

Feine verfilzte Nadeln; unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aether und Chloroform. Ausbeute: 85 bis 90 pCt.

Ber. für $C_{10}H_{12}NOBr$		Gefunden			
N	5.8	5.8	5.8	—	pCt.
Br	33.1	—	—	33.3	»

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Di-*o*-tolyl-α-γ-diaci-β-δ-dimethylpiperazine,

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CO.CH(CH_3)\\CH(CH_3).CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3.$$

Paramodification: Schmelzpunkt 183—184°. Glänzende Blättchen (aus heisser alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwerlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Chloroform.

[1]) CV s. diese Berichte XXV, 2351.
[2]) Diese Berichte XXV, 2300.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_2$	Gefunden Para			Anti			
C	74.5	74.5	74.5	—	74.0	73.6	—	pCt.
H	6.8	7.3	7.0	—	7.1	6.9	—	»
N	8.7	—	—	8.8	—	—	8.5	»

Antimodification: Schmelzpunkt 155—162°. Kleine Wärzchen. In allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die obige Substanz.

Von dem gleichzeitig entstandenen Oel wurde dieser Körper getrennt, indem die Masse mit concentrirter Salzsäure geschüttelt wurde. Nach einigem Stehen bildeten sich zwei Schichten. Die untere wurde nach dem Scheiden mit Aether ausgeschüttelt und ergab nur Oele. Die obere, saure, wässrige wurde mit Alkohol und Thierkohle versetzt und gekocht. Aus dem Filtrate setzten sich dann die Krystalle ab, die wiederholt umkrystallisirt wurden. Ein scharfer Schmelzpunkt ist hier ebenso wenig wie bei den anderen, im Folgenden beschriebenen Antimodificationen zu erreichen gewesen.

3) Paratoluid: Schmelzpunkt 125°.

Glänzende Blättchen (aus Chloroform). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Ausbeute: 90 pCt.

	Ber. für $C_{10}H_{12}NOBr$	Gefunden			
N	5.8	5.8	6.0	—	pCt.
Br	33.1	—	—	33.0	»

Einwirkung von alkoholischem Kali: zwei geometrisch-isomere Piperazine.

Paramodification: Schmelzpunkt 248°. Lange Nadeln (aus Benzol) leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

Antimodification: Schmelzpunkt 191—202°. Prismen von rhombischem Querschnitt. Löslichkeit etwas bedeutender als bei dem vorigen. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus mit wenig Benzol versetztem Alkohol und durch Fällen mit Aether.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_2$	Gefunden Para			Anti		
C	74.5	74.5	74.5	—	74.3	—	pCt.
H	6.8	7.0	6.8	—	7.0	—	»
N	8.7	—	—	8.6	—	8.7	»

Diese *p*-Ditolyl-*a*-*γ*-diaci-*β*-*δ*-dimethylpiperazine sind identisch mit den von Hrn. Goldblatt aus der *p*-Toluidopropionsäure[1]) erhaltenen.

[1]) Diese Berichte XXV, 2307.

4) *α*-Naphtalid: Schmelzpunkt 158°.

Feine, zu Büscheln verwachsene Nädelchen (aus Chloroform). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Aether. Ausbeute 80 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{12}NOBr$		Gefunden		
N	5.0	5.1	4.9	— pCt.
Br	28.8	—	—	28.4 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

α-Dinaphtyl-*α*·*γ*-diaci-*β*·*δ*-dimethylpiperazin.

Nur in einer Modification erhalten; Schmelzpunkt 220—224°. Kleine schiefwinklige Tafeln (aus heissem Eisessig und Wasser), löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_2$		Gefunden			
C	79.2	79.0	79.0	—	pCt.
H	5.6	5.7	6.0	—	»
N	7.1	—	—	7.1	»

Als Nebenproduct trat in sehr geringer Menge ein Körper auf, der aus Benzol in rhombischen Tafeln krystallisirte, unter Gasentwicklung bei 140° schmolz, beim weiteren Erhitzen wieder fest wurde (zwischen 150—160°) und schliesslich zwischen 200—210° wieder schmolz. Ferner wurde eine organische Verbindung isolirt, welche in Aether und Chloroform unlöslich war und unter starker Zersetzung zwischen 207—209° schmolz. Die Analyse ergab dieselben Werthe wie bei dem unten beschriebenen Derivate des *β*-Naphtylamins.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden		
C	69.3	68.4	—	pCt.
H	5.8	6.0	—	»
N	7.4	—	7.5	»

5) *β*-Naphtalid: Schmelzpunkt 174°.

Feine perlmutterglänzende Nadeln (aus Alkohol), löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Ausbeute: 87 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{12}NOBr$		Gefunden			
N	5.0	4.9	5.0	—	pCt.
Br	28.8	—	—	28.9	»

Einwirkung von alkoholischem Kali:

β-Dinaphtyl-α-γ-diaci-β-δ-dimethylpiperazin.

Nur in einer Modification erhalten. Schmelzpunkt 268—270°. Kleine Nädelchen (aus Chloroform), schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn.

Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_2$		Gefunden		
C	79.2	78.5	—	— pCt.
H	5.6	5.8	—	— »
N	7.1	—	7.2	7.1 »

Aus den bei der Reaction erhaltenen schmierigen Mutterlaugen wurde durch Lösen derselben in Benzol und Fällen mit Ligroïn ein flockiger Niederschlag isolirt, der an der Luft verharzte. Durch rasches Filtriren, Waschen mit Aether und Trocknen im Vacuum gelang es, einen bräunlichen Körper vom Schmelzpunkt 150—156° zu erhalten, dessen Menge zur vollständigen Analyse nicht ausreichte; doch ist es nach dem Stickstoffgehalt jedenfalls ausgeschlossen, dass in dieser Substanz das Isomere des obigen Piperazins zu suchen wäre (N gefunden 4.0, bezw. 4.1 pCt.)

Aus den Chloroform- und Aetherauskochungen des obigen Piperazins fällte Ligroïn feine farblose Nädelchen, die in Aether schwer, in Chloroform etwas leichter löslich waren und in ihrer Zusammensetzung dem oben beim α-Naphtalid erwähnten Nebenproducte entsprachen. Sie schmolzen bei 191—193°.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden		
C	69.3	69.1	—	pCt.
H	5.8	6.0	—	»
N	7.4	—	7.7	»

Die Entstehung dieser Körper würde nach folgender Gleichung verständlich sein:

$$C_{13}H_{12}NOBr + KOH + H_2O = KBr + C_{11}H_{11}NO_2 + C_2H_4O.$$

Der hiernach zu erwartende Aldehyd ist zwar von mir nicht beobachtet worden, doch ist in der That bei der Zersetzung von α-Brompropionsäureamid, die im hiesigen Laboratorium studirt wird, das Auftreten von Aldehyd constatirt worden. Die weitere Verfolgung der letzteren Reaction wird wohl auch Aufschlüsse über die Constitution der oben beschriebenen Verbindungen bringen.

CVII. Derivate des α-Bromnormalbutyryls, XNH.CO.CHBr.CH_2.CH_3.

1) Anilid: Schmp. 98°.

Lange feine Nadeln (aus Chloroform), löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, ziemlich löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Ausbeute 95 pCt.

Ber. für $C_{10}H_{12}NOBr$		Gefunden		
N	5.8	6.1	6.0	— pCt.
Br	33.0	—	—	32.7 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Nur ein Diacipiperazin, Schmp. 268°. Dasselbe ist identisch mit dem von O. Nastvogel aus Anilidobuttersäure dargestellten. Den Grund, aus welchem hier nur die eine Modification erhalten wurde, haben Bischoff und Mintz vor Kurzem schon mitgetheilt [1]).

2) Orthotoluid: Schmp. 109°.

Gut ausgebildete nadelige Aggregate (aus heissem Ligroïn), leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Aether und Alkohol, schwer löslich in kaltem Ligroïn. Ausbeute 85 pCt.

Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$		Gefunden		
N	5.5	6.0	5.6	— pCt.
Br	31.3	—	—	31.4 »

Einwirkung von alkoholischem Kali;

Di-*o*-tolyl-α-γ-diaci-β-δ-diäthylpiperazine,

$$CH_3H_6H_4N<\begin{matrix}CO\,.\,CH(C_2H_5)\\CH(C_2H_5)\,.\,CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3.$$

Paramodification: Schmp. 218°. Kleine, durchsichtige, rechtwinklige Prismen (aus Chloroformlösung durch Aether gefällt), leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Antimodification: Schmp. 178—180°. Feine Stäbchen (aus Chloroformlösung durch Ligroïn gefällt). Die Löslichkeit ist in den meisten Solventien etwas bedeutender als die der vorigen Verbindung. Die Trennung der beiden Isomeren wurde durch Behandeln mit Alkohol und Wasser erzielt.

Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_2$		Gefunden						
		Para			Anti			
C	75.4	75.3	75.4	—	75.4	75.3	—	pCt.
H	7.4	7.7	7.6	—	7.9	7.6	—	»
N	8.0	—	—	8.4	—	—	8.1	»

[1]) Diese Berichte XXV, 2317.

3) **Paratoluid**: Schmp. 92.5°.

Prismen, ähnlich den Gypskrystallen (aus Alkohol), leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroïn.

Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$		Gefunden			
N	5.5	5.2	5.3	—	pCt.
Br	31.3	—	—	30.8	»

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Zwei geometrisch-isomere Diacipiperazine, Paramodification, Schmp. 254—256°. Feine Prismen (aus Alkohol), in Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich. Antimodification: Schmp. 207—217°, kleine durchsichtige Prismen (aus Alkohol oder Aether), leichter löslich als die Paraverbindung. Die Trennung erfolgte durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Aether. Diese beiden Piperazine sind identisch mit den von Hrn. Piechowski aus *p*-Toluidobuttersäure erhaltenen [1]).

Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_2$		Gefunden						
		Para			Anti			
C	75.4	75.1	75.3	—	75.2	75.2	—	pCt.
H	7.4	7.6	7.6	—	7.7	7.9	—	»
N	8.0	—	—	7.9	—	—	8.1	»

4) *α*-**Naphtalid**: Schmp. 151°.

15—20 mm lange, durchsichtige Nadeln (aus Alkohol), löslich in Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Ausbeute 85 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{14}NOBr$		Gefunden			
N	4.8	5.1	4.8	—	pCt.
Br	27.5	—	—	26.9	»

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Ein Diacipiperazin, Schmp. 287—289°. Farblose krystallinische Masse, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Ber. für $C_{28}H_{26}N_2O_2$		Gefunden			
C	79.6	78.8	79.5	—	pCt.
H	6.2	6.1	6.0	—	»
N	6.6	—	—	6.8	»

Aus den alkoholischen Filtraten dieser Verbindung setzten sich nach längerer Zeit Krystalle ab, die von dem gleichfalls zurückbleiben-

[1]) Diese Berichte XXV, 2321.

den, sehr dicken, braunen Oel durch Absaugen getrennt und durch Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol gereinigt wurden.

α-Aethoxybuttersäure-α-naphtalid: $C_{10}H_7NH.CO.CH(OC_2H_5)C_2H_5$.

Feine Nadeln, Schmp. 79—80°, in allen Lösungsmitteln ausser Wasser und Ligroïn leicht löslich.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_2$		Gefunden		
C	74.7	73.9	—	pCt.
H	7.4	7.4	—	»
N	5.5	—	5.6	»

5) β-Naphtalid: Schmp. 134°.

Feine, zusammengewachsene Nädelchen (aus Aether-Alkohol), leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Ausbeute 80 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{14}NOBr$		Gefunden			
N	4.8	4.9	4.9	—	pCt.
Br	27.5	—	—	27.3	»

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Paramodification des erwarteten Diacipiperazins, Schmp. 304 bis 306°. Sehr feine, kleine Nadeln (aus viel heissem Benzol), in allen Lösungsmitteln schwer löslich.

Antimodification (unter den Reactionsproducten nicht enthalten), aus dem Parapräparat durch »Umlagerung« gewonnen, Schmp. 246 bis 247°. Mikroskopisch kleine Stäbchen (aus Alkohol), leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

Die »Umlagerung« erfolgte in der Weise, dass 3 g Parapiperazin 12 Stunden mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung am Rückflusskühler gekocht wurden. Die klare Lösung wurde unter Wasserzusatz wiederholt abgedampft, das zuückbleibende Kalisalz mit Salzsäure zersetzt und die organische Säure mit Aether ausgezogen. Dieselbe blieb als dickes Oel zurück, welches eine Stunde lang auf 140—150° erhitzt wurde, bis kein Wasser mehr entwich. Aus dem festgewordenen, zwischen 195—260° schmelzenden Rückstand liess sich durch Chloroform das Antipiperazin entziehen, während das nicht vollständig umgelagerte Parapiperazin, zwischen 300—306° schmelzend, zurückblieb (Analyse IV).

Berechnet für $C_{28}H_{26}N_2O_2$		Gefunden						
		Para				Anti		
C	79.6	79.3	79.8	—	—	80.3	—	pCt.
H	6.1	6.2	6.4	—	—	6.6	—	»
N	6.6	—	—	7.0	6.5	—	6.5	»

Aus den Mutterlaugen des ursprünglich gebildeten Parapiperazins hinterblieb ein dickes Oel und wenig Krystalle. Letztere wurden durch Lösen in Chloroform und fractionirtes Fällen mit Ligroïn gereinigt.

α-Aethoxybutyryl-β-naphtalido-α-buttersäure-β-naphtalid:

$$C_{10}H_7NH.CO.\underset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}H.N.\underset{C_{10}H_7}{\overset{|}{C}}O.\underset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}H.OC_2H_5$$

Kleine Nadeln, Schmp. 106—110°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, löslich in heissem Wasser und Ligroïn.

	Ber. für $C_{30}H_{32}N_2O_3$	Gefunden	
C	76.9	76.4	— pCt.
H	6.8	7.1	— »
N	6.0	—	6.6 »

Die Auffindung dieser Verbindung deutet darauf hin, dass die Schliessung des Piperazinringes in zwei Phasen erfolgt.

CVIII. Derivate des α-Bromisobutyryls: $XNH.CO.CBr(CH_3)_2$.

1) Anilid: Schmp. 80—82.5°, bereits früher beschrieben [1]).

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Kein Piperazin. Die Aufarbeitung der anfangs öligen, nach einigen Tagen krystallinisch gewordenen Reactionsmasse erfolgte in der Weise, dass die Krystalle durch Absaugen von Oel befreit und dann mit Essigäther extrahirt wurden. Zurück blieb Bromkalium. Aus der Essigätherlösung setzten sich lange haarfeine Nadeln ab, die beim Verbrennen Kaliumcarbonat hinterliessen und wahrscheinlich die Kaliverbindung des gleich zu erwähnenden α-Oxyisobuttersäureanilides sind (K ber. 17.9 pCt., gefunden 16.7 pCt.) Das zuvor genannte Oel wurde mit Benzol und Aether ausgeschüttelt, wobei die grösste Menge zurückblieb. Aus den Ausschüttelungen krystallisirten schöne rechtwinklige Stäbchen, die in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, leicht löslich waren, bei 132—133° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit dem im hiesigen Laboratorium neuerdings von Hrn. Hube aus α-Oxyisobuttersäure und Anilin dargestellten

α-Oxyisobuttersäureanilid, $C_6H_5NH.CO.COH(CH_3)_2$.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	67.0	67.0 pCt.
H	7.3	7.6 »

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte XXIV, 1046.

Das bei den Ausschüttelungen zurückgebliebene Oel wurde nach einigen Tagen fest. Die Krystalle schmolzen zwischen 57 und 62° und dürften nach der Analogie der Orthotolylverbindung als das Aethoxyisobuttersäure-Anilid anzusehen sein.

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$		Gefunden
N	6.7	6.2 pCt.

2) Orthotoluid. Schmp. 63°.

Grössere Spiesse (aus Chloroform), leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aether, löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Ausbeute 90 pCt.

Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$		Gefunden		
N	5.5	5.4	5.8	— pCt.
Br	31.3	—	—	30.8 »

Einwirkung von alkoholischem Kali.

Das Reactionsproduct bestand aus Bromkalium, das durch Decantiren bezw. Waschen mit Wasser entfernt wurde, aus Oel und organischen Krystallen, die beim Eindampfen im Vacuum hinterblieben. Die Krystalle, in Chloroform gelöst und mit Ligroïn gefällt, stellten feine, lange, zusammengewachsene Nadeln dar, die bei 115—116° schmolzen. Sie waren in Wasser und Ligroïn unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für das Piperazin	Ber. für das Isobuttersäuretoluid	Gefunden				
C	75.4	74.6	74.1	74.2	—	—	pCt.
H	7.4	8.5	8.8	8.8	—	—	»
N	8.0	7.9	—	—	8.1	8.2	»

Falls der Körper wirklich Isobuttersäuretoluid ist, so käme für die Erklärung der Bildung in Betracht, dass Hell und Mühlhäuser[1]) aus Bromisobuttersäureester beim Behandeln mit Silber Isobuttersäure erhielten.

In dem oben genannten Oel setzten sich nach 4 bis 5 Monaten grosse Spiesse vom Schmp. 57° ab. Dieselben sind in verdünntem Alkohol und Ligroïn schwer löslich, in Benzol löslich, in Chloroform, Aether und Aceton leicht löslich.

α-Aethoxyisobuttersäure-o-toluid.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$		Gefunden		
C	70.5	69.6	—	pCt.
H	8.6	8.7	—	»
N	6.3	—	6.8	»

[1]) Diese Berichte X, 2229.

3) Paratoluid: Schmp. 90°.

Kleine, feine Prismen (aus Alkohol), leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol und Alkohol, schwer löslich in Ligroïn. Ausbeute 80 pCt.

Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$		Gefunden		
N	5.5	5.2	5.4	— pCt.
Br	31.3	—	—	31.0 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Krystalle und Oel. Erstere durch Ausziehen mit Essigäther von unlöslichem Bromkalium getrennt, stellten farblose schöne Tafeln dar. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Nach ihrem Kaliumgehalt (K Ber. 16.8 pCt. Gefunden 16.2 pCt.) sind sie die Kaliumverbindung des

α-Oxyisobuttersäure-*p*-toluids.

Letzteres, aus dem öligen Reactionsproduct nach einiger Zeit ausgeschieden, stellt kleine Würfel dar. Schmp. 132—133°. Löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, heissem Wasser (hieraus glänzende Blättchen).

Zur Identificirung wurde dieselbe Verbindung durch Erhitzen von *p*-Toluidin und *α*-Oxyisobuttersäure (auf 140°) dargestellt (Analyse III).

Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden		
C	68.4	68.8	—	68.2 pCt.
H	7.7	7.9	—	7.9 »
N	7.2	—	7.3	— »

4) *α*-Naphtalid: Schmp. 116°.

Feine Nadeln (aus Chloroform), leicht löslich in Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Ausbeute 85 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{14}NOBr$		Gefunden		
N	4.8	5.0	4.6	— pCt.
Br	27.5	—	—	27.1 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

α-Aethoxyisobuttersäure-*α*-naphtalid. Schmp. 74—76°. Schöne, längliche Prismen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_2$		Gefunden		
C	74.7	75.1	—	pCt.
H	7.4	7.4	—	»
N	5.5	—	5.5	»

5) β-Naphtalid: Schmp. 135°.

Feine Stäbchen (aus Benzol), leicht löslich in Benzol, Aether und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Ausbeute 90 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{14}NOBr$		Gefunden		
N	4.8	4.7	4.6	— pCt.
Br	27.5	—	—	27.2 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

α-Oxyisobuttersäure-β-naphtalid: Schmp. 157—159°, feine Blättchen, leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$		Gefunden		
C	73.4	73.7	73.1	— pCt.
H	6.6	6.9	6.8	— »
N	6.1	—	—	6.6 »

Kaliumsalz obiger Verbindung, aus der öligen Reactionsmasse nach dem Auskochen mit Ligroïn durch Lösen des Rückstandes in Chloroform isolirt (ber. N = 5.3 pCt., gef. = 5.1 pCt.).

α-Aethoxyisobuttersäure-β-naphtalid: Schmp. 50°, sehr lange breite, dünne Nadeln, in allen Mitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Gewonnen aus den Ligroïnauskochungen und Chloroformfiltraten.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_2$		Gefunden			
C	74.7	74.4	74.6	—	— pCt.
H	7.4	7.6	7.4	—	— »
N	5.5	—	—	5.9	5.7 »

α-Aethoxyisobutyryl-β-naphtalido-α-isobuttersäure-β-naphtalid: Schmp. 156—165°. In geringer Menge aus den verschiedenen Mutterlaugen isolirbar. In den Eigenschaften der oben sub CVII 5 beschriebenen analogen Verbindung der normalen Buttersäure ähnlich.

Ber. für $C_{30}H_{32}N_2O_3$		Gefunden			
C	76.9	76.9	76.9	—	— pCt.
H	6.8	7.0	6.9	—	— »
N	6.0	—	—	6.8	6.8 »

Durch die im letzten Kapitel geschilderten Versuche ist der Beweis erbracht, dass der Rest des α-Isobutyryls in alkalisch-alkoholischer Lösung nicht an der Schliessung des Piperazinringes sich

zu betheiligen vermag, falls auf beiden Seiten desselben je 2 Methylgruppen stehen sollen:

$$X.N.CO.C(CH_3)_2$$
$$(CH_3)_2C.CO.N.X$$

Dagegen gelingt es, wie aus der folgenden Abhandlung hervorgeht, den Complex (Kap. CXII)

$$X.N.CO.C(CH_3)_2$$
$$CH_2.CH_2.N.X$$

darzustellen, woraus der Einfluss der Methylgruppen (Collision im Sinne der Bischoff'schen dynamischen Hypothese) deutlich ersichtlich ist.

---

438. C. A. Bischoff und Ch. Trapesonzjanz: Ueber Monoacipiperazine.

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

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

Die Monoacipiperazine sind seither nur in den drei folgenden Verbindungen bekannt geworden:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>NC_6H_5 \qquad {}^{1}CH_3.C_6H_4\,{}^{4}N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>{}^{4}N\,C_6H_4.{}^{1}CH_3$$ [1])

und $$C_2H_5\,{}^{1}O.C_6H_4\,{}^{4}N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>{}^{1}N\,C_6H_4\,{}^{4}O\,C_2H_5$$ [2]).

Die Darstellung war dadurch erreicht worden, dass man die secundären Basen mit Chloressigsäure erhitzte und zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs und des Wassers trockenes Natriumacetat zusetzte:

$$\begin{matrix}C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5\\+\,Cl.CH_2.COOH\\+\,Na.O.CO.CH_3\end{matrix} = C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>NC_6H_5 + H_2O + NaCl + C_2H_4O_2$$

Diese Reaction war auch beim Aethylen-β-dinaphtylamin durchführbar, während man beim Aethylen-di-orthotolyldiamin und der entsprechenden Verbindung des α-Naphtylamins Schwierigkeiten begegnete[3]). Da wir bei der Anwendung der beiden letzteren Basen

[1]) C. A. Bischoff und O. Nastvogel, diese Berichte XXII, 1783.
[2]) Diese Berichte XXIII, 2030.
[3]) Diese Berichte XXIII, 2032, 2039.

keine Piperazine isoliren konnten, so liessen wir zunächst verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen vornehmen und constatirten, dass Natriumacetat nach einstündigem Erhitzen auf 170—180° mit Monochloressigsäure 76.7 pCt., α-Brompropionsäure 77.5 pCt., α-Brombuttersäure 79.2 pCt., α-Bromisobuttersäure 76 pCt. des Halogens unter Freimachen von Essigsäure herausnimmt. Danach gab die Bestimmung des Halogens keinen Aufschluss darüber, ob die secundäre Base überhaupt in Reaction getreten war. Wir verzichten auf die Beschreibung der einzelnen Versuche, die erfolglos verlaufen waren, da unterdessen ein anderer Weg gefunden wurde, um zu den Monoacipiperazinen zu gelangen.

Es ist früher mitgetheilt worden[1]), dass Diphenyl- und Di-*p*-tolylmonoacipiperazin durch Oxydationsmittel in die α-β-Diacipiperazine übergeführt wurden:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>NC_6H_5 + O_2 = H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CO\end{matrix}>NC_6H_5.$$

Es schien uns, da die α-β-Diacipiperazine sich alle hatten darstellen lassen, des Versuches werth, dieselben der Reduction zu unterwerfen.

Hr. Dr. Walden gelangte so in der That von dem Diphenyl-α-β-diacipiperazin zum Monoacipiperazin zurück:

CIX. Diphenylmonoacipiperazin,

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

Die Reduction des Diacipiperazins wurde sowohl mit Zinn und rauchender Salzsäure als auch mit Zinkstaub und Eisessig durchgeführt. Da in beiden Fällen dasselbe Resultat erzielt wurde, die letztere Reductionsmethode jedoch schneller zum Ziel führt, so sei nur der bei ihr befolgte Gang hier kurz angegeben:

14 g des Diacipiperazins wurden mit 50 ccm Eisessig übergossen und erwärmt, dabei trat keine vollständige Lösung ein. Es wurden dann nach und nach 18 g Zinkstaub und ca. 50 g Salzsäure portionenweise zugegeben und dabei gekocht. Die resultirende klare Lösung wurde mit Ammoniak abgestumpft und lieferte beim Abkühlen 11 g eines gelblichen krystallinischen Körpers, welcher noch etwas Asche beim Verbrennen hinterliess. Die Mutterlauge gab, mit viel Ammoniak übersättigt, nur noch ganz wenig Krystalle und wurde daher vernachlässigt. Zur Reinigung wurde das getrocknete Reactionsproduct in heissem Chloroform gelöst und von zurückbleibender anorganischer Substanz abfiltrirt. Die Lösung gab Krystalle, die nach einmaligem

[1]) Diese Berichte XXIII, 2028, 2037.

Umkrystallisiren aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 146—147° darstellten und sich als identisch mit dem früher beschriebenen Diphenylmonoacipiperazin erwiesen.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$		Gefunden			
C	76.1	75.6	—	—	pCt.
H	6.3	6.7	—	—	»
N	11.1	—	10.8	10.7	»

Diese Reduction der CO-gruppe des Oxalylradicales durch Zink (Zinn) in saurer Lösung zu CH_2 ist sehr bemerkenswerth. Bei einzelnen Harnstoffabkömmlingen geht bekanntlich die analoge Reduction nur bis zur Bildung der Hydroxylgruppe[1]), während beim Benzil nach Zinin[2]) die Reduction noch weiter zu gehen scheint.

Die vorbeschriebene Methode wurde von uns nun auch mit Erfolg auf die Diacipiperazine des *o*-Tolyls und *α*-Naphtyls angewendet.

Di-*o*-Tolylmonoacipiperazin,

$$CH_3^1C_6H_4N^2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>N^2C_6H_4^1CH_3.$$

15 g des Diacipiperazins[3]) wurden in heissem Eisessig gelöst und nach und nach mit 20 g Zinkstaub versetzt; nachdem durch Hinzufügen von concentrirter Salzsäure schliesslich alles Zink in Lösung gebracht worden war, wurde die Lösung mit Ammoniak übersättigt, wobei sich ölige Producte ausschieden. Dieselben wurden abfiltrirt, in Alkohol gelöst und von einem ungelösten harzigen, rothen Rückstand abfiltrirt. Aus der eingeengten alkoholischen Lösung fällte Aether einen grünlich gefärbten harzigen Körper, der nicht weiter untersucht wurde; die davon abfiltrirte Lösung wurde einer sorgfältigen fractionirten Fällung mit Petroleumäther unterworfen. Die ersten Antheile waren braune harzige Producte; nur durch sehr oft wiederholtes Auflösen in Aether und Wiederfällen mit Petroleumäther gelang es reinere Producte zu erhalten. Dieselben fielen zuerst ölig aus; zum Erstarren wurden sie gebracht durch Uebergiessen mit etwas Aether und durch sehr starkes Abkühlen (Eis und Kochsalz). Zur Reinigung wurde aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther umkrystallisirt, woraus der Körper zuerst ölig ausfällt und nach längerem Stehen über Eis in Form von sehr kleinen undeutlich ausgebildeten Prismen ausfällt. Der Schmp. lag bei 79°.

[1]) Liebig und Wöhler, Ann. Chem. 26, 277; Limpricht, ibid. 111, 134.

[2]) Ann. Chem. 119, 177.

[3]) Diese Berichte XXII, 1805.

Nach der Analyse besass der Körper in der That die Zusammensetzung des erwarteten Monoacipiperazins

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O$		Gefunden
C	77.1	77.1 pCt.
H	7.1	7.2 »

Das Piperazin ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Alkohol, Aether, schwer dagegen in Petroleumäther und unlöslich in Wasser.

Di-α-Naphtylmonoacipiperazin,

$$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>NC_{10}H_7.$$

10 g des Diacipiperazins[1]) wurden in Eisessig unter Erwärmen gelöst und mit 15 g Zinkstaub in kleineren Portionen langsam versetzt; von Zeit zu Zeit wurde etwas concentrirte Salzsäure hinzugefügt, die das Auflösen des Zinks erleichterte. Das Auflösen dauerte etwa 2 Stunden. Die klare saure Flüssigkeit wurde in verdünnte Salzsäure gegossen; dadurch schied sich ein pulveriger sehr voluminöser Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und auf dem Wasserbade getrocknet wurde, wobei er zu einer braunen harzigen Masse zusammenschmolz und weitere Mengen der wässrigen Lösung ausschied. Diese Masse wurde noch mit starkem Ammoniak digerirt und nach dem Abgiessen der wässrigen Flüssigkeit vollständig getrocknet; sodann wurde sie wiederholt mit heissem Benzol ausgezogen und die Benzollösung mit absolutem Aether fractionirt gefällt; es fielen braune harzige Producte aus, die noch zinkhaltig waren. Das Filtrat wurde eingeengt und fractionirt mit Petroleumäther gefällt. Zuerst fielen dunkle harzige, zuletzt farblose ölige Producte aus. Durch starkes Abkühlen (Eis und Kochsalz) und durch anhaltendes Reiben mit dem Glasstabe wurde das mit Aether befeuchtete Oel zum Erstarren gebracht und stellte dann einen weissen pulverigen Körper dar, welcher aschefrei war und bei 92° schmolz. Die Analyse zeigte, dass hier ebenfalls das gesuchte Monoacipiperazin vorlag.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O$		Gefunden
C	81.8	81.6 pCt.
H	5.7	5.8 »

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether; dagegen ist er schwer löslich in Petroleumäther und unlöslich in Wasser.

[1]) Siehe Kap. CXIII.

Di-β-naphtylmonoacipiperazin,

$$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7.$$

Hr. Kaminsky erhitzte je ein Molekül Aethylen-β-dinaphtylamin, Monochloressigsäure und entwässertes Natriumacetat im Oelbad am Kühler. Bei 120° begann die Reaction, die bei 140° unter Verflüssigung des grössten Theils der Masse lebhaft wurde. Nach der Entfernung des Kühlers wurde zwei Stunden lang auf 140—150° erhitzt und dabei fortwährend gerührt. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht und die ihm noch anhaftenden geringen Mengen harziger Producte durch Chloroform entfernt. Sodann wurde die Masse in Anilin gelöst und die Lösung durch Alkohol gefällt. Die Ausbeute betrug über 50 pCt. Die Substanz wurde durch wiederholtes Lösen in Anilin und Ausfällen mit Alkohol gereinigt.

Der Körper krystallisirt in farblosen sechsseitigen Tafeln und schmilzt zwischen 222 und 224°. In Wasser und Salzsäure ist derselbe unlöslich, ebenso in Aether, schwer löslich ist die Substanz in Alkohol, Chloroform, Aceton, Ligroïn, etwas besser löslich in Benzol.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O$		Gefunden	
C	81.8	81.5	82.0 pCt.
H	5.7	5.9	5.7 »

Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird das Piperazin gespalten. Die Säure kann durch Salzsäure gefällt werden und ist anfangs in verdünntem Ammoniak löslich. Beim Reinigen derselben aber zeigte sich, dass sie sehr rasch wieder in das Piperazin sich zurückverwandelt, so dass von einer näheren Untersuchung abgesehen werden musste.

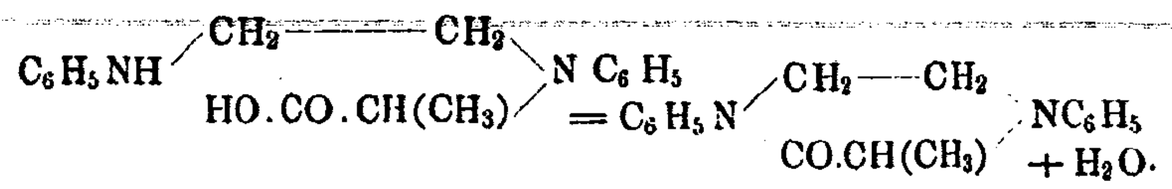
CX. Diphenyl-α-monoaci-β-methylpiperazin,

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO.CH(CH_3)\end{matrix}>NC_6H_5.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung brachte Hr. Klein die je einer Molekel entsprechenden Mengen Aethylendiphenyldiamin, wasserfreies Natriumacetat und α-Brompropionsäureäthylester zusammen und erhitzte am Kühler. Bei 130° begann die Reaction, indem die Masse aufschäumte und Essigsäure frei wurde. Sodann wurde im offenen Gefäss weiter erhitzt, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Die Reactionsmasse wurde durch Aether quantitativ von dem entstandenen Bromnatrium getrennt:

$$C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NHC_6H_5 + CH_3.CHBr.CO_2C_2H_5 + NaO.CO.CH_3$$
$$= C_2H_4O_2 + NaBr + C_6H_5NH.CH_2.CH_2N(C_6H_5)CH(CH_3)CO_2C_2H_5.$$

Der in der Aetherlösung befindliche Ester wurde nach dem Abdestilliren des Aethers mit Kali in wässriger Lösung verseift. Nach der Verseifung wurde mit Aether ausgeschüttelt und die alkalische wässrige Lösung durch Salzsäure gefällt. Es schied sich ein weisser harziger Körper aus, der in überschüssiger Salzsäure löslich war, so dass beim Ausfällen Tropäolinpapier als Indicator benutzt wurde. Der Niederschlag schmolz bei 83°, beim Erhitzen auf 110—120° blähte er sich auf, indem Wasserdampf entwich. Beim Erkalten hinterblieb eine feste Masse, die in Alkali unlöslich war und bei ungefähr 137° schmolz. Diese Substanz stellte das gesuchte Piperazin dar, welches sich aus der Säure (Schmp. 83°) durch Wasseraustritt gemäss der Gleichung:

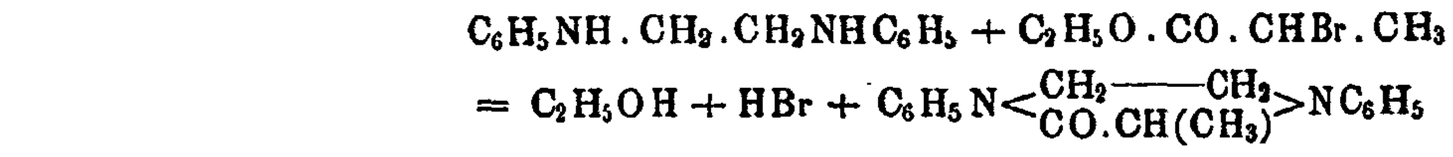


gebildet hatte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol werden glänzende weisse quadratische Tafeln erhalten, die bei 137—138° schmolzen.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O$		Gefunden					
C	76.7	77.0	77.0	77.0	—	—	pCt.
H	6.8	6.8	6.8	6.7	—	—	»
N	10.5	—	—	—	10.7	10.7	»

Die Substanz ist in kaltem und heissem Aether, Wasser und Schwefelkohlenstoff, ferner in kaltem Alkohol, Benzol schwer löslich, in heissem Alkohol und Benzol, kaltem und heissem Aceton, Anilin, Chloroform, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Xylol gut löslich. In wässrigen Alkalien ist dieselbe unlöslich. In concentrirter Salzsäure löst sich die Substanz leicht in der Wärme, in verdünnter Salzsäure ist sie auch in der Wärme schwer löslich. Alkoholisches Kali spaltet den Körper beim Kochen in die Säure Schmelzpunkt 83° zurück, die wieder beim Erhitzen auf 120° in das Piperazin übergeht. Bei dieser Spaltung zerfällt ein Theil des Piperazins weiter, da unter den Spaltungsproducten in der alkoholischen Lösung durch Verdampfen und Fällen mit Wasser ein Oel nachgewiesen werden konnte, welches mit Chlorkalk die Anilinreaction zeigte.

Das Piperazin konnte auch direct nach der Gleichung:



erhalten werden, als die Ingredientien unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat direct längere Zeit auf 145° erhitzt wurden; dabei

spaltete sich in der That Alkohol ab und die Schmelze enthielt 40 pCt. der theoretisch berechneten Menge des bei 137—138° schmelzenden Piperazins.

Di-*p*-tolyl-*α*-methyl-*β*-acipiperazin,

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(CH_3).CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3.$$

22 g Aethylendi-*p*-tolyldiamin (Schmp. 96°) wurden mit 8 g wasserfreiem Natriumacetat auf 130° erhitzt und dann 14 g *α*-Brompropionsäure hinzugegeben. Nach kurzer Zeit trat reichliche Essigsäureabspaltung ein. Es wurde nun noch 2—3 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt und dann die Reactionsmasse, die braungefärbt und dickflüssig geworden war, mit Wasser ausgekocht. Der bromfreie Rückstand wurde nun in heissem 96procentigem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich gelblichweisse Krystalle ab, die einer fractionirten Krystallisation aus Petroleumäther unterworfen wurden. Die ersten Fractionen schmolzen zwischen 96 und 102°, aus den letzten gelang es, das gewünschte Piperazin mit dem Schmelzpunkt 117—118° zu erhalten. Dasselbe krystallisirt in flachen, farblosen schräg abgeschnittenen Prismen, welche in Chloroform sowie in heissem Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol leicht löslich, dagegen von diesen Lösungsmitteln in der Kälte wenig aufgenommen werden. In Ligroïn sind sie schwer löslich, ebenso in Aether.

Die niedriger schmelzenden Antheile ergaben nach häufigem Umkrystallisiren einen bei 100—104° schmelzenden Körper, der in seiner Zusammensetzung dem Piperazin ebenfalls sehr nahe kommt:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}NO$	Gefunden Schmp. 117°	Schmp. 117°	Schmp. 100—104°		Schmp. 103—104°
C	77.6	77.4	—	77.8	78.0	78.1 pCt.
H	7.5	7.5	—	7.8	7.9	8.0 »
N	9.5	—	9.6	—	—	— »

Das Piperazin vom Schmelzpunkt 117° konnte auch aus dem Ester der Brompropionsäure in derselben Weise wie das Diphenylproduct gewonnen werden.

Ob die niedriger schmelzenden Antheile ein geometrisch isomeres Piperazin darstellen, muss solange als eine offene Frage betrachtet werden, bis die Ueberführung der beiden Körper in einander geglückt sein wird.

CXI. Diphenyl-α-äthyl-β-acipiperazin,

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(C_2H_5).CO\end{matrix}>NC_6H_5.$$

21.5 g Aethylendiphenyldiamin wurden mit 17 g α-Bromnormalbuttersäure und 8.5 g entwässertem Natriumacetat in einem offenen Kolben im Oelbad auf 125° erhitzt. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde die Masse mit heissem Wasser, später mit Sodalösung gewaschen, sodann der Rückstand, der pulverig geworden war, in heissem Aether gelöst. Die beim Eindampfen des Aethers gewonnenen farblosen Krystalle wurden aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt und zuletzt aus Petroläther, worin sie sehr schwer löslich waren, in kurzen dicken zu Sternchen gruppirten Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 93—94°. Der Körper ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig, schwerer in verdünntem Alkohol, kaltem Aether und Ligroïn.

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O$		Gefunden	
C	77.1	77.3	— pCt.
H	7.1	7.2	— »
N	10.0	—	10.4 »

Als das Aethylendiphenyldiamin mit geglühter Soda und Brombuttersäureäthylester erhitzt und die dabei erhaltene Masse mit überschüssigem Kali in wässriger Lösung 8 Stunden gekocht worden war, konnte durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung eine weisse, leicht schmierig werdende Säure gefällt werden, die gegen 40° erweichte, bei 100° Wasser abgab und zwischen 120—130° in das oben beschriebene Piperazin überging.

Di-*p*-tolyl-α-äthyl-β-acipiperazin

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(C_2H_5).CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3.$$

12 g Aethylen-di-*p*-tolyldiamin mit 8.5 g Brombuttersäure 4.2 g Natriumacetat (wasserfrei) zwei Stunden auf 140—150° im offenen Kolben erhitzt, lieferten eine schmierige Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser in heissem Alkohol gelöst beim Erkalten Krystalle lieferte, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 98 bis 99.5° schmolzen. Diese stellen undeutlich krystallisirte Aggregate dar, die in kaltem Chloroform, heissem Benzol, Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind, unlöslich dagegen in Wasser und schwer löslich in Aether und in Ligroïn.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O$		Gefunden			
C	77.9	77.4	77.9	—	pCt.
H	7.8	7.6	8.0	—	»
N	9.1	—	—	9.5	»

Durch anhaltendes Kochen mit concentrirtem wässrig-alkoholischem Kali wird das Piperazin gespalten. Aus dem Kalisalz fällte Salzsäure (bis zur Rothfärbung von Tropäolinpapier zugesetzt) eine weisse Säure, die in Alkalien und überschüssigen Säuren leicht löslich war, ferner von Ammoniumcarbonat unter Entwicklung von Kohlensäure aufgenommen wurde. Aus der ätherischen Lösung wird die Säure durch Ligroïn gefällt. Sie verharzt aber so rasch an der Luft, dass von einer Reinigung derselben abgesehen werden musste.

CXII. Diphenyl-α-dimethyl-β-acipiperazin.

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2 & \cdots\cdots & CH_2\\ C(CH_3)_2.H_3.CO & & \end{matrix}>NC_6H_5$$

Die Einwirkung der α-Bromisobuttersäure auf Aethylendiphenyldiamin geht analog jener der Bromnormalbuttersäure vor sich, indess sind nach den verschiedenen Beobachtungen über die Verschiebungen der Bindungen hier Zweifel erlaubt, ob die Verbindung die oben stehende Formel besitzt oder sich von einem siebengliedrigen Ring ableitet:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2 & \cdots\cdots & CH_2\\ CH_2.CH(CH_3).CO & & \end{matrix}>NC_6H_5.$$

22 g Aethylendiphenylamin (Schmp. 62°) wurden mit 18 g α-Bromisobuttersäure und 9 g wasserfreiem Natriumacetat im Oelbade erhitzt. Schon bei 125° begann die Abspaltung von Essigsäure. Bei 140° ging die Reaction energisch vor sich. Nachdem diese Temperatur 4 Stunden lang beibehalten worden war, resultirte eine dunkelbraune harzige Masse, die durch öfteres Waschen mit heissem Wasser aschenfrei wurde. Sodann wurde sie mit heisser, verdünnter Schwefelsäure behandelt, von einem harzigen Rückstand abfiltrirt und die dunkle saure Lösung mit Thierkohle gekocht. Im Filtrate erzeugte Natronlauge eine schwach gefärbte Fällung, die durch Umkrystallisiren aus 80 procentigem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle gereinigt wurde. Die Verbindung stellt dünne, farblose Blättchen dar, welche bei 116° schmelzen.

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O$		Gefunden	
C	77.1	77.0	pCt.
H	7.1	7.1	»

In den meisten Lösungsmitteln ist der Körper löslich, etwas weniger in kaltem Alkohol und in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Das hier wirklich eine geschlossene Kette und nicht das gleich zusammengesetzte Methakrylsäurederivat der secundären Base vorlag, geht daraus hervor, dass der neue Körper durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in Lösung gebracht werden konnte und dass aus dieser Lösung durch Säuren eine amorphe, leicht zersetzliche, sowohl in Soda als in überschüssiger, verdünnter Salzsäure lösliche organische Säure gefällt werden konnte, die sich genau wie die mehrfach von uns beobachteten Piperazinsäuren verhielt.

Di-*p*-tolyl-*α*-dimethyl-*β*-acipiperazin.

Analog den vorigen aus Aethylen-*p*-ditolyldiamin dargestellt. Aus der schwefelsauren Lösung wurden durch Alkali zwei Körper gefällt, von denen der eine (Schmp. 95—96°) sich als die Ausgangsbase erwies.

Ber. für $C_{16}H_{20}N_2$		Gefunden
C	80.0	80.0 pCt.
H	8.4	8.3 »

Der andere stellt Prismen dar, welche bei 129—130° schmolzen, in Chloroform, Aether, Benzol, heissem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Xylol sehr leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwer löslich waren.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O$		Gefunden	
C	77.9	78.5	78.3 pCt.
H	7.8	8.1	7.8 »

439. C. A. Bischoff: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Piperazingruppe.

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

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

Im Folgenden erlaube ich mir über den Abschluss meiner Studien in der Piperazingruppe zu berichten und bemerke, dass die Kapitelangabe in den kleinen Tabellen sich auf die früher gemachten Mittheilungen[1]) bezieht.

[1]) Kap. I—LXX: diese Berichte XXII, 1977—2058; LXXI—CV: diese Berichte XXV, 2270—2353; CVI—CXIII in den beiden vorhergehenden und der vorliegenden Abhandlung.

Aromatische Piperazine haben wir in vier verschiedenen Klassen dargestellt:

1. Sauerstofffreie:

$$X.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.X \qquad .N<\begin{matrix}\overset{\alpha}{C}.\overset{\beta}{C}\\\underset{\delta}{C}.\underset{\gamma}{C}\end{matrix}>N.$$

2. Monoacipiperazine:

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

3. Diacipiperazine und zwar:

a) $\alpha.\beta: X.N<\begin{matrix}CO.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.X$

b) $\alpha.\gamma: X.N<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>N.X$

c) $\alpha.\delta: X.N<\begin{matrix}CO.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}>N.X$

4. Tetracipiperazine:

$$X.N<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}>N.X$$

Die fehlenden Triacipiperazine waren bis jetzt weder durch Synthese (vergl. Kap. LXVI u. LXVII) noch aus den Oxydationsproducten der Diacipiperazine zu erhalten. In den von mir und meinen Schülern untersuchten Derivaten war das in obigen Formeln durch X angedeutete Radical:

C_6H_5; $o.CH_3.C_6H_4$; $pCH_3.C_6H_4$; $\alpha C_{10}H_7$; $\beta C_{10}H_7$.

Sowohl die Natur dieser Radicale als der Ersatz von Wasserstoffatomen an den mit α, β, γ, δ bezeichneten Kohlenstoffatomen durch Alkylgruppen äussert sich bei der Bildung und bei den Zersetzungen der Piperazine in namhafter Weise.

Die erste Klasse — sauerstofffreie Piperazine — sind von uns in folgenden Formen erhalten worden:

$X=C_6H_5$	: Schmp. 163° (Kap. I)	$X=\alpha C_{10}H_7$	Schmp. 265°[1])
$X=oC_7H_7$	: » 174°[2]) (Kap. IV)		
$X=p.C_7H_7$	: » 188°[3]) (Kap. V)	$X=\beta C_{10}H_7$	» 228° (Kap. VI)

[1]) Diese Berichte XXII, 1782.

[2]) Mauthner und Suida, Monatshefte der Chemie 7, 233 und diese Berichte XXII, 1781.

[3]) Diese Berichte XXII, 1781 und Ann. Chem., Suppl. 7, 94, 173, 138.

Diphenylpiperazine:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$$ Schmp. 163° (Kap. I)

$$CH_3\overset{1}{O}C_6H_4\overset{4}{N}<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH_2\end{matrix}>\overset{4}{N}C_6H_4O\overset{1}{C}H_3$$ Schmp. 233° (Kap. II)

$$C_2\overset{1}{H}_5OC_6H_4\overset{4}{N}<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH_2\end{matrix}>\overset{4}{N}C_6H_4O\overset{1}{C}_2H_5$$ Schmp. 223° (Kap. III)

$$NH_2C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_4NH_2$$ Schmp. 221.[1])

Dazu ist ferner gekommen das Monomethylderivat[2]):

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH(CH_3)\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$$ (Schmp. 100° (Kap. CXIX)

Ditolylpiperazine:

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$$ { ortho: Schmp. 174° (Kap. IV); para: » 188° (Kap. V)

$$\overset{1}{C}H_3C_6H_4\overset{4}{N}<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH(CH_3)\,.\,CH_2\end{matrix}>\overset{4}{N}C_6H_4\overset{1}{C}H_3$$ Schmp. 105° (Kap. CXX)

$$\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}>C_6H_3N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_3<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}$$ { ortho: Schmp. 196°; para: » 193°

Die letzteren sind neuerdings gewonnen worden durch Reduction der früher[3]) beschriebenen Einwirkungsproducte der salpetrigen Säure auf die Basen. Es war damals die Frage als offen bezeichnet worden, wo der bei der Einwirkung der salpetrigen Säure aufgenommene Sauerstoff sich angelagert hätte. Nach den Analysen fand die Reaction ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{22}N_2 + N_2O_3 + O_2 = H_2O + C_{18}H_{20}N_4O_4.$$

Die bei dem Ortho- und Paraproduct erhaltenen Körper ähnelten sich sehr, sie waren namentlich viel intensiver gelb, bezw. orangeroth gefärbt als das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf das Diphenylderivat. Schon dadurch war der Gedanke nahe gelegt worden, dass der fragliche Sauerstoff die Nitrosogruppe in die Nitrogruppe verwandelt hätte, oder richtiger gesagt, dass die salpetrige Säure (sie war beim Orthokörper aus Salpetersäure und Arsentrioxyd, beim Paraderivat aus Natriumnitrit und Eisessig entwickelt worden) nicht nitrosirt sondern nitrirt hatte. Die Reduction zur Amidogruppe, die in den folgenden Zeilen beschrieben ist, bestätigte die Richtigkeit der Annahme.

[1]) Diese Berichte XXII, 1779.

[2]) Wird demnächst von Hrn. Trapesonzjanz beschrieben werden.

[3]) Diese Berichte XXIII, 1983.

Diamido-di-*o*-tolylpiperazin,

$$\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}>C_6H_3N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}$$

Hr. Reinus unterwarf das aus Ditolylpiperazin erhaltene Nitrosoproduct der Reduction. Es ist früher mitgetheilt worden, dass bei der Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure von dem genannten Piperazin zwei Stickstoff- und vier Sauerstoffatome aufgenommen wurden[1]). Die Reduction sollte darüber entscheiden, ob die Sauerstoffatome in der Form von Nitrogruppen eingetreten, oder ob dieselben in der Art der Aci-Piperazine gebunden wären. Da bei der Reduction ein sauerstofffreier Körper entstand, so ist die erstere Annahme als die richtige zu bezeichnen und es muss daher dem l. c. beschriebenen Körper die Formel eines Dinitrodi-*o*-tolylpiperazins zuerkannt werden.

Die Reduction wurde durch concentrirte Salzsäure und Zinn bewerkstelligt. Durch gelindes Erwärmen wurde der Process unterstützt, wobei schliesslich alles in Lösung ging. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt. Hierauf musste rasch abfiltrirt werden, da sonst leicht Dunkelfärbung eintrat. Die Base wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Ausser in verdünnten Säuren ist der Körper in verdünntem Alkohol, Aether und Benzol gut löslich. Die Substanz schmilzt bei 195—196° und stellt undeutlich krystallisirte, durchsichtige Aggregate vor.

Ber. für $C_{18}H_{24}N_4$		Gefunden		
C	73.0	73.3	73.1	— pCt.
H	8.1	8.4	8.3	— »
N	18.9	—	—	19.1 »

Diamido-*p*-ditolylpiperazin,

$$\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}>C_6H_3\,.\,N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}$$

Hr. Hoppen stellte sich aus Paraditolylpiperazin, Eisessig und Natriumnitrit grössere Mengen des früher beschriebenen Nitrosoproductes[2]) dar und reducirte dasselbe in der zuvor beschriebenen Weise. Als Endproduct des Processes konnte die Probe gelten, bei welcher die Salzsäurelösung auf Wasserzusatz keine Orangefärbung mehr zeigte. Die Base wurde durch Natronlauge abgeschieden und aus Benzol umkrystallisirt. Die Substanz schmolz bei 193°. Sie erwies sich als sauerstofffrei.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1983.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1984.

Ber. für $C_{18}H_{24}N_4$		Gefunden				
C	73.0	72.1	72.2	71.9	—	— pCt.
H	8.1	8.1	8.2	8.1	—	— »
N	18.9	—	—	—	19.1	18.8 »

Die Base ist in Ligroïn sowohl in der Kälte als in der Hitze schwer löslich; in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem löslich; in kaltem Benzol schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Aether, Eisessig und Chloroform.

Verdünnte Salzsäure giebt ein bei 288—292° schmelzendes farbloses Salz, aus welchem Natronlauge die ursprüngliche Verbindung wieder regenerirt. Das schwefelsaure Salz stellt seidenglänzende Nadeln dar, die bei 204—210° sich schwärzen und bei 217—218° schmelzen. An der Luft oxydirt sich die Base allmählich, rascher im feuchten Zustand unter Dunkelfärbung.

Dass die Sauerstoffatome der nitrosirten Verbindungen nicht am Piperazinring sitzen, geht auch daraus hervor, dass es nicht gelang, Acipiperazine bis zu den Hydrobasen zu reduciren.

Die fünf Piperazine bilden sich sehr leicht nach den früher mitgetheilten Methoden. Auch die Ringschliessung zu den Monomethylproducten bietet keine besondere Schwierigkeit:

$$C_6H_5NH.CH_2.CH(CH_3)NHC_6H_5 + Br.CH_2.CH_2Br + Na_2CO_3$$
$$= CO_2 + BrNa + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)NH\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.C_6H_5$$

(Cap. CXVIII).

Dagegen begegnet man bei der Darstellung der Dimethylbasen, wie schon früher[1]) hervorgehoben wurde, beträchtlichen Schwierigkeiten. Die Reaction sollte so verlaufen:

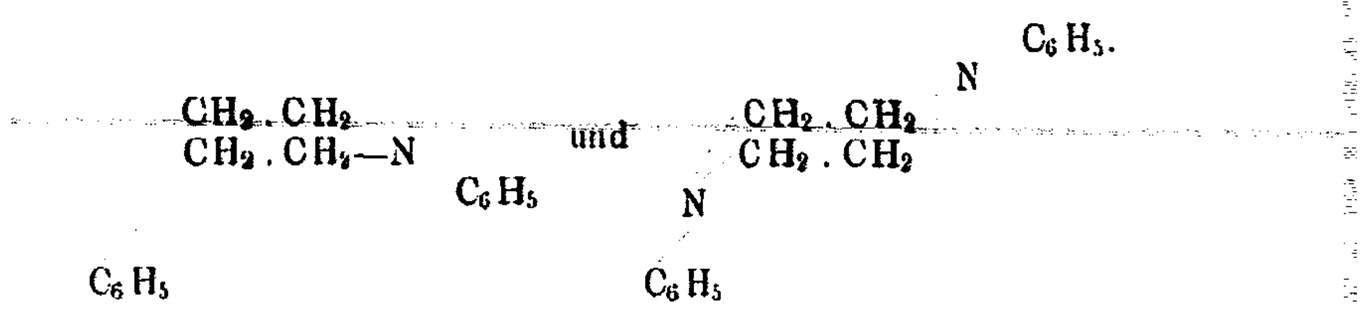
$$C_6H_5NH.CH_2.CH(CH_3)NH.C_6H_5 + Br.CH(CH_3).CH_2.Br$$
$$= 2HBr + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH(CH_3)CH_2\end{matrix}>NC_6H_5.$$

Die sonst mit gutem Erfolg zur Bindung des Bromwasserstoffs verwendeten Mittel, wie Natriumcarbonat und -acetat halfen hier nicht. Erst im Rohr bei Anwendung eines Ueberschusses der Base bei 140—145° fand die gewünschte Umsetzung statt, aber auch da blieb noch ein grosser Theil der secundären Base unzersetzt. Wir haben es hier also wieder einmal mit dem störenden Einfluss einer Methylgruppe zu thun[2]). Die Oxydation der oben aufgeführten fünf Piperazine führte zu keinen greifbaren Resultaten. Sie unterscheiden sich in dieser Beziehung wesentlich von den Acipiperazinen. Die Hydro-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1978.

[2]) Hierüber wird Hr. Trapesonzjanz demnächst berichten.

basen sind ferner sehr beständig gegen Säuren. Dies gab Veranlassung, dieselben darauf hin zu untersuchen, ob sie etwa bei höherer Temperatur durch Umlagerung in isomere Modificationen übergingen. Ich habe schon früher[1]) erwähnt, dass der Bau des Piperazincomplexes eine gewisse Aehnlichkeit besitzt mit den Hexamethylenderivaten. Bei diesen sind ja von A. von Baeyer geometrisch-isomere Modificationen aufgefunden worden. Construirt man sich den Piperazinring mit Hülfe der Modelle, so ergeben sich zwei Lagen, die aber ohne eine Vertauschung der Substituenten in einander übergeführt werden können:



Dabei ist angenommen, dass die Stickstoffvalenzen Winkel von 120° untereinander einschliessen. Bei dem in Bezug auf die Umlagerungsverhältnisse genauer studirten Diphenylpiperazin (Schmelzpunkt 163°) hat sich herausgestellt, dass dasselbe nicht verändert wird, wenn es auf 200° nicht übersteigende Temperaturen mit concentrirter Salzsäure, alkoholischem Ammoniak, Eisessig und Essigsäureanhydrid und mit Chlorwasserstoff gesättigter Eisessiglösung längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird.

Wird es dagegen in Mengen von 10 g mit 50 ccm Eisessig, der bei 0° mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, in einer Druckflasche 10 — 14 Stunden auf 200 — 220° erhitzt, so geht es nach Versuchen des Hrn. Dr. Walden, ohne dass beim Oeffnen der Flaschen Druck wahrzunehmen wäre, in eine klare, braungelbe Flüssigkeit über. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade stark eingedampft, dann mit verdünnter Kalilauge versetzt, erwärmt und sodann der entstandene Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Dieser Niederschlag schmolz viel niedriger als die Ausgangsbase. Er wurde mit absolutem Aether ausgekocht. Aus der Aetherlösung fällte Ligroïn zunächst eine braune, schmierige Masse, dann kamen im Filtrate von derselben gelbliche Krystalle, die bei 90° zusammensinterten und zwischen 110 und 128° schmolzen. Sie wurden erst mit fünfzigprocentigem Alkohol ausgekocht, wobei ein geringer, zwischen 140 — 160° schmelzender Rückstand blieb (unzersetzte Base), sodann die aus dem wässrig-alkoholischen Filtrate sich absetzenden Krystalle wiederholt aus 96pro-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1974.

centigem Alkohol umkrystallisirt. Es resultiren zuletzt farblose, glänzende Blättchen, die der Analyse nach die Formel $C_{16}H_{17}NO$ besitzen:

	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$	Gefunden	
C	75.6	75.1	— pCt.
H	7.1	7.4	— »
N	11.0	—	11.1 »

Bei einem Vergleich ergab sich, dass der Körper, welcher gegen 123° schmolz, identisch ist mit dem früher beschriebenen [1]) Monoacetyläthylendiphenyldiamin:

$$C_6H_5N(COCH_3).CH_2.CH_2.NHC_6H_5.$$

Danach war also keine Umlagerung, wohl aber eine interessante Sprengung des Piperazinringes eingetreten; auf das zuerst gebildete Aethylendiphenyldiamin:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NC_6H_5 + 2\,HCl$$
$$= C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NHC_6H_5 + C_2H_4Cl_2$$

hatte der Eisessig, was im Einklang steht zu früheren Beobachtungen (l. c.), acetylirend gewirkt.

Die II. Klasse, die Monoacipiperazine, bieten ebenfalls manches Interessante. Dargestellt sind folgende:

$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\ CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$, Schmp. 148° [2]) (Kap. CIX),

$C_2H_5O.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}>NC_6H_4OC_2H_5$, Schmp. 162° (Kap. XLVIII),

$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CH(CH_3)\end{matrix}>NC_6H_5$, Schmp. 138° (Kap. CX),

$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CH(C_2H_5)\end{matrix}>NC_6H_5$, Schmp. 94° (Kap. CXI),

$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}>NC_6H_5$, Schmp. 116° (Kap. CXII),

$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$,

Schmp. { *o*: 79° (Kap. CIX),
{ *p*: 168.5° (Kap. LIII und diese Berichte XXII, 1785),

[1]) Diese Berichte XXII, 1784.
[2]) Diese Berichte XXII, 1784.

$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CO.CH(CH_3)\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$, Schmp. $\left\{\begin{matrix}p: 118^0 \text{ u. } 104^0\\ \text{(Kap. CX)},\end{matrix}\right.$

$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CO.CH(C_2H_5)\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$, Schmp. p: 99° (Kap. CXI),

$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$, Schmp. p: 130° (Kap. CXII),

$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2\;\;CH_2\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7$, Schmp. $\left\{\begin{matrix}\alpha: 92^0 \text{ (Kap. CIX)},\\ \beta: 224^0 \text{ (Kap. CIX)}.\end{matrix}\right.$

Die Bildung dieser Monoacipiperazine erfolgt nach der Gleichung:

$$XNH.CH_2.CH_2.NHX + Cl(Br).CXY.COOH(C_2H_5) = \begin{matrix}ClH\\(BrH)\end{matrix} + \begin{matrix}H_2O\\(C_2H_6O)\end{matrix} + XN<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CXY\,.\,CO\end{matrix}>NX.$$

Zum Binden des Halogenwasserstoffs wird Natriumacetat oder Natriumcarbonat verwendet. Nach dieser Reaction konnten, wie früher[1]) schon mitgetheilt wurde, beim Orthotoluidin und α-Naphtylamin keine Monoacipiperazine erhalten werden.

Ausser der Chloressigsäure liess ich auch die α-Brompropion-, butter-, isobuttersäure bezw. deren Ester unter den verschiedensten Bedingungen auf Aethylen-o-ditolyldiamin und Aethylen-α-dinaphtyldiamin einwirken, ohne aber auch nur in einem einzigen Falle ein Monoacipiperazin aus den meist schmierigen Reactionsmassen isoliren zu können. Eine zweite Methode zur Darstellung der Monoacipiperazine hat Dr. Walden aufgefunden (Kap. CIX). Sie besteht darin, dass die α-β-Diacipiperazine reducirt werden:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CO\;\;.\;\;CO\end{matrix}>NC_6H_5 + 2H_2 = H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_5.$$

Die Reduction geht, wie specielle Versuche gelehrt haben, in saurer Lösung beim Verwenden von Zinn oder Zink nicht weiter.

Die Oxydation führt bei diesen Körpern wieder zurück zu den α-β-Diacipiperazinen. Letztere werden aber unter Umständen weiter oxydirt.

Alkalien spalten die Monoacipiperazine in einbasische Säuren, die sich leicht in die Piperazine zurückverwandeln:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\HHOCO\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_5 = H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_5.$$

[1]) Diese Berichte XXIII, 2031.

Die III. Klasse enthält erstens die α-β-Diacipiperazine:

$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\ CH_2\\ CO\ .\ CO\end{matrix}>NC_6H_5$			(Kap. XLIV, XLV u. d. Ber. XXII, 1805.)
$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\ CH_2\\ CO\ .\ CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$	ortho	184°	(Kap. LII und diese Berichte XXII, 1805.)
	para	263°	(Kap. LIV und LV.)
$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2\ CH_2\\ CO\ .\ CO\end{matrix}>NC_{10}H_7$	α:	283°	(Kap. CXIII.)
	β: über	360°	(Kap. CXIII.)

Zwei Wege führen zu diesen Körpern: einmal die Einwirkung von Oxalsäure auf die secundären Basen:

$$\begin{matrix}X.NH.CH_2.CH_2.NH.X\\ HO.CO.CO.OH\end{matrix} = 2H_2O + X.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CO\ .\ CO\end{matrix}>N.X$$

und dann die Oxydation der Monoacipiperazine:

$$X.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CO\ .\ CH_2\end{matrix}>N.X + O_2 = H_2O + X.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CO\ .\ CO\end{matrix}>N.X.$$

Nach ersterer Methode sind die noch fehlenden Derivate der α- und β-Naphtyls nunmehr erhalten worden:

CXIII. Di-α-naphtyl-α-β-diacipiperazin.

Hr. Zabko-Potopowicz erhitzte ein fein gepulvertes Gemisch von Aethylendinaphtyldiamin (Schmp. 127°) mit wasserfreier Oxalsäure (4 Mol. auf 1 Mol. Base) 3 Stunden auf 180°. Bei 150° begann die Reaction, was an dem Auftreten von Wasser im Kühlrohr zu bemerken war. Aus der Reactionsmasse wurde ein zwischen 195 und 197° schmelzender Körper durch Auskochen mit Wasser entfernt, dann der Rückstand aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Das so erhaltene Piperazin schmolz zwischen 281 und 283°. Die Krystalle, farblose, kleine Tafeln, welche mit 40 pCt. Ausbeute erhalten worden waren, waren ausser in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Anilin und Nitrobenzol in allen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2$		Gefunden				
C	78.6	78.9	78.5	78.4	—	— pCt.
H	4.9	4.9	5.3	5.3	—	— »
N	7.7	—	—	—	7.6	7.6 »

Als dieses Piperazin mit der einer Molekel Kali entsprechenden Menge in alkoholischer Suspension 2—3 Stunden gekocht wurde, ging es in Lösung. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde die zurückgebliebene Salzmasse in Wasser gelöst und durch Salzsäure (bis zur Tropäolinröthung zugesetzt) eine höchst unbeständige Säure gefällt,

die im frischen Zustande in Soda leicht löslich war, sich bei 127° unter Wasserabgabe zersetzte, bei 150° wieder erstarrte, indem sie sich in das Piperazin zurückverwandelte. Auch bei gewöhnlicher Temperatur vollzog sich allmählich dieser Uebergang, so dass von der Reindarstellung der Säure abgesehen werden musste. Ueberschüssiges Kali spaltete das Piperazin in Oxalsäure und die Ausgangsbase.

Di-β-naphtyl-α-β-diacipiperazin,

$$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CO\;\;.\;\;CO\end{matrix}>NC_{10}H_7$$

Hr. Kochanowski mischte 30 g Aethylendi-β-naphtyldiamin mit 30 g wasserfreier Oxalsäure möglichst innig und erwärmte dann das fein gepulverte Gemisch im Oelbad. Bei 157° fing die Masse an zu schmelzen. Nachdem längere Zeit auf 165° erhitzt worden war und die Wasserdampfentwicklung aufgehört hatte, war die Masse nahezu vollständig erstarrt. Dieselbe wurde gepulvert und mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine kleine Menge eines zwischen 200 und 202° schmelzenden gelben Pulvers aus, welches nicht weiter untersucht werden konnte. Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand schmolz zwischen 247 und 250°. Nach dem Auskochen mit Eisessig stieg der Schmelzpunkt über 300°. Dieses Product wurde sodann mit Chloroform in der Hitze so lange extrahirt, als die Chloroformlösung durch Aether noch getrübt wurde (Reaction auf Diäthylendinaphtyldiamin) und schliesslich aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Nach dem Waschen mit Alkohol war die Substanz analysenrein. Der Schmelzpunkt lag oberhalb 360°. Die Ausbeute betrug 17 pCt. von der theoretisch berechneten Menge.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2$		Gefunden					
C	78.7	78.1	78.7	78.5	—	—	pCt.
H	4.9	5.2	5.3	5.4	—	—	»
N	7.7	—	—	—	7.8	7.8	»

Das Piperazin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Ligroïn, Aceton, Eisessig und Salzsäure. In heissem Anilin, Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid ist es löslich. Aus letzterem Mittel werden farblose Nadeln erhalten. Alkoholisches Kali spaltet je nach der Menge ebenso wie bei der α-Naphtylverbindung. Hier gelang es indess ebenfalls nicht, die der Formel

$$X.N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CO.CO.OH\end{matrix}NH.X$$ (Kap. LII und LVI)

entsprechende Zwischensäure zu erhalten.

Die früher beschriebenen α-β-Diacipiperazine gehen durch Reduction in die Mono-, durch Oxydation in die Tetracipiperazine über. —

Interessante Fälle geometrischer Isomerie und Umlagerungserscheinungen zeigen die $\alpha\cdot\gamma$-Diacipiperazine. Die Reihe ist nunmehr folgendermaassen vervollständigt:

Essigsäure:

1) $C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NC_6H_5$ Schmp. 263° (Kap. VIII)

$C_2H_5O\,.\,C_6H_4NC_4H_4O_2NC_6H_4OC_2H_5$ Schmp. 265° [1])

2) $CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CO\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NC_6H_5$ { ortho: Schmp. 166° (Kap. XVI); para: » 221° (Kap. XIX)

3) $CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CO\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$ { ortho: Schmp. 160° (Kap. XII); para: » 255° (Kap. LXXIX)

4) $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CO\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NC_{10}H_7$ { α: Schmp. 275° (Kap. LXXXIII); β: » ob. 360° (Kap. XXVI und LXXXVI)

Propionsäure:

5) $C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,.\,CH(CH_3)\\CH\,.\,CO(CH_3)\end{matrix}>NC_6H_5$ { para: Schmp. 183.5°; anti: » 173° }

(Kap. XXXIII, XXXVI, Kap. LXXXVII, CVI)

6) $\overset{1.}{C}H_3C_6\overset{2.}{H}_4N<\begin{matrix}CO\,.\,CH(CH_3)\\CH\,.\,CO(CH_3)\end{matrix}>N\overset{1.}{C}_6H_4\overset{2.}{C}H_3$ { para: Schmp. 184°; anti: » 162°

(Kap. CVI)

7) $\overset{1.}{C}H_3C_6\overset{4.}{H}_4N<\begin{matrix}CO\,.\,CH(CH_3)\\CH\,.\,CO(CH_3)\end{matrix}>N\overset{1.}{C}_6H_4\overset{4.}{C}H_3$ { para: Schmp. 248°; anti: » 195°

(Kap. LXXXIX, CVI)

8) $\alpha C_{10}H_7N<\begin{matrix}CO\,.\,CH(CH_3)\\CH\,.\,(CH_3)CO\end{matrix}>NC_{10}H_7$ { para: Schmp. 224° (Kap. CVI); anti: » fehlt.

9) $\beta\ C_{10}H_7N<\begin{matrix}CO\,.\,CH(CH_3)\\CH\,.\,(CH_3)CO\end{matrix}>NC_{10}H_7$ { para: Schmp. 270° (Kap. LXXXXI, CVI); anti: Schmp. fehlt.

Buttersäure:

10) $C_6H_5N<\begin{matrix}CO.CH(C_2H_5)\\CH.(C_2H_5)CO\end{matrix}>NC_6H_5$ { para: Schmp. 268° (Kap. XXXV, LXXXXII, CVII); anti: Schmp. 146° (Kap. XL, LXXXXII)

[1]) Diese Berichte XXII, 1791.

11) $CH_3^{1.}C_6H_4^{2.}N$	»	»	{ para : Schmp. 218° (Kap. CVII) anti : » 180° (Kap. CVII)
12) $CH_3^{1.}C_6H_4^{4.}N$	»	»	{ para : » 256° (Kap. LXXXXIV) anti : » 210° (Kap. CVII) }
13) $\alpha\,C_{10}H_7N$	»	»	{ para : » 289° (Kap. CVII) anti : » fehlt.
14) $\beta\,C_{10}H_7N$	»	»	{ para : » 306° (Kap. CVII) anti : » 247° (Kap. CVII)

Die α-γ-Diacipiperazine entstehen nach folgenden Methoden:

a) Erhitzen der α-Anilido- etc. -Fettsäuren für sich oder mit Essigsäureanhydrid, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.CH_2CO.OH \\ HO.CO.CH_2.NHC_6H_5 \end{matrix} = 2H_2O + C_6H_5N{<}\begin{matrix} CH_2.CO \\ CO.CH_2 \end{matrix}{>}NC_6H_5$$

Die Reaction ist nicht bei allen Säuren durchführbar, insbesondere machen auch hier wieder einige Orthotolyl- und α-Naphtylverbindungen eine Ausnahme insofern, als die Tendenz, Kohlensäure abzuspalten so vorherrscht, dass die Piperazine nicht entstehen.

2) Einwirkung von halogensubstituirten Fettsäureestern auf die Natriumverbindungen der Glycinanilide, z. B.:

$$C_6H_5NH.CH_2.CO.NNa.C_6H_5 + C_2H_5O.CO.CH_2Cl$$
$$= NaCl + C_2H_5OH \quad C_6H_5N{<}\begin{matrix} CH_2.CO \\ CO.CH_2 \end{matrix}{>}NC_6H_5.$$

3. Widman und Abenius fanden folgende Reaction:

$$X.NH.CO.CH_2Br + Br.CH_2.CO.NH.X + 2KOH$$
$$= 2KBr + 2H_2O + X.N{<}\begin{matrix} CO.CH_2 \\ CH_2.CO \end{matrix}{>}N.X.$$

Diese Reaction wurde von Hrn. Tigerstedt auf die Brompropion- und Bromnormalbuttersäurederivate mit gutem Erfolg angewendet, konnte aber bei den Derivaten der α-Bromisobuttersäure nicht durchgeführt werden. Der Verlauf ist da ein anderer (siehe Kap. CVIII) und zeigt wieder aufs Deutlichste den Einfluss der Methylgruppen, der auch hier im Sinne der »dynamischen Hypothese« so gedeutet werden kann, dass die durch die Häufung der Methylgruppen vermehrten Collisionen die Schliessung des Ringes verhindern.

4. Der Vollständigkeit wegen sei noch die folgende Reaction erwähnt[1]):

$$X.N{<}\begin{matrix} CO.CH_2Cl \\ CH_2COOH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}N.X = \begin{matrix} ClH + \\ H_2O + \end{matrix} X.N{<}\begin{matrix} CO.CH_2 \\ CH_2CO \end{matrix}{>}N.X.$$

[1]) Widman und Abenius, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 305.

Was nun die Eigenschaften der α-γ-Diacipiperazine anlangt, so sind dieselben der Reduction nicht zugänglich, wenigstens nicht unter Anwendung von Zinkstaub und Eisessig mit Salzsäure.

Die Oxydation verläuft etwas complicirter als bei den α-β-Diacipiperazinen. Sie führt zu den Tetracipiperazinen und durch weitere Sprengung derselben zu Derivaten der Parabansäure (s. u.).

Die Spaltung durch Alkalien erfolgt meist nur so weit, dass die Zwischensäure entsteht:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}>N\,C_6H_5 + KOH = C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,COOH\\CO\,.\,CH_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

Diese Zwischensäuren sind recht unbeständig und gehen leicht wieder unter Wasserabgabe in die Piperazine über, wobei sich in mehreren Fällen die zweite geometrisch-isomere Modification bildet. Eine Spaltung durch Ammoniak haben wir nicht beobachtet.

Eine durchgreifende Spaltung bis zu den Glycinen:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}>N\,C_6H_5 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5NH\,.\,CH_2\,.\,COOH$$

konnte durch Anwendung von schmelzendem Kali oder von Natrium und Amylalkohol erreicht werden.

Im Anschluss an diese α-γ-Diacipiperazine muss ich noch einer neuen Reaction gedenken. Ich hatte früher die Absicht ausgesprochen, die Synthese dieser Piperazine dadurch zu bewerkstelligen, dass ich die Anilide etc. der Oxysäuren mit Phosphorpentachlorid behandeln wollte. Diese Versuche sind nunmehr bei zahlreichen Monooxysäurederivaten durchgeführt worden. Sie ergaben einen interessanten Verlauf, wie demnächst mitgetheilt werden soll. Glykolsäure und ihre Homologen führten nicht zu Piperazinen. Wohl aber entstanden aus dem Weinsäure- und Aepfelsäureanilid Verbindungen, die den Piperazinen nahe zu stehen scheinen. Aus ersterem eine gelbe bei 234° schmelzende Verbindung, die ich vorläufig durch die Formel:

$$\begin{matrix}CO\,.\,CH\,.\,N\,.\,C_6H_5\\C_6H_5\,.\,N\,.\,CH\,.\,CO\end{matrix}$$

wiedergebe und die vermuthlich identisch ist mit einer analog zusammengesetzten Substanz, die sowohl aus Anilin und Bibrombernsteinsäure[1]) als aus Anilin und Brommaleïn- bezw. Fumarsäure[2]) zu entstehen scheint.

Die in Angriff genommene Vergleichung der genannten Verbindungen, sowie die neuerdings wieder aufgenommenen Studien des

[1]) F. Tiemann und A. Reissert, diese Berichte XIX, 622, 1644.
[2]) A. Michael, diese Berichte XIX, 1377.

Hrn. Reissert werden wohl die Constitution der Körper in Bälde aufklären.

Ich bitte, mir die oben skizzirte Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf die Anilide etc. der Oxysäuren noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Die α-δ-Diacipiperazine sind bis jetzt durch die folgenden Verbindungen vertreten:

$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NH$ Schmp. 158° (diese Ber. XXII, 1809).

$\overset{1}{C}H_3\,C_6H_4\overset{2}{N}<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NH$ Schmp. 146° (Kap. LXXVII).

$C_6H_5\,N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NC_6H_5$ Schmp. 152 (Kap. XI).

$p\,.\,C_2H_5\,.\,O\,.\,C_6H_4\,N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NC_6H_4OC_2H_5$ Schmp. 178° (Kap. X).

$\overset{1}{C}H_3\,C_6H_4\overset{4}{N}<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{C}H_3$ Schmp. 185° (Kap. LXXX).

Die Bildung derselben ist auf folgende Reactionen beschränkt:

1. $C_6H_5NH_2 + 2ClCH_2CONH_2 = C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NH + HCl + NH_4Cl.$

2. $CH_3C_6H_4N(CH_2\,.\,COOH)_2 + NH_3 = 2H_2O + CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NH.$

3a. $C_6H_5N(CH_2COOH) + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,COOH\\CH_2\,CONHC_6H_5\end{matrix} + H_2O.$

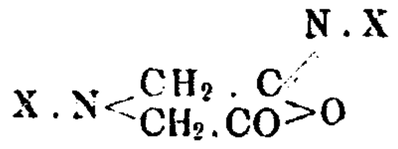
3b. $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,COOH\\CH_2CONHC_6H_5\end{matrix} = H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CH_2\,CO\end{matrix}>NC_6H_5.$

4. $C_6H_5\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5\,2Cl\,.\,CH_2COOC_2H_5 = HCl + C_2H_6O + C_6H_3N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CH_2\,CO\end{matrix}>NC_6H_5.$

Im letzteren Falle muss zur Bindung der Salzsäure Natriumacetat angewendet werden, da Natriumäthylat, wo oben gezeigt wurde, zum α-γ-Diacipiperazin führt.

Reductionsversuche blieben erfolglos. Oxydationsversuche sind nicht in grösserem Maassstabe durchgeführt worden, da die Ausbeuten an diesen Piperazinen viel zu wünschen übrig lassen. Sehr bemerkenswerth ist die leichte Spaltbarkeit durch Ammoniak, welche zu dem Amid der Zwischensäure (siehe 3a) führt. Der Mög-

lichkeit, diese Verbindungen als Imidolactone der Formel



zu betrachten, ist schon früher[1]) gedacht worden.

Die weitere Spaltung dieser Piperazine muss zu den folgenden zweibasischen Säuren führen, die wir bis jetzt auf synthetischem Weg gewonnen haben:

$C_6H_5N(CH_2COOH)_2$ Schmp. 155°. K = 0.237 (diese Berichte XXII, 1799; Kap. XI, LXXII),

$CH_3C_6H_4N$ » » { ortho: 162°. K = 0.209 (Kap. XIII, LXXVII), para: 100°[2]) K = 0.15 (Kap. LXXIX),

$C_{10}H_7N$ » » { α: 133.5°. K = 0.051 (Kap. XXIV), β: 182°. K = 0.246 (Kap. XXIX).

Von diesen Säuren sind auch Anhydride und Imide bekannt (Kap. LXXII. LXXVII).

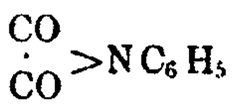
Die Triacipiperazine konnten bisher nicht erhalten werden (Kap. LXVI und LXVII).

Von den Tetraciderivaten sind folgende zwei näher studirt worden:

$C_6H_5N<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}>NC_6H_5$ Schmp. oberhalb 300° (Kap. XLV und IX).

$CH_3^1C_6H_4^4N<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}>N^1C_6H_4^4CH_3$ Schmp. oberhalb 300° (Kap. LV).

Sie wurden durch Oxydation der α-β und der α-γ-Diacipiperazine gewonnen.[3]) Auffallend ist ihre relative Beständigkeit. In ihnen liegen das oft gesuchte Anil resp. Tolil der Oxalsäure vor. Alle Versuche, diese letzten Verbindungen mit der einfachen Moleculargrösse entsprechend der Formel:



darzustellen, sind bis jetzt bekanntlich fehlgeschlagen. Angesichts der Existenz der Tetracipiperazine kann man nun nicht mehr davon reden, dass die beiden CO-Gruppen zu »negativ« wären, um an einem Stickstoffatom zu haften, sondern die Erklärung für die Unbeständigkeit der einfachen Verbindung gegenüber der relativen Beständigkeit des bimeren Productes ist offenbar aus den »Spannungsverhältnissen« abzuleiten. Die Methode, die zu den Tetracipiperazinen geführt hat, soll nun auch angewendet werden, um zu dem so lange gesuchten

[1]) Diese Berichte XXII. 1810.

[2]) Wasserabgabe.

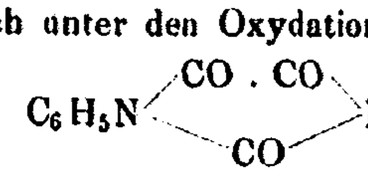
[3]) Vergl. Abenius, J. für pr. Ch. [2] 40 428, 41 80.

Anhydrid der Oxalsäure zu gelangen. In diesem hätten wir das fehlende Kohlenstoffsesquioxyd C_2O_3 in der bimeren Form:

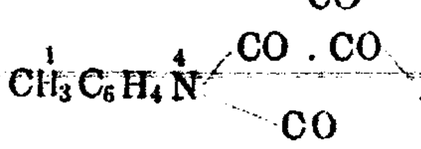
$$O<\begin{matrix}CO\,.\,CO\\CO\,.\,CO\end{matrix}>O.$$

Ich möchte bitten, mir das schon begonnene Studium dieser Reaction für einige Zeit zu überlassen.

Die eben besprochenen Tetracipiperazine gehen bei weiterer Oxydation in fünfgliedrige Ringe (Parabansäuren) über. Diese finden sich auch unter den Oxydationsproducten der α-γ-Diacipiperazine:



C_6H_5N (CO . CO / CO) NC_6H_5 Schmp. 204° (Cap. IX),



$^1CH_3C_6H_4{}^4N$ (CO . CO / CO) $NC_6H_4CH_3$ Schmp. 203° (Abenius)[1]).

Es geht daraus hervor, dass der fünfgliedrige Ring beständiger ist als der sechsgliedrige, was an das Verhalten der Rhodizonsäure[2]) erinnert

Auch bei anderen Reactionen habe ich die Beobachtung gemacht, dass die Ringschliessung durch CO leichter eintritt als durch CO . CO. Ich hebe hier die Harnstoff- und Hydantoïnderivate hervor, die sich auch von solchen Stickstoffverbindungen erhalten lassen, wo die Oxalylderivate nicht darstellbar waren:

	Schmp.	Kap.		Schmp.	Kap.
$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CO\,.\,CO\end{matrix}>NC_6H_5$	258°	XLV	C_6H_5N (CH$_2$. CH$_2$ / CO) NC_6H_5	209°	—[3])
o C_7H_7 » » C_7H_7	184°	LII	o C_7H_7 » » C_7H_7	fehlt	—
p C_7H_7 » » C_7H_7	263°	LVI	p C_7H_7 » » C_7H_7	228°	—[3])
$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH(CH_3)\\CO\,.\,CO\end{matrix}>NC_6H_5$	fehlt	—	C_6H_5N (CH$_2$. CH(CH$_3$) / CO) NC_6H_5	122°	CXIX
o C_7H_7 » » C_7H_7	fehlt	—	o C_7H_7 » » C_7H_7	93°	CXX
p C_7H_7 » » C_7H_7	fehlt	—	p C_7H_7 » » C_7H_7	129.5°	CXX
$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CO\,.\,CO\end{matrix}>NC_6H_5$	fehlt	LXVI	C_6H_5N (CH$_2$. CO / CO) NC_6H_5	139°	LXXIII
o C_7H_7 » » C_7H_7	fehlt	LXVII	o C_7H_7 » » C_7H_7	275°	LXXIV
p C_7H_7 » » C_7H_7	fehlt		p C_7H_7 » » C_7H_7	175°	LXXXI

[1]) Vergl. Abenius, J. für pr. Ch. [2] 40, 428; 41, 83.
[2]) Nietzki und Benckiser, diese Berichte XIX, 293.
[3]) Michler u. Keller, diese Berichte XIV, 2183, 2184.

Aus den geschilderten Verhältnissen können Beziehungen aufgestellt werden über die relative Entfernung der Bindestellen der beiden Stickstoffatome von einander, und man darf hoffen, durch weitere Häufung des Beobachtungsmateriales mit der Zeit dazu zu kommen, die Grenzen der zulässigen Spannungen in diesen ringförmigen Complexen zu erkennen. Ausserdem aber haben die von mir studirten Reactionen auch ein nicht unbeträchtliches Material zur Beantwortung der von van't Hoff angeregten Frage: in wie weit »zwei Molekeln einander als Mauss angelegt werden können«, geliefert, dessen theoretische Verwerthung ich mir für eine andere Stelle vorbehalte.

440. L. Spiegel: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin. II.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) hatte ich die von mir bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cantharidin erhaltenen Resultate erwähnt und nähere Prüfung derselben in Aussicht gestellt. Es ergab sich, dass etwas unverändertes Cantharidin beiden bei dieser Reaction entstandenen Körpern sehr hartnäckig anhaftet und sich selbst dann noch nachweisen lässt, wenn der Schmelzpunkt bei mehreren hinter einander vorgenommenen Krystallisationen völlig constant erschien. Das Cantharidphenylhydrazon Anderlini's (Schmp. 238°) wurde schliesslich durch 10malige fractionirte Krystallisation aus absolutem Alkohol im Zustande völliger Reinheit erhalten. Es wurde alsdann im Dampfe siedenden Xylols getrocknet und der Analyse unterworfen, welche nun die Anderlini'sche Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ bestätigte.

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_3$
C	67.51	—	—	67.13 pCt.
H	6.55	—	—	6.29 »
N	—	9.8	10.1	9.79 »

Es handelte sich nun hauptsächlich darum, den zweiten bei 194° schmelzenden Körper, für den die Formel $C_{16}H_{20}N_2O_4$ festgestellt war, eingehender zu untersuchen. Die Reindarstellung grösserer Mengen begegnete ziemlichen Schwierigkeiten. Mehrmalige Krystallisation aus Aceton, in welchem er bedeutend löslicher ist als das Can-

[1]) Diese Berichte XXV, 1468.

tharidphenylhydrazon, genügte zur Trennung von diesem, während anhaftendes Cantharidin erst durch 15malige fractionirte Krystallisation aus absolutem Alkohol völlig entfernt werden konnte. Die frühere Formel wurde vollständig bestätigt gefunden, wenn beim Trocknen die Temperatur von 105° nicht überschritten wurde, während nach dem Trocknen bei höherer Temperatur sich stets höhere Zahlen für den Kohlenstoff ergaben. So fand sich nach dreistündigem Trocknen im Xyloldampf

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O_4$
C	63.83	63.15 pCt.

Nach fünfstündigem Trocknen in demselben C = 65.62 pCt., doch wurde die für $C_{16}H_{18}N_2O_3$ berechnete Zahl von 67.13 pCt. niemals erreicht.

Ich werde den Körper weiterhin als Cantharidphenylhydrazonhydrat bezeichnen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cantharidphenylhydrazonhydrat.

Die Verbindung wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin erhitzt, wobei sie in Lösung ging und diese vermittelst einer ganz kleinen Flamme 10 Minuten lang eben unterhalb des Siedepunktes erhalten. Beim Erkalten trat keine Krystallisation ein, ebenso wenig auf Zusatz von Alkohol, aber schon nach kurzem Stehen der alkoholischen Lösung schieden sich wohl ausgebildete Krystalle ab, welche vollkommen das Aussehen des Cantharidhydrazons zeigten und wie dieses scharf bei 238° (corr.) schmolzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_3$
C	67.17	—	67.13 pCt.
H	6.76	—	6.29 »
N	—	8.74 [1])	9.79 »

Es war also thatsächlich das Cantharidphenylhydrazon entstanden.

[1]) Das Rohr platzte nach schon beendeter Verbrennung beim Durchleiten der Kohlensäure, bevor sämmtlicher Stickstoff übergetrieben war, jedoch als nur noch geringe Theile der aufsteigenden Gasblasen unabsorbirt blieben. Dass kein zweites Molekül Phenylhydrazin in die Verbindung eingetreten, scheint durch die obigen Zahlen hinreichend bewiesen und wurde deshalb eine Wiederhohlung der N-Bestimmung, zu welcher das Material von neuem hätte hergestellt werden müssen, unterlassen, umsomehr als beim Erhitzen mit Anilin dasselbe Resultat erzielt wurde.

Einwirkung von Anilin auf Cantharidphenylhydrazonhydrat.

Die Verbindung wurde mit Anilin übergossen, im Sandbade bis zur völligen Lösung und dann noch 10 Minuten mittels einer kleinen Flamme eben unterhalb des Siedepunktes erwärmt. Dann wurde mit dem sechsfachen Volumen Alkohol verdünnt. Bis zum nächsten Tage hatte sich eine kleine Menge weisser Kryställchen abgeschieden. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Der Schmp. 188/189° (uncorr.) liess sie als unverändertes Cantharidphenylhydrazonhydrat erscheinen.

Da das alkoholische Filtrat bei weiterem Stehen, auch nach Eingen, keine Ausscheidung mehr gab, wurde dasselbe mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt. Alsbald schied sich ein ziemlich starker krystallinischer Niederschlag ab, der nach Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen grau erschien, nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol sich in rein weissen Kryställchen präsentirte, welche sowohl das Aussehen als auch in aller Schärfe den Schmelzpunkt des Cantharidphenylhydrazons (238° corr.) zeigten.

Die Reaction war also hier ebenso wie beim Erhitzen mit Phenylhydrazin vor sich gegangen.

Es wurde durch einen Controlversuch constatirt, dass Cantharidphenylhydrazon aus alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Anilin sehr schwer krystallisirt.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Cantharidphenylhydrazonhydrat.

Die Verbindung wurde durch Kochen in absolutem Alkohol gelöst, dann eine Lösung von reinem Kalihydrat in absolutem Alkohol zugefügt. Am nächsten Tage wurde von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, die letzteren wurden wiederholt mit Alkohol, dann mit Wasser nachgewaschen. Die Krystalle waren gut ausgebildet, hatten durchaus das Aussehen und scharf den Schmelzpunkt des Cantharidphenylhydrazons.

Das Waschwasser wurde mit dem Abgegossenen vereint, wobei keine Trübung eintrat; die vereinigten Flüssigkeiten wurden im Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei auch nach völligem Verdunsten des Alkohols die Flüssigkeit klar blieb. Der Trockenrückstand gab beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure eine krystallinische Abscheidung, die, mit Wasser gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt (189° uncorr.) des Cantharidphenylhydrazonhydrats ergab.

Einwirkung der Wärme auf Cantharidphenylhydrazonhydrat.

Nachdem durch die vorgehend geschilderten Versuche dargethan war, dass das Cantharidphenylhydrazonhydrat durch den Einfluss alkalischer Lösungsmittel in das Hydrazon übergeht, schien es von grösster Bedeutung, zu untersuchen, ob durch höhere Temperatur die gleiche Umwandlung bewirkt werde. Es war bereits früher (l. c.) angegeben worden, dass beim Erhitzen über 110° Gewichtsverlust unter gleichzeitigem Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes bis gegen 67 pCt. eintritt, dass aber wegen eintretender Zersetzung eine völlige Gewichtsconstanz nicht zu erreichen war. Aus gleichem Grunde war auch der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz sehr unscharf, 189—200°, gefunden worden.

Ich erhitzte nunmehr eine grössere Menge der fein gepulverten Substanz unter sorgfältiger Ueberwachung der Temperatur bei 120° 120 Stunden, nach welcher Zeit annähernde Gewichtsconstanz eingetreten war. Dann wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und schon das Aussehen der sich aus der erkaltenden Lösung abscheidenden Krystalle liess keinen Zweifel, dass bei weitem die grösste Menge in das Hydrazon übergegangen war. Der Schmelzpunkt der durch Auswaschen mit absolutem Alkohol gereinigten Krystalle lag in der That scharf bei 238° (corr.).

Constitution des Cantharidphenylhydrazonhydrats.

Durch die geschilderten Versuche ist es wohl zweifellos erwiesen, dass der Körper vom Schmp. 194° nicht Cantharidinsäurephenylhydrazid, sondern ein Hydrat des Cantharidphenylhydrazons ist. Meine frühere Vermuthung, dass es die zu diesem Lacton gehörige Säure vorstelle, entsprang aus der verhältnissmässig leichten Bildung des Kalisalzes bei der Behandlung mit alkoholischem Kali. Da indessen wässerige Alkalien erst bei längerem Kochen das Hydrat auflösen, da ferner, wie geschildert, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali gleichzeitig das Hydrazon entsteht, so neige ich mich jetzt der Ansicht zu, dass die Anlagerung des Phenylhydrazins an die CO-Gruppe des Cantharidins unter geeigneten Umständen ohne Wasserabspaltung vor sich geht. Das gleiche Verhalten hat neuerdings J. U. Nef[1]) bei einer Reihe von Ketonen festgestellt und dieser hat sogar die Behauptung für gerechtfertigt gehalten, dass die zweiseitig gebundene CO-Gruppe in allen Fällen Phenylhydrazin zunächst einfach anlagere, indem das Sauerstoffatom unter Lösung einer der dasselbe an das Kohlenstoffatom fesselnden Bindungen in Hydroxyl

[1]) Ann. Chem. Pharm. 270, 267 ff.

übergeht, während der Rest $C_6H_5HN.NH$ die frei werdende Affinität des Kohlenstoffatoms sättigt. Diese Behauptung findet also durch das Verhalten des Cantharidins eine neue Bestätigung und die Constitution des Cantharidphenylhydrazonhydrats wäre auszudrücken durch die Formel $C_9H_{12}O_3 : C<^{OH}_{(NH).NHC_6H_5}$.

Cantharidinsäurephenylhydrazid.

Uebergiesst man Cantharidin mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin und lässt das Gemisch bei Stubentemperatur stehen, so erscheint nach einigen Stunden das Ganze in eine Krystallmasse verwandelt, die sich äusserlich deutlich von dem bei Erwärmen eines solchen Gemisches entstehenden Cantharidphenylhydrazon unterscheidet. Dagegen ging es in das letztere bei allen bisherigen Versuchen, es umzukrystallisiren, mit Leichtigkeit über. Es wurde deshalb nur durch mehrmaliges Pressen zwischen Filtrirpapier möglichst von freiem Phenylhydrazin befreit. Die so gereinigte Substanz sintert bei 70°, schmilzt gegen 100°, wird dann wieder fest, um gegen 236° (corr.) von neuem zu schmelzen. Sie geht also beim Erwärmen in das Hydrazon über. Sie ist sehr unbeständig, bräunt sich bereits nach wenigen Stunden infolge Freiwerdens von Phenylhydrazin und zerfällt allmählich in dieses und Cantharidin. Die gleiche Zersetzung wird durch verdünnte Salzsäure sowie durch Alkali bewirkt. Es ist also zum mindesten höchst wahrscheinlich, dass in dieser unbeständigen, daher bisher nicht im Zustande völliger Reinheit erhältlichen Substanz das vermisste Cantharidinsäurephenylhydrazid,

$$C_8H_{12}O<^{COOH}_{CO(HN.NHC_6H_5)},$$

vorliegt. Eine Stickstoffbestimmung ergab allerdings 10.49 pCt. N gegen die für obige Formel berechneten 9.2 pCt., doch ist dieses Mehr durch das noch anhaftende Phenylhydrazin leicht zu erklären.

Die Versuche mit den beschriebenen Verbindungen werden fortgesetzt.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

411. C. Paal und A. Bodewig: Zur Kenntniss des *o*-Nitrobenzylalkohols.

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

(Eingegangen am 1. Oktober: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der *o*-Nitrobenzylalkohol gehörte bis vor wenigen Jahren zu den nur schwierig in grösseren Mengen darstellbaren Körpern. Nach Jaffé[1]) entsteht derselbe durch Kochen von *o*-Uronitrotoluolsäure mit verdünnter Schwefelsäure; Friedländer und Henriques[2]) erhielten ihn durch Behandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds mit Natronlauge. Sowohl die nur auf physiologischem Wege darstellbare Uronitrotoluolsäure, wie auch der *o*-Nitrobenzaldehyd sind schwierig in grösseren Mengen beschaffbar; dazu kommt noch, dass man aus dem Aldehyd im günstigsten Falle nur die Hälfte seines Gewichtes an *o*-Nitrobenzylalkohol erhält.

Ein weit bequemeres und ausgiebigeres Verfahren zur Darstellung des *o*-Nitrobenzylalkohols fand vor ungefähr drei Jahren Eugen Fischer[3]). Es beruht auf der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die Alkalisalze organischer Säuren. Hierbei bilden sich unter Abspaltung von Chloralkali die Ester des *o*-Nitrobenzylalkohols, aus denen durch Verseifung der letztere gewonnen werden kann.

Als wir *o*-Nitrobenzylchlorid mit überschüssigem essigsaurem oder benzoësaurem Natron in alkoholischer Lösung kochten, zeigte sich, dass die Reaction auch bei sehr langem Erhitzen nicht vollständig zu Ende geführt werden kann. Stets blieb eine mehr oder minder grosse Quantität des Chlorids unangegriffen, wodurch die weitere Verarbeitung des Reactionsproducts, der unangenehmen physiologischen Wirkungen des *o*-Nitrobenzylchlorids wegen, zu einer sehr lästigen wurde.

Die Umsetzung zwischen Chlorid und Salz verläuft erst dann quantitativ, wenn man das Gemisch in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden auf 110—120° erhitzt.

Dieses Verfahren ist aber, wenn es sich um die Darstellung grösserer Mengen im Laboratorium handelt, etwas umständlich und zeitraubend. Sehr glatt gelingt dagegen, wie wir gefunden haben, die Darstellung der Ester, wenn man statt in alkoholischer, in wässriger Lösung operirt.

---

[1]) Zeitschrift für physiol. Chemie II, 55.
[2]) Diese Berichte XIV, 2804.
[3]) Diese Berichte XXII, Ref. S. 788, D. R.-P. No. 48722.

o-Nitrobenzylacetat, $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2O.CO.CH_3}$

o-Nitrobenzylchlorid[1]) (1 Th.) wurde mit einer concentrirten, wässrigen Lösung mit essigsaurem Natron (1½—2 Theilen des wasserfreien Salzes) in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben über freier Flamme gekocht. Die Reaction ist beendigt, wenn sich im Kühler keine Oeltröpfchen des Chlorids zeigen, was auch bei grösseren Mengen nach 8—10stündigem Erhitzen der Fall ist.

Das anfangs ölige Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Zur Reinigung wird es entweder aus Petroläther oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus ersterem erhielten wir es in weissen, gefiederten, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 35—36°. Der Ester ist fast unlöslich in Wasser, mässig in Petroläther, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_4$
C	55.89	55.38 pCt.
H	4.54	4.61 »
N	7.23	7.18 »

Die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf das Natriumacetat verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<^{CH_2Cl}_{NO_2} + NaOCOCH_3 = NaCl + C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2O.CO.CH_3}.$$

o-Nitrobenzylbenzoat, $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2O.CO.C_6H_5}$,

entsteht wie der vorstehend beschriebene Ester durch Kochen einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumbenzoat (1½—2 Theile) mit *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Theil). Die Umsetzung ist nach 8—10-stündigem Kochen beendet. Der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Ester wird zweckmässig aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in Gestalt langer, concentrisch gruppirter weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 94° erhalten, die sich nicht in Wasser, sehr schwer in Ligroïn, leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol lösen.

Die Ausbeute ist quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}NO_4$
C	65.08	65.37 pCt.
H	4.24	4.27 »
N	5.50	5.45 »

[1]) Das *o*-Nitrobenzylchlorid verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.

o-Nitrobenzylalkohol, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2OH$.

a) **Aus dem Acetat:** Die Verseifung dieses Esters gelingt am besten mit mässig verdünnter Schwefelsäure.

Wenn es sich um die Darstellung des Alkohols handelt, ist es nicht nöthig, das Acetat erst durch Umkrystallisiren zu reinigen. 1 Theil des Rohproducts wird mit einer Mischung von 2½ Th. conc. Schwefelsäure und 5 Th. Wasser 3—4 Stunden rückfliessend gekocht. Nach dem Erkalten wird der Alkohol mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung durch Schütteln mit etwas Thierkohle entfärbt und mit Kaliumcarbonat getrocknet.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der Alkohol als krystallinische Masse, die man durch einmaliges Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol in ganz reinem Zustande erhält. Die Ausbeute beträgt die Hälfte vom Gewichte des angewandten Rohacetats.

b) **Aus dem Benzoat:** Dasselbe wird beim Erhitzen mit Säuren nur schwierig und unvollständig angegriffen.

Selbst beim Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure unter Druck auf 120° wird es kaum verändert. Steigert man die Temperatur auf 150°, so tritt Verkohlung ein. Wendet man Salzsäure an, so entsteht etwas *o*-Nitrobenzylchlorid.

Sehr glatt vollzieht sich dagegen die Verseifung mit conc. alkoholischem Kali. 1 Th. *o*-Nitrobenzylbenzoat wurde mit 2 Th. alkoholischem Kali geschüttelt, bis die Mischung zu einem dicken Krystallbrei gesteht. Der Geruch nach Benzoëäther ist dabei deutlich wahrzunehmen.

Die Mischung erwärmt sich von selbst, man hat jedoch darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 50 — 60° steigt. Die Masse wird hierauf mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und eventueller Behandlung mit Thierkohle engt man die Lösung ein. Der *o*-Nitrobenzylalkohol krystallisirt daraus in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 71—74°. Die Ausbeute beträgt 60—70 pCt. der theoretischen Menge. Diese Darstellungsmethode ist derjenigen aus dem Acetat vorzuziehen, da sie noch bessere Ausbeuten liefert und auch das Ausgangsproduct leicht quantitativ und in reinem Zustande erhalten werden kann.

Reduction der *o*-Nitrobenzylester.

Werden *o*-Nitrobenzylacetat und -Benzoat in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt, so entstehen die betreffenden *o*-Amidoester.

Diese Basen sind wenig beständig, sie werden durch Mineralsäuren und Aetzalkalien in *o*-Amidobenzylalkohol und Essigsäure

bezw. Benzoësäure gespalten. Besonders leicht geht diese Verseifung beim *o*-Amidobenzylacetat vor sich. Die Spaltung tritt auch ein, wenn die Reduction der Nitroester mit einem grösseren Ueberschuss von Zinkstaub und Salzsäure bei einer Temperatur von 50—60° über den Punkt hinausgeführt wird, wo eine Probe der Flüssigkeit sich in Salzsäure eben löst.

Man kann daher auf diesem Wege von den Estern direct zum *o*-Amidobenzylalkohol gelangen.

Das *o*-Amidobenzylacetat, $NH_2 . C_6H_4 . CH_2O . COCH_3$, haben wir durch vorsichtige Reduction der Nitroverbindung mit Essigsäure und Zinkstaub bei möglichst niedriger Temperatur, durch Ausschütteln der vom Zinkstaub abfiltrirten und alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether nach dem Verdunsten des letzteren als ein aus weissen Nadeln bestehendes Krystallmagma erhalten.

Der Körper ist sehr unbeständig und zerfällt leicht in den Amidoalkohol und Essigsäure. Es ist uns nicht gelungen, die Base in ganz analysenreiner Form darzustellen. Auch ihre Salze sind wenig beständig. Söderbaum und Widman [1]) haben diese Base auf einem anderen Wege als Oel erhalten und dieses in das krystallisirende Chlorhydrat übergeführt.

Leichter gelingt die Darstellung des *o*-Amidobenzylbenzoats, $NH_2 . C_6H_4 . CH_2O . CO . C_6H_5$, durch Reduction einer alkoholischen Lösung des Nitroesters mit Zinkstaub und Salzsäure unter guter Kühlung mit Eis.

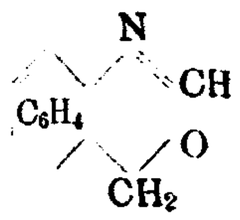
Der Process ist beendet, wenn sich eine Probe der Lösung klar in überschüssiger, mässig verdünnter Salzsäure löst. Das vom Zinkstaub befreite Filtrat versetzt man mit essigsaurem Natrium im Ueberschuss, wodurch das Amidobenzoat als krystallinisch erstarrendes Oel abgeschieden wird, während allenfalls durch weitergehende Reduction entstandener *o*-Amidobenzylalkohol in der essigsauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Das *o*-Amidobenzoat ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in Mineralsäuren und den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, aus welch' letzteren es sich aber stets ölig abscheidet und erst nach einigem Stehen in radialfaserigen Aggregaten erstarrt. Da sich eine Reinigung des Esters durch Umkrystallisiren nicht ausführbar erwies, so haben wir ihn durch Ueberführung in ein gut krystallisirendes Salz in analysenreinem Zustande zu erhalten gesucht, was am besten durch Darstellung des Chlorhydrats, $C_{14}H_{13}NO_2 . HCl$, gelingt. Wird die Base in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und nun ein Ueberschuss von concentrirter Salzsäure zugegeben, so fällt das Chlorhydrat in kleinen, weissen

[1]) Diese Berichte XXII, 1667.

Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether in Form schöner, farbloser Prismen vom Schmelzpunkt 143° erhalten werden. Das Salz löst sich leicht in Alkohol, gar nicht in Aether, durch Wasser wird es dissociirt. Auch bei längerem Liegen an der Luft tritt Zersetzung ein.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$. HCl
HCl	13.57	13.92 pCt.

Säureäther des *o*-Amidobenzylalkohols sind vor wenigen Jahren von Söderbaum und Widman[1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Alkohol dargestellt worden. Sie erhielten successive ein Mono-, Di- und Triacetat, und zwar tritt der Acetylrest zuerst an Stelle des einen Amidwasserstoffs, dann des Hydroxylwasserstoffs und schliesslich des zweiten Amidwasserstoffs. Die genannten Forscher versuchten, von diesen Estern ausgehend, zu ringförmigen Verbindungen vom Typus der von Widman[2]) entdeckten Cumazonsäure zu gelangen, die sich von dem Ringe:

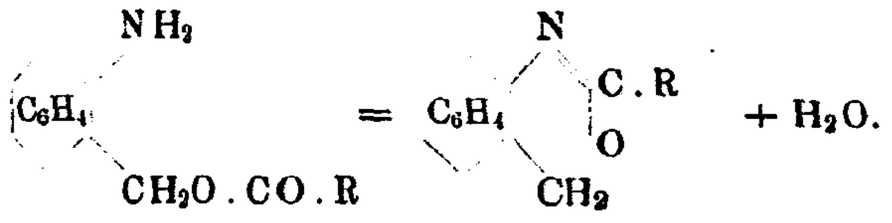


ableiten.

Diese zur Zeit noch nicht dargestellte Substanz wäre nach Gabriel[3]) als Phenpentoxazol, oder kürzer nach Widman als Cumazon zu bezeichnen.

Wie Söderbaum und Widman (l. c.) fanden, können die von ihnen dargestellten *o*-Amidobenzylacetate auf keine Weise in Cumazonderivate übergeführt werden.

Die von uns erhaltenen beiden *o*-Amidobenzylester schienen zu einer derartigen Condensation besonders geeignet. Durch einfache Wasserabspaltung konnten aus denselben Abkömmlinge des Cumazons nach folgender Gleichung sich bilden:



Wir haben diese Wasserabspaltung sowohl durch Erhitzen der freien Basen und der Salze, wie auch durch Einwirkung wasserent-

[1]) Diese Berichte XXII, 1665.
[2]) Diese Berichte XVI, 2576.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3213.

ziehender Agentien zu bewerkstelligen gesucht. Es ist uns aber bis jetzt ebenfalls nicht gelungen, aus den Zersetzungsproducten die gesuchten Körper zu isoliren.

Da nach den von M. Busch und dem Einen von uns bei der Synthese von Chinazolinderivaten[1]) gemachten Erfahrungen die formylirten Basen besonders leicht intramolecular Wasser abspalten, so haben wir die Versuche auch auf den Formylester des *o*-Amidobenzylalkohols ausgedehnt.

Zu diesem Zwecke stellten wir uns das *o*-Nitrobenzylformiat $NO_2 . C_6H_4 . CH_2OCOH$, durch Kochen von *o*-Nitrobenzylalkohol mit Ameisensäure dar. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Ester als gelblich gefärbtes Oel ab. Wie die Analyse zeigt, ist dasselbe ein Gemenge des Esters mit etwas unverändertem *o*-Nitrobenzylalkohol. Eine weitere Reinigung war nicht möglich, da der Körper nicht krystallisirt und auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7NO_4$
C	55.09	53.03 pCt.
H	4.97	3.87 »

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub und Salzsäure bei 0° vorsichtig reducirt.

Das leicht zersetzliche *o*-Amidobenzylformiat erhielten wir als fast farbloses, in verdünnten Mineralsäuren lösliches Oel.

Zum Zwecke der Wasserabspaltung unterwarfen wir es der Destillation. Zuerst destillirt Wasser, dann zwischen 260—280° ein rasch krystallinisch erstarrendes, basisches Oel. Im Rückstand bleiben pechartige Zersetzungsproducte in nicht unbeträchtlicher Menge. Das Destillat ist nicht einheitlicher Natur, es enthält neben einem gut krystallisirenden Körper, der sich als *o*-Amidobenzylalkohol erwies, auch ein basisches Oel. Ersterer wurde durch Krystallisation aus Ligroïn und verdünntem Alkohol in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 82° erhalten.

	Gefunden		Ber. für C_7H_9NO
C	68.11	68.18	68.28 pCt.
H	7.31	7.66	7.32 »

Mit der Untersuchung des basischen Oels sind wir noch beschäftigt. Es scheint, dass in demselben, neben anderen geringen Beimengungen, das gesuchte Cumazon enthalten ist, doch haben wir es bei dem geringen zur Verfügung stehenden Material noch nicht analysenrein erhalten können.

[1]) Diese Berichte XXII, 2683.

442. C. Paal und E. Laudenheimer: Ueber Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

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

Der *o*-Amidobenzylalkohol entsteht, wie Friedländer und Henriques [1]) gezeigt haben, durch Reduction des *o*-Nitrobenzylalkohols. Obwohl das Studium jener Verbindung als Orthoderivat nach verschiedener Richtung hin, speciell aber für die Synthese ringförmig constituirter Körper, einladend erscheinen musste, so ist doch über den *o*-Amidobenzylalkohol verhältnissmässig wenig gearbeitet worden. Die Versuche dürften in der bis vor kurzem schwierigen Beschaffbarkeit grösserer Mengen dieser Substanz gelegen haben. Eingehender sind zur Zeit nur die Harnstoff- und Thioharnstoffderivate dieses Alkohols untersucht worden, welche Söderbaum und Widman [2]) zu einer eleganten Synthese von Keto- und Thiochinazolinen geführt haben.

In der vorstehenden Mittheilung A. Bodewig's und des Einen von uns ist gezeigt worden, dass sich nach dem von Eugen Fischer aufgefundenen Verfahren der *o*-Nitrobenzylalkohol ohne Schwierigkeit in grösserer Menge darstellen lässt. Damit ist aber auch der *o*-Amidobenzylalkohol ein leicht zugänglicher Körper geworden. Nachstehend berichten wir über das Verhalten des *o*-Amidobenzylalkohols gegen eine Reihe von Aldehyden und Ketonen.

Mit den Aldehyden reagirt derselbe in den meisten Fällen glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2OH} + COH\,.\,R = C_6H_4{<}^{N:CH\,.\,R}_{CH_2OH} + H_2O.$$

Folgende Aldehyde wurden auf ihr Verhalten gegen den Alkohol geprüft: Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral, Acroleïn, Furfurol, Benzaldehyd, *m*-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd Piperonal, Vanillin, Cuminol und Zimmtaldehyd.

Mit wenigen Ausnahmen sind die so erhaltenen Condensationsproducte gut krystallisirende Verbindungen, die sich gegen Alkalien beständig erwiesen, durch Mineralsäuren aber leicht in die Componenten gespalten werden.

Zu diesen Ausnahmen gehören die durch Einwirkung von Formaldehyd und Methylal erhaltenen Substanzen, welche amorph sind und vorläufig nicht weiter untersucht wurden. Auch Furfurol giebt mit *o*-Amidobenzaldehyd ein öliges, rasch verharzendes Condensations-

[1]) Diese Berichte XV, 2109.

[2]) Diese Berichte XXII, 1665, 2933; XXIII, 2183.

product; Zimmtaldehyd liefert zwar eine beständige Anhydroverbindung, die aber nur in Form eines dicken Oels erhalten wurde, das auch bei langem Verweilen in der Winterkälte nicht erstarrte. Eine auffallende Widerstandsfähigkeit zeigte der *o*-Amidobenzylalkohol gegen Ketone, von denen folgende in Anwendung kamen: Aceton, Chloraceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Acetessigäther, Acetophenon, Benzophenon, Benzoïn und Benzil.

Von den angeführten Ketonen reagirt einzig und allein das Aceton in glatter Weise. Das Chloraceton giebt schmierige Producte; auch der Acetessigäther wirkt auf den Amidoalkohol ein, aber die Einwirkung verläuft ziemlich complicirt. Unter Abspaltung von Wasser und Alkohol bilden sich ölige Substanzen, aus denen es bisher nicht gelungen ist, ein wohldefinirtes Reactionsproduct zu isoliren. Die übrigen Ketone wirken gar nicht ein, obwohl sie mit und ohne Zusatz von absolutem Alkohol mit der Base bei gewöhnlichem Druck und im Einschmelzrohr bis zu 200° erhitzt wurden. Auch bei Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink etc. gelang die Condensation nicht.

Besonders auffallend ist das negative Verhalten der beiden Homologen des Acetons im Gegensatz zu letzterem.

o-Amidobenzylalkohol.

Wir stellten denselben nach den Angaben von Friedländer und Henriques (loc. cit.) durch Reduction der alkoholischen Lösung des *o*-Nitrobenzylalkohols mit Zinkstaub und Salzsäure dar. Die genannten Forscher empfehlen Chloroform zum Ausschütteln der vom Zinkstaub abfiltrirten, alkalisch gemachten Flüssigkeit. Wir haben an Stelle desselben reinen Aether angewendet, der die Base ebenfalls mit Leichtigkeit aufnimmt. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammon lässt sich der *o*-Nitrobenzylalkohol ebenfalls ziemlich glatt reduciren.

Entgegen den Angaben von Friedländer und Henriques (loc. cit.) fanden wir, dass sich der reine, umkrystallisirte *o*-Amidobenzylalkohol bei Atmosphärendruck zum grössten Theil unzersetzt destilliren lässt. Der Siedepunkt liegt bei 270—280°. Bei vermindertem Druck (5—10 mm) siedet der Alkohol unzersetzt bei 160°, wie die Analyse des aus Benzol umkrystallisirten Destillats zeigt:

	Gefunden	Ber. für C_7H_9NO
C	68.13	68.29 pCt.
H	7.25	7.32 »

Die Fähigkeit zu destilliren scheint nur dem ganz reinen Alkohol eigen zu sein.

Auch wir haben öfters Präparate erhalten, von denen sich eine Probe beim Erhitzen vollkommen zersetzte und die erst nach dem Umkrystallisiren destillirbar wurden.

Methyl- und Aethyljodid wirken nur träge auf den *o*-Amidobenzylalkohol ein.

Lässt man das Gemisch bei Zimmertemperatur im Dunkeln längere Zeit stehen, so scheiden sich die betreffenden Jodhydrate krystallinisch ab; sie sind aber durch gefärbte, harzige Producte verunreinigt. Die Ausbeute ist gering. Bei höherer Temperatur geht die Reaction rascher vor sich, es treten aber auch die gefärbten Zersetzungsproducte in grösserer Menge auf.

Das Chlorhydrat, $C_7H_9NO \cdot HCl$, wird aus der ätherischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure krystallinisch gefällt und am besten aus Alkohol-Aether umkrystallisirt.

Weisse, bei 108° schmelzende Tafeln, die sich leicht in Alkohol und Wasser lösen.

Durch Eindampfen einer Lösung des Alkohols in wässriger Salzsäure lässt sich das Salz nicht gewinnen. Es wird hierbei zersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO \cdot HCl$
HCl	22.84	22.87 pCt.

Das Sulfat, $(C_7H_9NO)_2 \cdot H_2SO_4$, fällt auf Zusatz von Aether zu der mit concentrirter Schwefelsäure schwach sauer gemachten alkoholischen Lösung des Amidoalkohols als krystallinisches Pulver aus, das sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst und bei 114° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_9NO)_2 \cdot H_2SO_4$
H_2SO_4	28.81	28.49 pCt.

Aethyliden-*o*-Amidobenzylalkohol, $CH_3 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$.

o-Amidobenzylalkohol wurde in frisch bereitetem Acetaldehyd gelöst, wobei die Mischung ins Sieden gerieth. Die Reaction wurde durch Kühlung mit Eis gemässigt.

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Aldehyds hinterbleibt das Condensationsproduct als gelbliches Oel, das man zur Reinigung in vacuo destillirt. Bei 5 mm Druck ging alles von 135—137° über. Das nahezu farblose, ölige Destillat ist beständig gegen Alkali, von Mineralsäuren wird es angegriffen. Es ist schwer löslich in Wasser, dagegen mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss mischbar. Die Substanz bleibt auch bei längerem Stehen in der Kälte flüssig. Die Ausbeute ist quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO$
C	72.42	72.48 pCt.
H	7.41	7.38 »

Trichloräthyliden-*o*Amidobenzylalkohol, $CCl_3 . CH : N . C_6H_4 . CH_2OH$.

Aequimoleculare Mengen von Chloral und der Base wirken aufeinander unter Erwärmung ein. Die Reaction wurde durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das in der Kälte krystallinisch erstarrte Condensationsproduct reinigt man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 92°, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen und sich, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, roth färben. Die Reaction verläuft quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8Cl_3NO$
Cl	41.99	42.18 pCt.
N	5.54	5.61 »

Amidobenzylalkohol und Acroleïn

wirken in unverdünntem Zustande mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein. Die Componenten wurden daher in alkoholischer Lösung zusammengebracht, wobei das Reactionsproduct als schwach röthlich gefärbter, amorpher Niederschlag ausfällt, der sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol und Chloroform löst. Er wurde durch Lösen in letzterem und Fällen mit Aether oder Alkohol zu reinigen versucht. Wir erhielten die Substanz als amorphes, röthlich gefärbtes, hochschmelzendes Pulver. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Zusammensetzung eines Allyliden-bis-*o*-amidobenzylakohols, $CH_2 : CH . CH (NH . C_6H_4 . CH_2OH)_2$, entsprechen. Wir geben diese Formel jedoch nur mit Reserve, zumal durch die kürzlich von v. Miller und Plöchl[1]) veröffentlichten Untersuchungen die Bildung von Condensationsproducten vom Typus $R . CH(NH . R)_2$ wenig Wahrscheinlichkeit besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_2$
C	72.09	71.83 pCt.
H	6.76	7.04 »

Benzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol, $C_6H_5CH : N . C_6H_4 . CH_2OH$.

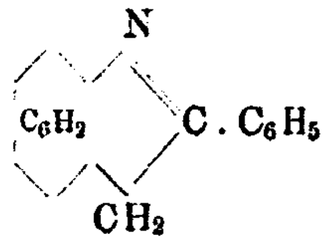
Man erhält die neue Verbindung am besten durch Erhitzen äquimolecularer Mengen der Componenten auf dem Wasserbade. Das krystallinisch erstarrte Reactionsproduct wurde aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse Blättchen, unlöslich in Wasser, sehr schwer in Ligroïn, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. Schmelzpunkt 115°. Der Körper wird durch

[1]) Diese Berichte XXV, 2020.

Mineralsäuren in Benzaldehyd und *o*-Amidobenzylalkohol gespalten. Die Ausbeute ist quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$
C	79.82	79.62 pCt.
H	6.04	6.16 »

Es gelang nicht, die Substanz durch Erhitzen oder Einwirkung wasserentziehender Mittel in eine Verbindung von folgender Constitution



überzuführen. Stets trat tiefergreifende Zersetzung ein.

m-Nitrobenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol,
$NO_2 . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CH_2OH$,
wurden wie die vorhergehende Verbindung aus *m*-Nitrobenzaldehyd und dem Amidoalkohol dargestellt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhielten wir sie in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 93°, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$
C	65.78	65.63 pCt.
H	4.75	4.68 »

o-Oxybenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol,
$HO . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CH_2OH$,
erhielten wir durch Erhitzen des Alkohols mit Salicylaldehyd auf dem Wasserbade.

Hellgelbe Nadeln, welche bei 117° schmelzen und sich leicht in verdünnter Natronlauge und den üblichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{144}H_{13}NO_2$
C	73.97	74.01 pCt.
H	5.72	5.72 »

p-Oxybenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol,
$HO . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CH_2OH$,
entsteht aus den Componenten durch Erhitzen auf 100°. Das Reactionsproduct wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn gereinigt.

Gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 137°, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$
C	73.98	74.01 pCt.
H	5.65	5.72 »

p-Oxy-*m*-methoxybenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol.
(Vanilliden-*o*-amidobenzylalkohol.)

$$\begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix}\!\!> C_6H_3 . CH : N . C_6H_4 . CH_2OH.$$

Vanillin vereinigt sich mit der äquimolecularen Menge des Amidoalkohols in concentrirter alkoholischer Lösung unter Wasserabspaltung schon in der Kälte. Die Mischung wurde in Einschmelzröhren einige Zeit auf 50—60° erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt das Reactionsproduct in grossen, halbkugelig gruppirten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 119° aus, die sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn lösen. Die Substanz ist äusserst empfindlich gegen Mineralsäuren, welche sie in die Componenten zerlegen. Schon durch Spuren von Säuren wird der Körper gelb gefärbt. Die reine Verbindung ist geruchlos.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO_3$
C	70.18	70.04 pCt.
H	5.92	5.83 »

Methylen-*m*-*p*-dioxybenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol.
(Piperoniden-*o*-amidobenzylalkohol.)

$$CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!> C_6H_3 . CH : N . C_6H_4 . CH_2OH.$$

Aequimoleculare Mengen von Piperonal und Base wurden einige Zeit auf 100° erwärmt, die krystallinische Schmelze in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt. Die Substanz ist darin in der Wärme mässig löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten, weissen Nadeln, welche bei 78° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Essigäther und Benzol lösen. In reinem Zustande ist der Körper geruchlos. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{13}NO_3$
C	70.74	70.59 pCt.
H	5.06	5.10 »

p-Isopropylbenzyliden-*o*-Amidobenzylalkohol,

$$H_7O_3 . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CH_2OH,$$

bildet sich unter Wasserabspaltung aus Cuminol und dem Alkohol wie die vorstehende Verbindung. Die krystallinische Schmelze kry-

stallisirt man aus verdünntem Alkohol um und erhält so das Condensationsproduct in weissen, bei 103° schmelzenden Blättern, die sich leicht in Aether, Alkohol, Essigäther und Benzol lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{19}NO$
C	80.67	80.63 pCt.
H	7.71	7.51 »

Isopropylen-*o*-Amidobenzylalkohol,

$(CH_3)_2C:N.C_6H_4.CH_2OH$.

o-Amidobenzylalkohol vereinigt sich mit Aceton unter Wasserabspaltung ausserordentlich leicht. Man braucht ersteren nur in wenig Aceton zu lösen, so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung des neuen Körpers in grossen, wohlausgebildeten, durchsichtigen, dicken Tafeln. Durch kurzes Erwärmen wird die Reaction beschleunigt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Acetons wird der feste Rückstand zweckmässig aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Condensationsproduct ist schwer löslich in heissem Wasser und Ligroïn, leichter in Alkohol, Aether, Essigäther, Aceton und Benzol. Bei langsamer Verdunstung krystallisirt die Substanz in grossen Tafeln, bei raschem Abkühlen heisser, gesättigter Lösungen in flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°. Die Verbindung destillirt in kleinen Mengen unzersetzt bei hoher Temperatur.

Die Ausbeute ist quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$
C	73.65	73.62 pCt.
H	7.90	7.97 »

Der Körper wird von Mineralsäuren zersetzt, von Alkalien dagegen nicht angegriffen. Als wir in einem Proberöhrchen die Substanz mit 50procentiger Kalilauge erhitzten, verflüchtigte sie sich unzersetzt und setzte sich als krystallinisches Sublimat an den kälteren Theilen des Rohres ab. Chlorzink greift den Körper je nach der Temperatur entweder gar nicht an oder verwandelt ihn in harzige Zersetzungsproducte.

443. C. Paal und E. Laudenheimer: Synthese des 2-Dimethyldihydrindols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

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

In der vorstehenden Mittheilung haben wir erwähnt, dass die Jodalkyle auf *o*-Amidobenzylalkohol in wenig glatter Weise einwirken und sich daher auf diesem Wege Homologe des Alkohols vom Typus $C_6H_4<^{NH.R}_{CH_2OH}$ nicht leicht darstellen lassen. Wir versuchten darum, nach einer anderen Methode zu diesen Verbindungen zu gelangen, und zwar durch Reduction der aus Aldehyden bezw. Ketonen und *o*-Amidobenzylalkohol entstehenden Condensationsproducte von der allgemeinen Formel $C_6H_4<^{N:CH.R}_{CH_2OH}$, resp. $C_6H_4<^{N:CR_2}_{CH_2OH}$.

Durch Addition von zwei Wasserstoffatomen mussten dieselben die gesuchten Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols liefern:

$$C_6H_4<^{N:CH.R}_{CH_2OH} + H_2 = C_6H_4<^{NH.CH_2.R}_{CH_2OH}$$

Als Ausgangsproduct wählten wir vorerst den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Isopropylen-*o*-amidobenzylalkohol. Durch Reduction desselben mit Natrium in alkoholischer Lösung entstand glatt der Isopropyl-*o*-amidobenzylalkohol:

$$\begin{matrix} C_6H_4.N:C(CH_3)_2 \\ CH_2OH \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} C_6H_4.NH.CH(CH_3)_2 \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Während ersterer unzersetzt destillirt und auch bei Einwirkung wasserentziehender Mittel keine weitere Wasserabspaltung erleidet, verliert letzterer beim Destilliren ein Molekül Wasser nach folgender Gleichung:

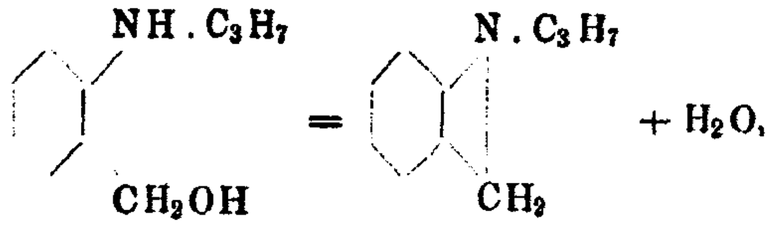
$$C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{13}N + H_2O.$$

Die Base $C_{10}H_{13}N$ destillirt unzersetzt etwas über 200° und entsteht in theoretischer Menge. Der verhältnissmässig niedrige Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften deuten darauf hin, dass ihr die einfache Formel $C_{10}H_{13}N$ und nicht etwa ein Vielfaches derselben zukommt, der Process mithin intramolecular stattgefunden hat.

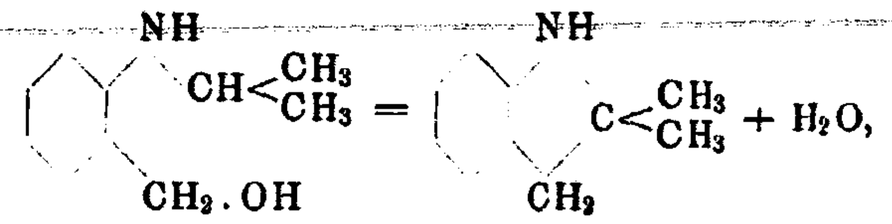
Hierbei kommen drei Möglichkeiten in Betracht [1]).

[1]) Eine vierte Möglichkeit, dass das Hydroxyl mit einem Wasserstoff des Benzolkernes als Wasser austrete, braucht nicht in Betracht gezogen zu werden. Wäre die Tendenz zu einer derartigen Condensation vorhanden, so müssten der Benzylalkohol und seine zahlreichen anderen Derivate wohl auch in diesem Sinne reagiren, was thatsächlich noch nie beobachtet wurde.

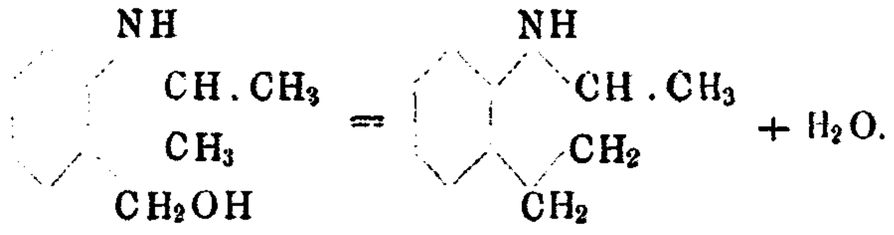
Entweder tritt das Hydroxyl mit dem Imidwasserstoff aus und es entsteht eine tertiäre Base, das *i*-Propyl-*o*-benzylenimid:



oder die Hydroxylgruppe vereinigt sich mit dem Wasserstoff des im Isopropyl enthaltenen Methins unter Bildung von Dimethyldihydrindol:



oder schliesslich der Hydoxylrest entnimmt den Wasserstoff einem der beiden Methyle. In diesem Falle müsste das schon bekannte Tetrahydrochinaldin entstehen:

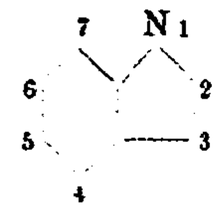


Die Entscheidung war leicht zu treffen. Die neue Verbindung ist eine secundäre Base, die erste Gleichung kommt daher nicht in Betracht. Sie ist ferner nicht identisch mit dem von Jackson[1]) und von v. Miller und Doebner[2]) dargestellten Tetrahydrochinaldin. Die Bildungsweise und Constitution der Base $C_{10}H_{13}N$ wird daher durch die zweite Formelgleichung veranschaulicht. Sie ist 2-Dimethyldihydrindol[3]). Auf Grund einiger orientirenden Versuche glauben wir schon jetzt sagen zu dürfen, dass sich auch andere analog constituirte Abkömmlinge des *o*-Amidobenzylalkohols in Hydrindole

[1]) Diese Berichte XIV, 890.

[2]) Diese Berichte XVI, 2467.

[3]) Die Bezeichnung der Stellung der Substituenten geschieht nach dem Schema:



überführen lassen werden. Es scheint aber auch möglich, auf diesem Wege zu hydrirten Chinolinderivaten dadurch zu gelangen, dass man z. B. an Stelle des Isopropylrestes den ein CH_2 mehr enthaltenden Isobutylrest in das Molekül des *o*-Amidobenzylalkohols einführt. Da erfahrungsgemäss der Wasserstoff der CH-Gruppe, wie sie im Isopropyl enthalten ist, ziemlich labil, also reactionsfähig ist, so dürfte auch beim *i*-Butyl-*o*-amidobenzylalkohol die Wasserabspaltung zwischen dem Hydroxyl des Carbinolrestes und dem im *i*-Butylrest enthaltenen Methinwasserstoff stattfinden und so zur Synthese eines β-Dimethyltetrahydrochinolins führen. Versuche in der angedeuteten Richtung sind im Gange.

Isopropyl-*o*-Amidobenzylalkohol, $(CH_3)_2CH.NH.C_6H_4.CH_2OH$.

Behufs Reduction des *i*-Propylen-*o*-Amidobenzylalkohols wurde derselbe in wenig absolutem Alkohol gelöst und in die siedende Lösung metallisches Natrium ($2^1/_2$ Th. auf 1 Th. des Condensationsproducts) portionsweise eingetragen. Die nach dem Erkalten fest werdende Masse wurde mit dem mehrfachen Volum Aether gemischt und nach einigem Stehen vom ausgeschiedenen Natriumalkoholat abfiltrirt. Zur vollständigen Entfernung des in Lösung gebliebenen Natriums leitet man Kohlensäure ein, filtrirt nochmals und destillirt die getrocknete Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab.

Das Reductionsproduct hinterbleibt als gelbliches Oel, das sich schwer in Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren und in den meisten organischen Lösungsmitteln löst. Die Base besitzt einen schwachen, etwas an Ligroïn erinnernden Geruch. Schon eingangs erwähnten wir, dass sich der Körper nicht unzersetzt destilliren lässt. Er destillirt unscharf von 210—260°. Die Hauptmenge geht bei 250 bis 260° über und besteht fast nur aus dem Alkohol, während die niedriger siedenden Antheile das aus demselben durch Wasserabspaltung entstandene Indolderivat enthalten. Bei wiederholter Destillation entstehen immer neue Mengen des letzteren, sodass eine Reinigung des Alkohols auf diesem Wege nicht möglich ist. Selbst bei der Destillation im luftverdünnten Raume lässt sich die Wasserabspaltung nicht ganz vermeiden. Bei 45 mm Druck siedete der *i*-Propyl-*o*-Amidobenzylalkohol gegen 170°.

Die Analyse des Destillates zeigt, dass erhebliche Mengen des Hydrindols in demselben enthalten sein müssen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{15}NO$
C	74.97	72.72 pCt.
H	9.22	9.09 »

2-Dimethyldihydrindol, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

Zur Darstellung desselben wurde der *i*-Propyl-*o*-Amidobenzylalkohol zwei Stunden rückfliessend gekocht und der Destillation unterworfen. Zuerst geht Wasser über, dann steigt das Thermometer rasch auf 210°, den Siedepunkt der Base. Sie enthält noch Spuren einer sauerstoffhaltigen Substanz, von der sie durch Destillation über metallisches Natrium vollends befreit wird. Das Dimethylhydrindol siedet in reinem Zustande constant bei 210° (uncorr.). Es stellt ein farbloses Oel von schwachem, terpentinartigem Geruch dar, das sich fast gar nicht in Wasser, dagegen leicht in verdünnten Mineralsäuren löst.

Mit den meisten der üblichen organischen Lösungsmittel ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Base gelblich.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}N$
C	81.44	81.63 pCt.
H	9.39	8.84 »
N	9.49	9.52 »

In einer schwach sauren, wässrigen Eisenchloridlösung erzeugt die Base eine rothe Färbung. Die Fichtenspanreaction ist undeutlich, schwach rothbraun.

Erhitzt man das Indolderivat kurze Zeit mit Silbernitratlösung, so tritt Schwärzung und Abscheidung von Silber ein.

Als secundäre Base vereinigt sie sich mit Jodäthyl zu einem Jodhydrat, das in schönen, gut ausgebildeten Prismen krystallisirt. Aus der wässrigen Lösung desselben wird durch Alkali die äthylirte Base ölig gefällt.

Das Nitrosamin, $C_{10}H_{12}N.NO$, scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung des Hydrindols als rothbraunes Oel ab, das sich bei der Destillation, auch im luftverdünnten Raum, unter Abspaltung nitroser Dämpfe zersetzt.

Das Dimethylhydrindol liefert ein öliges Pikrat, das Golddoppelsalz fällt ebenfalls ölig aus und verharzt rasch, wobei metallisches Gold ausgeschieden wird.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N.HCl$, erhält man durch Einleiten trockener, gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als krystallinisches Pulver, das sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln.

Heisses Wasser bewirkt geringe Dissociation. Das reine Salz ist luftbeständig und schmilzt bei 150° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}N$. HCl
HCl	20.35	19.89 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{10}N . HCl)_2 Pt Cl_4$. Versetzt man die concentrirte, alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit einer ebensolchen von Platinchlorid, so krystallisiren nach kurzer Zeit orangerothe Täfelchen aus, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösen. Das Doppelsalz lässt sich nur schwierig umkrystallisiren, da die Lösungen desselben in Wasser oder Alkohol beim Erhitzen Zersetzung erleiden.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{28}N_2PtCl_6$
Pt	27.72	27.69 pCt.

444. C. Paal und E. Laudenheimer: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylalkohol.

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

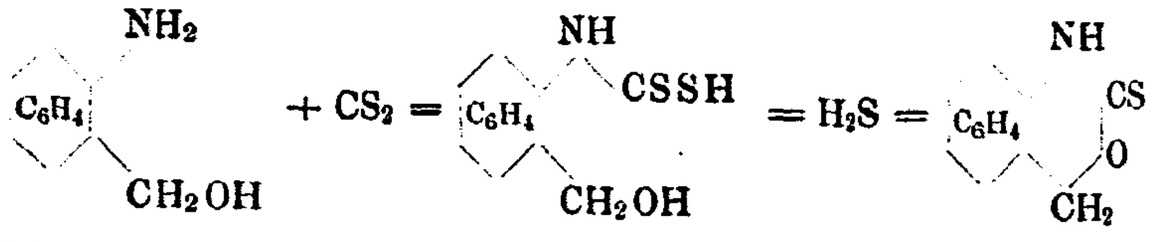
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidophenol entsteht bekanntlich das Thiocarbamidophenol (Oxyphenylsenföl), C_7H_5NSO[1]). In analoger Art reagirt der Schwefelkohlenstoff, wie wir gefunden haben, auch auf den *o*-Amidobenzylalkohol.

Das Reactionsproduct besitzt die Zusammensetzung C_8H_7NSO, unterscheidet sich demnach von der obigen Verbindung ebenso wie der Amidobenzylalkohol vom Amidophenol um ein Plus von CH_2.

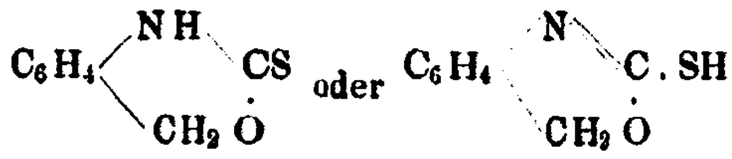
Die Entstehung des Thiocarbamidophenols kann in zwei Phasen verlaufend gedacht werden: Intermediär entsteht aus Schwefelkohlenstoff und *o*-Amidophenol die *o*-Oxyphenyldithiocarbaminsäure, HO . C_6H_4 . NH . CSSH, welche unter Schwefelwasserstoffabspaltung das Oxyphenylsenföl, $C_6H_4 \begin{cases} N \\ O \end{cases} C . SH$ liefert.

In analoger Weise lässt sich auch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den *o*-Amidobenzylalkohol durch folgende Formelgleichung veranschaulichen:



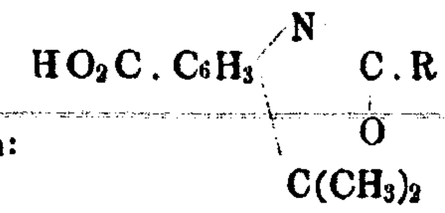
[1]) Dünner, diese Berichte IX, 465.

Welche der beiden tautomeren Formen:



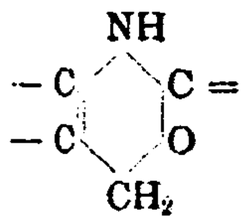
der neuen Substanz entspricht, haben wir zur Zeit noch nicht entscheiden können. Wir bezeichnen den Körper als Thiocumazon, um durch diese Benennung auf die nahe Beziehung desselben zu den von O. Widman[1]) auf synthetischem Wege erhaltenen

Cumazonsäuren:



hinzuweisen.

Beide, sowohl das Thiocumazon als auch die Cumazonsäuren enthalten den Pentoxazolinring[2]):



und können daher auch Phen- oder Benzopentoxazoline genannt werden. Der Kürze halber geben wir der obigen Bezeichnung den Vorzug.

Thiocumazon, C_8H_7NSO.

o-Amidobenzylalkohol (1 Th.) wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, Schwefelkohlenstoff (2 Th.) zugegeben und die Mischung mehrere Stunden auf dem Wasserbade rückfliessend gekocht. Hierauf destillirt man im Wasserdampfstrom, wobei Alkohol, unangegriffener Schwefelkohlenstoff und in geringer Menge ein mercaptanartig riechendes Nebenproduct übergehen. Das Thiocumazon bleibt im Destillationsrückstande und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es wurde mit wenig warmem Alkohol behandelt, wobei geringe Mengen eines harzigen Körpers ungelöst zurückbleiben. Die alkoholische Lösung wird eingeengt und mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die neue Verbindung scheidet sich beim Erkalten in weissen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus wenig stark verdünntem Alkohol gereinigt werden.. Wir erhielten so das Thiocumazon in

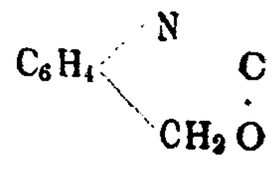
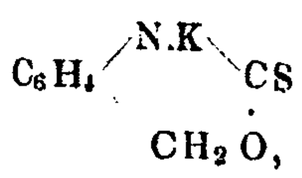
[1]) Diese Berichte XVI, 2576.

[2]) Gabriel, diese Berichte XXIV, 3213.

Form weisser Nadeln, die sich in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig und Benzol lösen. Die Substanz ist zugleich Säure und Base. Sie löst sich sowohl in Mineralsäuren, aus denen sie durch Wasser nicht gefällt wird, als auch in Kali- und Natronlauge. Heisses Alkali bewirkt keine Zersetzung. Durch vorsichtigen Zusatz von Säuren wird das Thiocumazon aus erhitzten, alkalischen Lösungen unverändert ausgefällt. Es schmilzt bei 142° unter Zersetzung, wobei der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar wird.

	Gefunden	Ber. für C_8H_7NSO
C	58.47	58.18 pCt.
H	4.74	4.24 »
S	13.02	19.39 »

Aus der salzsauren Lösung des Thiocumazons fällt Platinchlorid ein Platindoppelsalz in amorphen, gelben Flocken, die sich weder in Alkohol, noch in Wasser lösen.

Das Kaliumsalz,  oder  , erhielten wir auf Zusatz von alkoholischem Kali zu einer concentrirten alkoholischen Lösung des Thiocumazons in Gestalt atlasglänzender weisser Blättchen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. An der Luft zerfliesst es.

	Gefunden		Ber. für C_8H_6NSOK
K	19.49	19.22	19.21 pCt.

Das weitere Studium des Thiocumazons und die Darstellung seiner Homologen behalten wir uns vor.

---

445. A. Delisle und Aug. Schwalm: Zur Kenntniss organischer Schwefelverbindungen[1]).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe].

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

β-Thio-*p*-tolylpropionsäure, $CH_2(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.COOH$.

Durch Einwirkung äquimolecularer Mengen von β-Jodpropionsäureäthylester auf *p*-Thiokresolnatrium erhält man in quantitativer

[1]) Vergl. diese Berichte XXII, 306.

Ausbeute den Aethylester der β-Thiotoluylpropionsäure. Derselbe stellt eine gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit dar, welche bei einem Druck von 12 mm und einer Temperatur des Bades von 200° bei 171° übergeht. Zur Gewinnung der Säure wird der Ester durch die berechnete Menge alkoholischen Kalis verseift und die alkoholfreie Salzlösung mit Salzsäure angesäuert.

Die β-Thiotolylpropionsäure fällt in der Regel als bald erstarrendes Oel aus. Aus heissem Petroläther krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, die bei 70°—71° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{12}SO_2$		Gefunden
C	61.22	60.76 pCt.
H	6.12	6.21 »

Die Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Petroläther. Aus ätherischer Lösung krystallisirt sie in grossen, durchsichtigen monoklin bis triklinen Tafeln. Sie ist durch grosse Neigung zur Esterbildung ausgezeichnet und lässt sich aus dem Grunde aus absolutem Alkohol nur unter grossem Verluste umkrystallisiren. Gegenüber Alkalien ist sie sehr unbeständig.

Das Silbersalz wird als weisser, käsiger Niederschlag gefällt, der aus heisser wässriger Lösung in breiten, durchsichtigen und ziemlich lichtbeständigen Nadeln krystallisirt.

Ber. für $C_{10}H_{11}SO_2Ag$		Gefunden
Ag	35.64	35.56 pCt.

Das Calciumsalz stellt haarfeine, weisse Nadeln dar, die drei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Berechnet für			Gefunden	
$(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ca + 3H_2O$	$(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ca$		I.	II.
Ca	8.26	9.30	8.19	9.23 pCt.

Das Baryumsalz wurde in Form schön glänzender Blättchen von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ba + 2H_2O$ erhalten.

Gleich dem Calciumsalz ist es in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Berechnet für			Gefunden	
$(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ba + 2H_2O$	$(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ba$		I.	II.
Ba	24.33	25.99	24.10	25.83 pCt.

α-Oxy-β-thiotolylisobuttersäure, $(C_6H_4.CH_3).S.CH_2.COH(CH_3)COOH$.

Diese Säure wurde genau auf dem gleichen Wege wie die α-Oxy-thiophenylisobuttersäure[1]) erhalten:

[1]) Ann. d. Chem. 260, 250

$$C_6H_4(CH_3).SCH_2.CO.CH_3 + HCN = C_6H_4(CH_3).S.CH_2.COH(CH_3)CN.$$

$$C_6H_4(CH_3).S.CH_2.COH(CH_3)CN + 2H_2O = C_6H_4(CH_3).S.CH_2.COH(CH_3)CO_2NH_4.$$

Sie krystallisirt aus heisser, salzsäurehaltiger Lösung in seideglänzenden weichen Nadeln vom Schmp. 101°—102°.

Ber. für $C_{11}H_{14}O_3S$		Gefunden
C	58.40	58.83 pCt.
H	6.19	6.52 »

Das Calciumsalz krystallisirt in sternförmig gruppirten Nädelchen:

Ber. für $(C_{11}H_{13}O_3S)_2Ca$		Gefunden
Ca	8.16	8.15 pCt.

Das Silbersalz, aus dem Calciumsalze dargestellt, wurde als weisser, käsiger Niederschlag erhalten:

Ber. für $C_{11}H_{13}O_3SAg$		Gefunden
Ag	32.43	32.41 pCt.

Das Baryumsalz stellt weisse, mattglänzende Blättchen dar:

Ber. für $(C_{11}H_{13}O_3S)_2Ba + H_2O$		Gefunden
H_2O	2.99	2.53 pCt.
Ba	22.64	22.50 »

Phenylsulfacetessigester (Thiophenylacetessigester),

$$CH_3.CO.CH(C_6H_5.S)COOC_2H_5.$$

Dieser Verbindung wurde wiederholt entgegen den Angaben von Otto und Rössing die Existenz abgesprochen [1]). Dem Einen von uns war dieselbe schon vor 3 Jahren bekannt. Sie wird leicht durch Wechselwirkung äquimolecularer Mengen von Natriumphenylmercaptid und Chloracetessigester in ätherischer Lösung erhalten und stellt ein schwach gelbgefärbtes Oel dar, das keine Neigung zur Krystallisation besitzt. Beim Erhitzen auf 60°—70° findet bereits Abscheidung von Phenyldisulfid statt, eine Zersetzung, die übrigens die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur — nach monatelangem Stehen im Exsiccator — erleidet.

Die Analysen ergaben selbstredend nur annähernde Werthe:

Ber. für $C_{12}H_{14}O_3S$		Gefunden
C	60.50	57.91 pCt.
H	5.88	5.53 »
S	13.44	14.93 »

[1]) Vergl. diese Berichte XIX, 1297; XXIII, 757; XXIV 159 u. 685.

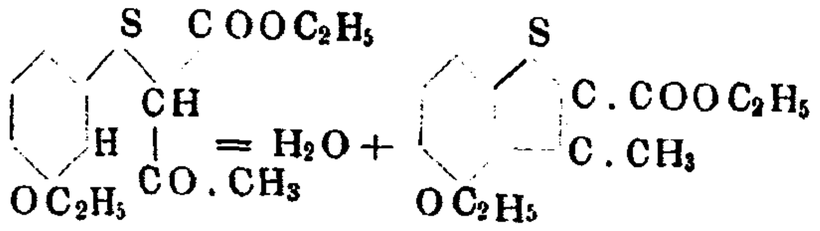
Die mit der Verbindung zahlreich angestellten Condensationsversuche verliefen resultatlos.

m-Phenetolsulfacetessigester,
$CH_3 . CO . CH(S . C_6H_4O . C_2H_5)COOC_2H_5$.

m-Phenetolsulfhydrat ist bereits von Delisle und Lagai[1]) kurz beschrieben worden. Die Natriumverbindung desselben reagirt leicht mit Chloracetessigester in ätherischer Lösung unter Bildung von *m*-Phenetolsulfacetessigester, der ein schwach gelb gefärbtes Oel darstellt.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_4S$	Gefunden
C	59.57	59.48 pCt.
H	6.38	6.02 »

Leider besitzt auch diese Verbindung eine ganz ausserordentliche Neigung zur Bildung des Disulfids, so dass hier die Versuche, eine Condensation im folgenden Sinne herbeizuführen:



ebenfalls vergeblich waren.

Nach längerem Stehen krystallisirt daraus das *m*-Phenetoldisulfid in derben Krystallen, die bei 42° bis 43° schmelzen. Dieselben werden auch erhalten, wenn man die Natriumverbindung des *m*-Phenetolsulfhydrats durch die berechnete Menge Jod in alkoholischer Lösung zersetzt.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2S_2$	Gefunden
C	62.74	62.30 pCt.
H	5.88	6.33 »
S	20.92	21.29 »

β-Thiotolyllävulinsäure,
$CH_3 . CO . CH . (S . C_6H_4CH_3) . CH_2 . CH_2 . COOH$.

Der Aethylester dieser Säure wurde erhalten durch Einwirkung von *p*-Thiokresolnatrium auf *β*-Bromlävulinsäureester. Er siedet selbst unter vermindertem Druck nicht unzersetzt. Die freie Säure schmilzt zwischen 103° und 104°, ihre Phenylhydrazinverbindung bei 120° bis 121°.

---

[1]) Diese Berichte XXIII. 3392.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_3S$		Gefunden
C	60.50	60.80 pCt.
H	5.88	6.09 »

Das Baryumsalz krystallisirt in weissen, centrisch gruppirten Nadeln.

Ber. für $(C_{12}H_{13}O_3S)_2Ba$		Gefunden
Ba	22.42	22.10 pCt.

Wegen Mangel an Substanz konnte die Säure bis jetzt nicht näher untersucht werden.

Karlsruhe im September 1892.

446. W. Marckwald und Al. Ellinger: Notiz über den Glycolaldehyd.

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

Die in dem letzterschienenen Hefte dieser Berichte enthaltene Abhandlung von Emil Fischer und Karl Landsteiner[1]) über den Glycolaldehyd veranlasst uns in Kürze über Versuche zu berichten, die wir zur Darstellung dieses Körpers angestellt haben. Wir gingen von dem leicht zugänglichen Acetal dieses Aldehydes aus, welches wir nach der Pinner'schen[2]) Vorschrift darstellten, wobei wir indessen statt des Bromacetals das leichter erhältliche Chloracetal mit gutem Erfolge als Ausgangsmaterial benutzten. Nun hat Pinner angegeben, dass die Spaltung des Glycolacetals in den Glycolaldehyd und Aethylalkohol durch Mineralsäuren nicht gelänge, da dieselben zerstörend einwirken, und wohl auf Grund dieser Mittheilung halten auch Fischer und Landsteiner diese Zerlegung für unmöglich. Wir haben dagegen gefunden, dass dieselbe bei Anwendung äusserst verdünnter Säuren leicht und glatt gelingt.

Zu dem Zweck kocht man das Acetal mit etwa der gleichen Menge Wasser und einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei es vortheilhaft ist, einen Theil des entstehenden Alkohols abdestilliren zu lassen. Nach kurzem Kochen vermischen sich die beiden Flüssigkeitsschichten und man erkennt die Beendigung der Reaction daran, dass auf Zusatz von viel Wasser zu einer Probe der Flüssigkeit keine Abscheidung von Oeltröpfchen mehr stattfindet. Destillirt

[1]) S. Seite 2549.

[2]) Diese Berichte V, 150.

man nunmehr die Flüssigkeit, so geht zuerst der Alkohol über, der sehr wenig von dem Aldehyd enthält; dann destillirt ein Gemenge von Wasser und Glycolaldehyd über, bis schliesslich im Rückstand Zersetzung eintritt. Man kann sich nach diesem Verfahren leicht völlig reine und verhältnissmässig concentrirte Lösungen des Glycolaldehydes bereiten, wenn man die Spaltung des Acetals durch Schwefelsäure bewirkt, den Alkohol abdestillirt und die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat wieder entfernt.

Wir können im Uebrigen die Beschreibung, die Fischer und Landsteiner von den Eigenschaften der Glycolaldehydlösung geben, nur bestätigen. Hinzuzufügen haben wir nur, dass in den von uns erhaltenen reineren und concentrirteren Lösungen der Aldehyd sehr viel flüchtiger mit den Wasserdämpfen zu sein scheint, als dies nach den Beobachtungen von Fischer und Landsteiner bei ihren Lösungen der Fall war. Wir haben aus wenigen Cubikcentimetern des Destillates sehr beträchtliche Mengen des Glyoxalphenylosazons in ganz ähnlicher Weise, wie dies die genannten Autoren angeben, gewonnen.

Berlin, den 23. September 1892.

447. Peter Knudsen: Ueber Einwirkung von Brom auf Aldehydcollidin.

[Aus dem chemischen Institut der thierärztlichen Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Einwirkung der Halogene auf Pyridinbasen ist bis jetzt nicht zu Synthesen verwerthet worden. Die im Kern halogenisirten Basen eignen sich, wegen der schwierigen Ersetzbarkeit des Halogens, von vornherein wenig für diesen Zweck, und andererseits waren die Bedingungen noch nicht ermittelt, unter denen lediglich die Seitenkette der Einwirkung des Halogens unterlag.

Die vor einer Reihe von Jahren von Hofmann [1]) erkannte Thatsache, dass Brom, bei Einwirkung auf Pyridin, nur unter grossen Schwierigkeiten, bei hoher Temperatur und unter hohem Druck, Wasserstoffatome im Kern zu ersetzen vermag, veranlasste mich, zu versuchen, ob es vielleicht in einfacher Weise gelingen könne, die

[1]) Diese Berichte XII, 988.

Wirkung von Brom auf die Seitenkette einer Pyridinbase zu beschränken und auf diese Weise ein Bromproduct zu erzeugen, das im Stande wäre, sein Halogen gegen andere Radicale auszutauschen.

Da anzunehmen war, dass eine längere Seitenkette die relativ günstigste Bedingung für den Eintritt eines Bromatoms darbieten würde, so wählte ich mir als erstes Versuchsobject die am leichtesten zugängliche äthylirte Pyridinbase, das Aldehydcollidin.

β_1-Bromäthyl-α-picolin, $CH_3 . C_5H_3N . CHBrCH_3$.

10 g Aldehydcollidin werden in der berechneten Menge concentrirter Salzsäure gelöst, 26.5 g Brom hinzugefügt und das Ganze 10—12 Stunden im Einschlussrohr bei 100° digerirt. Das Reactionsproduct wird in Aether aufgenommen und so lange schweflige Säure hinzugefügt, bis das gesammte additionelle und nicht in Reaction getretene Brom entfernt ist. Hierauf übersättigt man mit Sodalösung und hebt den nunmehr wasserhell gewordenen Aether, der das Bromproduct gelöst enthält, ab. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, wodurch die noch vorhandenen sehr geringen Mengen unveränderten Aldehydcollidins in die essigsaure Lösung gehen und so vom schwächer basischen Bromkörper getrennt werden können. Durch schwache Alkalilösung wird die in den Aether übergegangene Essigsäure entfernt und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet.

Destillirt man den Aether im Vacuum ab, so hinterbleibt das bromirte Collidin als hellgelbes dickflüssiges Oel von einem anfänglich aromatischen, nachher aber unangenehmen, stechenden Geruch.

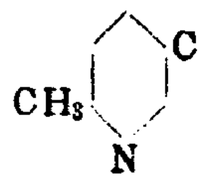
Der Bromkörper ist dermassen zersetzlich, dass es unmöglich war, ihn direct zu analysiren. Selbst beim Aufbewahren im Vacuum tritt nach wenigen Minuten Dunkelfärbung ein, und nach Verlauf von einigen Stunden bildet er ein braunes zähes Harz, das stark saure Reaction zeigt.

Da die ätherische Lösung des Bromcollidins beliebig lange aufbewahrt werden kann, so gelingt es leicht, das viel beständigere pikrinsaure Salz desselben darzustellen, wenn man die Aetherlösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung fällt. Man erhält es so in der Form feiner Nadeln, die nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt werden. Aus der heissen Benzollösung scheidet sich das Pikrat als etwas derbere Prismen oder Stäbchen ab. Wenn gegen Ende der Krystallisation neben diesen Prismen geringe Mengen breiter Blättchen oder Tafeln erscheinen, muss rasch abfiltrirt werden, um Verunreinigung der Substanz durch ein Nebenproduct zu vermeiden. Der Schmelzpunkt des pikrinsauren Bromcollidins liegt bei 154°.

Die Analyse führte zu dem Ergebniss, dass nur ein Wasserstoffatom des Collidins durch Brom ersetzt worden war.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_4O_7Br$		Gefunden				
C	39.16	39.55	—	—	—	pCt.
H	3.03	3.23	—	—	—	»
N	13.05	—	13.23	—	—	»
Br	18.87	—	—	19.22	18.93	»

Die Constitution des Bromcollidins ergiebt sich mit Sicherheit aus seiner Umsetzung mit Wasser.

α-Pikolyl-β_1-methylalkin, 

Kocht man das pikrinsaure Bromcollidin etwa eine Stunde mit viel Wasser, so scheiden sich beim Erkalten breite Blättchen oder Tafeln eines bromfreien Pikrats aus, während die wässrige Lösung Bromwasserstoff enthält. Der Schmelzpunkt dieses Pikrats liegt bei 164°.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_4O_8$		Gefunden		
C	45.90	45.64	—	pCt.
H	3.82	3.89	—	»
N	15.30	—	15.18	»

Die weitere Untersuchung dieses Pikrats lieferte den Beweis, dass hier ein pikrinsaures Alkin entstanden war.

Die freie Base wird aus dem Pikrat leicht gewonnen, indem man dasselbe in Wasser vertheilt, vorsichtig mit Natronlauge zersetzt und mit Aether ausschüttelt. Nach dem Trocknen über Kali und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, von dem etwa die Hälfte constant bei 240°, unter nicht beträchtlicher Zersetzung, siedet. Das so gewonnene reine Alkin bildet ein wasserhelles, dickflüssiges, in Wasser lösliches Oel, das zu einer krystallinischen Masse zu erstarren vermag. Die erstarrte Base schmilzt wieder bei Blutwärme. Es besitzt das Alkin einen schwachen, eigenartigen Geruch.

Ber. für $C_8H_{11}NO$		Gefunden					
C	70.07	69.65	69.72	70.27	—	—	pCt.
H	8.03	8.05	8.31	7.93	—	—	»
N	10.22	—	—	—	10.38	10.48	»

Um die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln, wurden 5 g der Base mit der berechneten Menge zweiprocentiger Permanganatlösung in der Kälte oxydirt, und zwar nach dem von Ladenburg bei der Aufklärung der Constitution des Aldehydcollidins angegebenen

Verfahren[1]). Als einziges Product der Oxydation wurde eine Pyridincarbonsäure erhalten, die ein amorphes Silbersalz bildete. Aus diesem abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bildete sie kleine Blättchen vom Schmp. 209—210°, die, ihrem Gesammtverhalten nach, sich als α_1-Methylnikotinsäure charakterisirten.

Ber. für $C_7H_7NO_2$		Gefunden	
C	61.31	60.97	— pCt.
H	5.10	5.11	— »
N	10.02	— 10.01	»

Hierdurch war nachgewiesen, dass das Hydroxyl des Alkins, mithin auch das Bromatom des Bromcollidins, in der Aethylseitenkette des Pyridinkerns sich befinden musste.

Um über die bei der Gewinnung des Alkins erzielte Ausbeute ein Urtheil zu ermöglichen, bemerke ich, dass ich aus 50 g Aldehydkollidin 110 g Rohpikrat des Bromcollidins erhalten habe, welches 31 g rohes und 14 g bei 240° siedendes Alkin lieferte.

Ueber die Ueberführung des Alkins in das entsprechende Pipekolylalkin hoffe ich demnächst berichten zu können.

α-Pikolyl-β_1-Methylketon, $CH_3C_5H_3N.COCH_3$.

Das beschriebene Alkin lässt sich durch gemässigte Oxydation in ein Keton verwandeln, wodurch zugleich der Beweis gebracht wird, dass die Hydroxylgruppe an dem dem Pyridinkern benachbarten Kohlenstoffatom der Seitenkette sich befindet.

Es wurden 10 g Alkin in Eisessig gelöst und die berechnete Menge in 50procentiger Essigsäure gelöster Chromsäure bei einer Temperatur von 60—70° langsam zutröpfeln gelassen. Zuerst trat sehr rasch Grünfärbung ein, später verlangsamte sich die Reaction allmählich; aber schon nach wenigen Stunden war sie vollendet.

Nach dem Neutralisiren mit Alkali wurde die gebildete Ketonbase in Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt stieg rasch auf 230° und erhöhte sich langsam bis 240°. Die innerhalb dieser Temperatur siedende Base musste der Hauptmenge nach aus dem gebildeten Keton bestehen. Sie stellt eine zuerst wasserklare, nachher rasch sich bräunende, leicht bewegliche, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit dar. Die Ausbeute betrug 3 g.

Mit Wasserstoffsuperoxyd konnte keine Oxydation des Alkins zum Keton erreicht werden, wie überhaupt das beschriebene Alkin sich erheblich weniger oxydationsfähig erwies, als die von Engler[2]) aus den entsprechenden Pyridylketonen dargestellten homologen Alkine der α-Reihe.

---

[1]) Ann. d. Chem. 247, 42.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2532.

Zum Zweck der Charakterisirung als Keton und der Analyse wurde ein Theil der zwischen 230° und 240° siedenden Fraction ins Oxim übergeführt, was durch Digestion auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge mittels Sodalösung in Freiheit gesetzten Hydroxylamins geschah. Das rasch sich ausscheidende Oxim ist in Wasser sehr schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt es schön ausgebildete Stäbchen dar, die bei 182° schmelzen.

Ber. für $C_8H_{10}N_2O$		Gefunden	
C	64.00	63.87	— pCt.
H	6.66	6.84	— »
N	18.66	—	18.59 »

Das Phenylhydrazon ist ölig und zeigt keine Neigung zum Krystallisiren, weshalb auf die Untersuchung desselben verzichtet wurde.

Ich bin mit dem Studium weiterer Umsetzungen des in der Aethylseitenkette bromirten Aldehydcollidins beschäftigt und möchte mir das beschrittene Gebiet hiermit reservirt haben.

---

448. J. Traube: Die Hypothesen der elektrolytischen Dissociation und der Jonisation.

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

Als ein kaum absehbarer Erfolg der neuen Lösungstheorie von van't Hoff und Arrhenius muss der Nachweis angesehen werden, dass bestimmte Aenderungen des Leitvermögens, des Gefrierpunktes, des osmotischen Drucks etc., auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen sind. Nur über die nähere Natur dieser Ursache, welche von Arrhenius als »elektrolytische Dissociation« bezeichnet wird, gehen die Ansichten weit auseinander.

Vier Hypothesen können, wie mir scheint, in dieser Beziehung in Betracht gezogen werden:

1. Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation, von welcher Lodge[1]) mit Recht sagt dass dieselbe »physikalisch so befriedigend und chemisch so abschreckend« sei.

2. Die Hypothese der hydrolytischen Dissociation. Man könnte annehmen, dass in einer verdünnten Chlornatriumlösung die NaCl-Theilchen grösstentheils in NaOH und HCl-Theilchen zerlegt

[1]) Lodge, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 407 (1891).

sind. Sohnke[1]) hat gelegentlich einen derartigen Zerfall der Salzmolekeln angenommen; allein Ostwald und Nernst[2]) haben bestimmte Einwände hiergegen geltend gemacht.

Diese Einwände erscheinen mir nicht völlig hinreichend, denn man könnte ja sehr wohl einen Gleichgewichtszustand nach dem Schema $NaCl + H_2O \rightleftarrows NaOH + HCl$ in verdünnten Lösungen annehmen. Dennoch glaube ich nicht, dass die hydrolytische Dissociation im Allgemeinen die hier in Frage kommenden Erscheinungen erklärt.

3. Die Hypothese der Dissociation complexer Moleküle. Ich bin für diese Hypothese vor einiger Zeit[3]) eingetreten, und ich halte auch heute noch einen grossen Theil dessen aufrecht, was ich damals zu Gunsten derselben gesagt habe. Insbesondere möchte ich nochmals auf die S. 3586 jener Abhandlung gemachten Mittheilungen hinweisen.

Es scheint mir, dass das ganz zweifellose Vorhandensein complexer Molekeln des Lösungsmittels (z. B. Wasser), sowie die Annahme complexer Molekeln der gelösten Stoffe in concentrirten Lösungen zu einem weiteren Ausbau der Theorie der elektrolytischen Leitung von Clausius führen könnte. Der Satz, dass nur einfache Molekeln — im Sinne von Clausius — dissociationsfähig sind und daher für die Grösse des Leitvermögens in Betracht kommen, beantwortet hier Fragen, welche Clausius als offene bezeichnen musste.

Dennoch habe ich von meinen damaligen Anschauungen in einem wesentlichen Punkte Abstand genommen; ich halte es nicht mehr für wahrscheinlich, dass das allerdings nur graduell so verschiedenartige, kryoskopische und elektrolytische Verhalten von Salzen, Säuren und Basen einerseits, indifferenten organischen Stoffen andererseits durch die Annahme verschieden grosser Molekülcomplexe seine Erklärung findet. Mein Standpunkt in dieser Richtung ist in der folgenden Hypothese gegeben.

4. Die Hypothese der Jonisation. Diese Hypothese, welche in ihren Grundzügen von Fitzgerald[4]) ausgesprochen wurde, scheint mir geeignet, eine Ueberbrückung der vorhandenen Gegensätze herbeizuführen. Sie steht der Hypothese der elektrolytischen Dissociation zweifellos sehr nahe, ist aber dennoch ebenso zweifellos verschieden von derselben. Die Hypothese führt zu denselben Ergebnissen, wie

---

[1]) Sohnke, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 10 (1889).

[2]) Ostwald und Nernst, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 130 (1889).

[3]) Diese Berichte XXIII, 3582 (1890).

[4]) Fitzgerald, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 401 (1891); desgl. auch über dessen neuere Anschauungen, zu denen ich mich jedoch nicht bekennen kann, diese Berichte XXIV, 2261 (1891). Leider war mir die dort von Arrhenius erwähnte Originalmittheilung nicht zugänglich.

die Hypothese der elektrolytischen Dissociation; sie erklärt mehr wie diese und der Chemiker wird nicht mehr in seinen innersten Gefühlen verletzt.

Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation nimmt in einer verdünnten Salzlösung freie Jonen an, welche sich frei von einander in dem Lösungsmittel fortbewegen können. Nur der Umstand, dass die Jonen grosse positive bezw. negative Elektricitätsladungen auf sich vereinigen, verhindert, dass die Jonen bei ihren oft sehr verschieden grossen Geschwindigkeiten beisp. bei der Diffussion sich in verschiedenen Theilen der Lösung ungleichmässig ansammeln. Dieser Standpunkt der Hypothese der elektrolytischen Dissociation findet sich von Ostwald u. a. klar ausgesprochen Zeitschr. physik. Chem. 7, S. 408, 1891.

Mit Recht hebt Fitzgerald (ibid. S. 403) hervor, dass man in der Annahme der gegenseitigen Unabhängigkeit der Jonen von einander in ganz unnöthiger Weise zu weit gegangen sei. Man kann sehr wohl die verschiedenen Lösungserscheinungen verstehen, ohne dass es nöthig wäre das Band völlig zu zerreissen, welches die entgegengesetzt elektrischen Jonen derselben Molekel mit einander verknüpft. Nichts steht der Annahme entgegen, dass beim Lösungsprocess einer Salzmolekel (oder dem Zerfall eines Molekülcomplexes) nur diejenige Lockerung der entgegengesetzt elektrischen Theilchen stattfindet, welche auch Clausius zum Verständniss der elektrolytischen Leitung, als Vorbedingung zum gegenseitigen Jonenaustausch, für nöthig hält.

Man kann diese Lockerung der Jonen, diese Jonisation, derart annehmen, dass Eigenschaften, welche wie der osmotische Druck, Gefrierpunkt etc., nicht von der Grösse, sondern wesentlich nur von der Zahl der gelösten Einheiten abhängig sind, von der aus 2 oder 3 Einheiten bestehenden Molekel nahezu so beeinflusst werden, als ob die Jonen sich in freiem Zustande befänden. Ein grobsinnlicher Vergleich wird hier angebracht sein.

Zwei Schwimmkörper sind zunächst durch ein enges Band derart mit einander verbunden, dass sie nur ein und dieselbe Bewegung nach derselben Richtung ausführen können. Sie wirken etwa beim Stosse gegen eine feste Wand als eine Einheit; jetzt lockere man die Bande, nur soweit, dass die beiden Schwimmkörper sich bis zu einer bestimmten Entfernung von einander fortbewegen können und die Richtung der Bewegungen nicht nothwendig dieselbe zu sein braucht. In diesem Falle üben die beiden Schwimmkörper trotz des Bandes, welches sie verbindet, eine Wirkung aus, welche derjenigen von 2 Einheiten nahezu gleichkommen wird.

Hierin liegt das Wesen der Jonisationshypothese; wir erkennen, dass die Ergebnisse nahezu dieselben sein müssen, wie die der Hypothese der elektrolytischen Dissociation.

Dennoch sind beide Hypothesen verschieden. Nach der Hypothese der elektrolytischen Dissociation haben wir in einer verdünnten Salzlösung freie Jonen; mit wachsender Verdünnung einer concentrirteren Lösung wächst die Zahl der freien Jonen; an der elektrolytischen Leitung betheiligen sich nur die freien Jonen, nicht aber die nach Clausius doch auch dissociationsfähigen einfachen Molekeln[1]).

Nach der Hypothese der Jonisation haben wir in einer verdünnten Lösung nur jonisirte Molekeln, mit wachsender Verdünnung einer concentrirten Lösung wächst (z. B. beim Zerfall der complexen Molekeln) die Zahl der jonisirten Molekeln, an der elektrolytischen Leitung betheiligen sich nur die einfachen, weil dissociationsfähigen Molekeln. Bei der Hypothese der elektrolytischen Dissociation können Dissociationen erfolgen ohne Association, bei der Hypothese der Jonisation keine Dissociation ohne gleichzeitige Association; die Anzahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Trennungen und Wiedervereinigungen ist hier dieselbe.

Die Hypothese der Jonisation bestätigt nicht nur die meisten Ergebnisse der Hypothese der elektrolytischen Dissociation, sie erklärt mehr als jene.

Das Molecularvolumen einer Wassermolekel in verdünnten wässrigen Lösungen ist = 18, dasjenige einer elektrolytisch dissociirten bezw. jonisirten Chlornatriummolekel in verdünnter wässriger Lösung für 18° wurde berechnet = 17.5[2]). Ein gelöstes Natrium, oder Chlorjon, wie die meisten übrigen Jonen haben demnach ganz zweifellos Atomvolumina, welche wesentlich kleiner sind als das Molecularvolumen des Wassers. Wie kommt es also, dass das Wasser die Membran durchdringt, dieselbe dagegen für die gelösten Jonen undurchlässig ist?

Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation bleibt hierauf die Antwort schuldig[3]), anders aber die Hypothese der Jonisation.

---

[1]) Man erkennt gerade hierin einen scharfen Gegensatz zwischen den Anschauungen von Clausius, Williamson und Arrhenius. Es ist mir auch nicht recht klar, wie man auf Grund der Hypothese der elektrolytischen Dissociation die Jonenwanderung und die Abscheidung nach dem Faraday-schen Gesetze darstellt.

[2]) Diese Berichte 25, 2526 (1892).

[3]) Wenn wir beispielsw. die Ausführung Ostwald's, Zeitschr. f. physik Chemie 7, 408 (1891), von der Diffusion auf die Osmose übertragen, so ist es nach der Hypothese der elektr. Dissociation unbegreiflich, warum nicht Jonen, wie Na und Cl, bei ihrem kleinen Atomvolumen, leichter durch die Membran diffundiren als das Wasser. Da sie dies nicht thun, so ist die natürliche Folgerung die, dass der Abstand des Cl und Na-Jons derselben Molekel nie wesentlich grösser als der Durchmesser der betreffenden Membran sein kann, denn sonst würde das eine Jon die Membran passiren und das andere nach sich ziehen.

Eine nicht jonisirte Molekel wird hiernach, selbst wenn dieselbe ein grösseres Molecularvolumen hat, leichter eine Membran passiren können, als eine jonisirte Molekel, wie uns obiges Analogon bezüglich der beiden Schwimmkörper sofort veranschaulicht.

In einer jonisirten Molekel werden die durch ein Band verknüpften Theilchen gleiche Bewegungsrichtung in der Flüssigkeit haben müssen, damit ein Passiren der Membran stattfinden kann, ein Umstand, der gewiss auf grossem Zufall beruhen würde. Auf die Natur jenes »Bandes«, welches die Jonen mit einander verknüpft, hier näher einzugehen, liegt gegenwärtig keine Veranlassung vor; nach dem, was wir wissen, ist es kaum zu bezweifeln, dass Vorstellungen elektrischer Natur nach dieser Richtung vor allem in Betracht zu ziehen wären.

Man kann der Hypothese der Jonisation noch ein anderes Gewand geben:

Wenn wir sagen, die in Wasser gelöste Chlornatriummolekel besteht ihrem ganzen Verhalten nach aus 2, die Molekel von Natriumsulfat aus 3 verschiedenen Einheiten, wenn das gesammte Verhalten jener Salze in verdünnter wässriger Lösung darauf hindeutet, dass die Jonen Na, Cl und Na, Na, SO_4 in der Molekel eine nahezu selbstständige Existenz führen, dass also die gelöste Salzmolekel aus mehreren mehr oder weniger stabilen Complexen bezw. Einheiten besteht, zusammengehalten durch ein Band voraussichtlich elektrischer Natur, so verlassen wir hiermit die unitären Theorien und stellen uns auf den Boden alter dualistischer Anschauungen.

In Wied. Ann. d. Chem. VI, S. 248, wird an einen Ausspruch Kekulé's vom Jahre 1878 erinnert, »wonach die elektrochemische Theorie von Berzelius wahrscheinlich — in modernisirter Form — in einem künftigen Stadium der Wissenschaft wieder auftreten könnte«.

Fast scheint es, als ob unser grosser Meister auch dieses Mal sich nicht geirrt hat.

Berlin. Technische Hochschule.

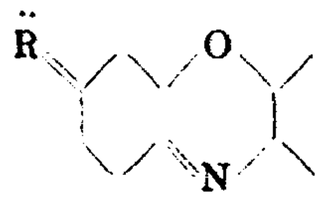
449. R. Nietzki und Arnaldo Bossi: Zur Kenntniss der Oxazinfarbstoffe.

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

1. Zur Nomenclatur der Oxazinfarbstoffe.

Seit längerer Zeit sind wir mit einer Arbeit beschäftigt, welche die Einwirkungsproducte von aromatischen Aminen auf Oxazinfarbstoffe, wie Gallocyanin, Meldolablau etc. zum Gegenstande hat. Unserer Mittheilung möchten wir nun zunächst einige Bemerkungen über die Nomenclatur dieser Farbstoffklasse vorausschicken, da inzwischen auch von anderer Seite in dieser Richtung Vorschläge gemacht worden sind.

Der Name Oxazinfarbstoffe für Körper, welche den Complex:

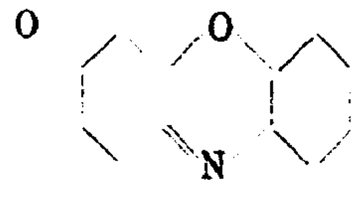


enthalten, hat, obwohl es sich in der Farbstoffliteratur ziemlich allgemein eingebürgert hat, seine bedenklichen Seiten und könnte leicht zu einer Verwechselung mit den Witt'schen Eurhodolen, welche in der That hydroxylirte Azine sind, führen. Ein Aehnliches lässt sich wohl von der, früher von dem Einen von uns benutzten[1]) Bezeichnung Oxyindophenole sagen. In letzter Zeit macht Herr Möhlau den Vorschlag, Körper, welche für das im obigen Schema

R̈ ein Sauerstoffatom enthalten, als Chinoxazone, solche, bei denen die Imidgruppe vorhanden ist, als Chinoxazine zu bezeichnen[2]).

Wir würden den Möhlau'schen Vorschlag ohne Weiteres adoptiren, wenn wir nicht bereits vor Veröffentlichung desselben über eine, nach unserer Ansicht einfachere Nomenclatur ins Klare gekommen wären.

Unser Vorschlag geht dahin, alle Körper mit dem Atomcomplex:



[1]) R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe.

[2]) Diese Berichte XXV, 1055.

schlechtweg als Oxazone, solche, welche für den chinonartigen Sauerstoff die Imidgruppe, demnach den Complex:

enthalten, als Oxazime zu bezeichnen. Durch letztere Bezeichnung wird jeder Anklang an die Azine ein für alle Mal vermieden, und die Namen haben ausserdem vor den von Möhlau aufgestellten den Vorzug der Kürze. Für die entsprechenden Körper der Methylenblaureihe liessen sich ebenso die Namen Thiazone und Thiazime verwenden, während die Möhlau'sche Nomenclatur hier linguistische Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Bei einer Umwandlung der Imidgruppe in die quaternäre Ammoniumgruppe kann hier für die Endung »azim« einfach »azimium« gesetzt werden.

2. Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin.

Nietzki und Otto[1]) haben bei Gelegenheit ihrer Untersuchung des Gallocyanins einen Körper beschrieben, welcher sich durch Einwirkung von Anilin auf diesen Farbstoff bei erhöhter Temperatur bildet.

Die Analyse dieser Substanz führte damals zu der Annahme, dass 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Gallocyanin unter Austritt eines Wassermoleküls reagirt hatten, der Process mithin nach folgendem Schema verlaufen war:

$$C_{15}H_{12}N_2O_5 + 2\,(C_6H_5 . NH_2) = H_2O + C_{27}H_{24}N_4O_4.$$

Inzwischen ist das damals beschriebene Anilid des Gallocyanins von der Firma Kern & Sandoz zur Darstellung einer Sulfosäure benutzt worden, welche als blauer Farbstoff Verwendung findet.

Bei der Darstellung des Körpers im grösseren Maassstabe, hatte Hr. Dr. Kern eine Beobachtung gemacht, welche uns im Kleinen entgangen war, dass nämlich die Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin unter Abspaltung von Kohlensäure vor sich geht.

Die Beobachtung dieser Thatsache nöthigte uns, die Untersuchung des Körpers von Neuem aufzunehmen.

In der That konnten auch wir die Abspaltung von Kohlensäure und zwar fast genau von 1 Molekül auf 1 Mol. Gallocyanin constatiren, trotzdem ergab eine neue Analyse des gebildeten Körpers fast genau dieselben Zahlen, wie sie früher Hr. Otto erhalten hatte.

[1]) Diese Berichte XXI, 1745.

Selbstverständlich mussten dieselben jetzt ganz anders interpretirt werden. Durch Austritt von Kohlensäure wird der Kohlenstoffgehalt der Substanz erheblich vermehrt, und zufälligerweise beträgt diese Vermehrung gerade so viel, wie sie ein zweites, für einen Wasserrest eintretendes Anilinmolekül bewirken würde.

Der Körper enthält demnach nur 1 Mol. Anilin und zwar reagirt dieses, wie unten bewiesen ist, unter Austritt von 1 Mol. Kohlendioxyd und 1 Mol. Wasserstoff.

Die Zusammensetzung des Gallocyaninanilids muss demnach der Formel $C_{20}H_{17}N_3O_3$ entsprechen, welche fast dieselben Werthe verlangt wie $C_{27}H_{24}N_4O_4$.

	Berechnet für		
	$C_{27}H_{24}N_4O_4$	$C_{20}H_{17}N_3O_3$	
C	69.24	69.17	pCt.
H	5.18	4.87	»
N	11.96	12.10	»

	Gefunden						
	von Otto		von Bossi				
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.	
C	68.83	69.43	69.11	68.80	68.88	—	pCt.
H	5.43	5.72	5.09	5.20	5.04	—	»
N	—	12.33	—	—	—	12.30	»

Man sieht, dass sich sowohl die für beide Formeln berechneten, als auch die früher und jetzt gefundenen Werthe bis auf den früher etwas zu hoch gefundenen Wasserstoff vollständig decken.

Ein um 2 Wasserstoffatome reicherer Körper, $C_{20}H_{19}N_3O_3$ würde 68.83 Kohlenstoff und 5.44 Wasserstoffprocente verlangen, und der für diese Formel zuletzt etwas niedrig gefundene Wasserstoffgehalt veranlasste uns, einen Wasserstoffaustritt bei der Reaction anzunehmen.

Verläuft der Process nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_6H_7N = CO_2 + H_2 + C_{20}H_{17}N_3O_3,$$

so liegt es auf der Hand, dass hier kein Wasserstoff im freien Zustande austritt, sondern, dass derselbe entweder durch vorhandenen Luftsauerstoff, oder durch einen Theil des Farbstoffes selbst fixirt wird, welch Letzterer sich dadurch in die Leukoverbindung umwandelt. Ein in einem geeigneten Apparate ausgeführter Versuch bewies in der That, dass bei der Bildung des Anilids eine Absorption von Luftsauerstoff stattfindet. Die erhaltene Ausbeute wurde dadurch aber in keiner Weise beeinflusst, sie war genau dieselbe, gleichviel ob man während der Operation Luft hindurchleitet, oder ob man diese

durch einen Kohlensäurestrom völlig absperrt. Es konnten immer nur 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute (auf Gallocyanin bezüglich) erhalten werden.

Bei Gelegenheit der früheren Arbeiten über Gallocyanin (Nietzki und Otto l. c.) wurde auch ein Körper untersucht, welcher sich unter denselben Umständen durch Einwirkung von Anilin auf den Methyläther des Gallocyanins (als Farbstoff unter dem Namen Prune im Handel) bildet.

Wir haben diesen Körper auf Grund seiner Analysen als ein Additionsproduct von gleichen Molekülen Gallocyaninäther und Anilin betrachtet. Eine neue Analyse schien diese Annahme zu bestätigen, obwohl sie die Möglichkeit einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Formel nicht gerade ausschliesst.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{22}H_{21}N_3O_5$	für $C_{22}H_{19}N_3O_5$	I.	II. (Otto)	III. (Bossi)
C	64.86	65.18	64.92	—	64.82 pCt.
H	5.16	4.70	5.32	—	5.23 »
N	10.82	10.37	—	10.24	— »

Für die Beurtheilung der Frage nach der wahren Zusammensetzung des Körpers schien es wichtig zu constatiren, ob die Bildung desselben ebenfalls unter Absorption von Luftsauerstoff vor sich geht. Die diesbezüglicher Versuch ergab ein negatives Resultat: es fand bei der Reaction keine Verminderung des eingeschlossenen Luftvolums statt, und es muss demnach die zuerst aufgestellte Formel als die Richtige angesehen werden, obwohl die zweite die Analogie in dem Verhalten des Gallocyanins für sich hat.

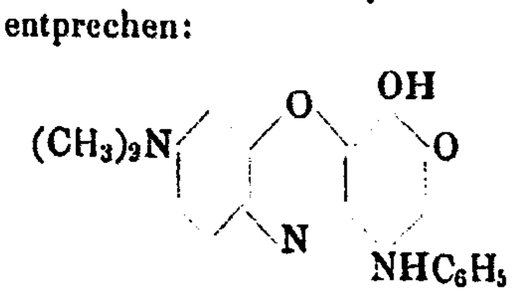
Was nun das beschriebene Gallocyaninanilid betrifft, so scheint dasselbe keineswegs das erste Product der Reaction zu sein. Reibt man Gallocyanin in der Kälte mit Anilin zusammen, so erstarrt das Gemisch zu einer krystallinischen Masse, ohne dass Kohlensäure abgespalten wird [1]). Dass hier nicht ein einfaches Anilinsalz des Gallocyanins vorliegt, beweist der Umstand, dass sich der gebildete Körper mit verdünnter Salzsäure behandeln lässt, ohne dass Gallocyanin regenerirt wird.

Versucht man die Substanz jedoch durch Umkrystallisiren zu reinigen, so geht sie schon bei gelindem Erwärmen theilweise in das Gallocyaninanilid über. Offenbar entspricht dieser Körper dem Additionsproducte von Anilin und Gallocyaninmethyläther. Bei diesem aber ist die Carboxylgruppe durch die Methylgruppe festgelegt, eine

[1]) Wir verdanken die Kenntniss dieser Beobachtung einer gütigen Mittheilung des Herrn Dr. Kern.

Abspaltung kann daher nicht stattfinden und das Additionsproduct ist als solches beständig.

Es liegt nun die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, dass beim Gallocyaninanilid der Anilinrest an die Stelle der austretenden Carboxylgruppe tritt, die Constitution dieses Körpers würde alsdann der nachstehenden Formel entprechen:



2. Einwirkung von Anilin auf Meldola's Naphtolblau.

Es ist von verschiedenen Seiten beobachtet worden, dass aromatische Basen auf das Meldola'sche Blau, einen der bekanntesten und am leichtesten zugänglichen Oxazinfarbstoffe, unter Bildung grünlichblau gefärbter Körper reagiren, und die Vermuthung lag nahe, dass sich hier ein ähnlicher Vorgang abspielt, wie bei der Bildung des Gallocyaninanilids.

Der erste, ohne Zweifel hierher gehörige Farbstoff wurde von Witt[1]) durch Einwirkung von Alkalien auf Meldolablau erhalten und mit dem Namen Cyanamin belegt. Kurze Zeit darauf wurde derselbe Körper von der Farbenfabrik Cassella & Co. in Frankfurt durch Einwirkung von Dimethylparaphenylendiamin auf das Medolablau dargestellt und nebst den Einwirkungsproducten von Anilin und andern Basen auf letzteren Farbstoff zu Patent angemeldet.

Ch. Schlarb[2]) veröffentlichte über die Bildung dieser Körper eine ausführliche Abhandlung, welcher wir die wichtige Beobachtung entnehmen, dass bei der Einwirkung aller angeführten Basen auf das Meldolablau, stets eine gleichzeitige Oxydation durch den Luftsauerstoff stattfindet.

In Betreff der von Schlarb aufgestellten hypothetischen Constitutionsformeln müssen wir auf die Abhandlung verweisen und bemerken nur, dass sich im Laufe unserer Untersuchuug die von Witt ausgesprochene Ansicht, dass hier ein Rest des Dimethylparaphenylendiamins in die Parastelle des Naphtalinkerns eingreife, bestätigt hat.

Wir haben zunächst das Einwirkungsproduct von Anilin auf Meldolablau, als den typischen Körper der Klasse, einer genauen Untersuchung unterworfen. Die Bildung dieses Körpers geht sehr leicht von Statten. Man hat nur nöthig ein beliebiges Salz des Naphtol-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2247.
[2]) Chemikerzeitung XV, No. 72.

blaus mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade zu erwärmen und erhält dann durch Zusatz von Alkohol das Salz der neuen Farbstoffbase in Form von schön grünglänzenden Krystallen.

Um ein zinkfreies Präparat zu erhalten, wandelten wir das käufliche Zinkdoppelsalz zunächst durch Fällen seiner Lösung mit verdünnter Salpetersäure in das Nitrat um. Dasselbe wurde mit Anilin erhitzt, das entstehende Farbstoffnitrat in die Base und diese durch Behandeln mit Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt.

Dieses Chlorhydrat ist ziemlich schwer in Wasser und kaltem Alkohol löslich. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in langen, grünglänzenden Nadeln. In Lösung zeigt es einige Neigung zum Dissociiren und es wurde aus diesem Grunde beim Umkrystallisiren stets etwas Salzsäure hinzugefügt. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung mit Ammoniak, so schlägt die grünlichblaue Farbe derselben momentan in eine rothe um, und nach einigen Augenblicken fällt die Base in feinen, braunschillernden Nadeln aus, ein Verhalten, welches für den Körper besonders charakteristisch ist. Diese Base ist sowohl in Wasser als auch in heissem Alkohol fast unlöslich.

Die Salze des Körpers färben sowohl die thierische Faser als die tannirte Baumwolle grünstichig blau. Die Färbung wird aber schon durch schwache Alkalien in Roth umgewandelt.

Die Analyse der Base führte zu der Formel: $C_{24}H_{19}ON_3$.

	Berechnet	Gefunden	
C	78.89	78.79	— pCt.
H	5.20	5.70	— »
N	11.50	—	11.28 »

Das Chlorhydrat entspricht der Formel: $C_{24}H_{20}N_3OCl$

	Berechnet	Gefunden		
C	71.73	71.45	71.86	— pCt.
H	4.98	4.98	5.11	— »
Cl	8.81	—	—	8.40 »

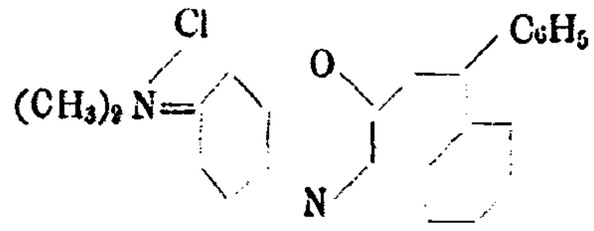
Die Bildung des Körpers aus dem Chlorid des Naphtolblaus muss demnach folgender Gleichung gemäss verlaufen:

$$C_{18}H_{15}N_2OCl + C_6H_5NH_2 = C_{24}H_{20}N_3OCl + H_2.$$

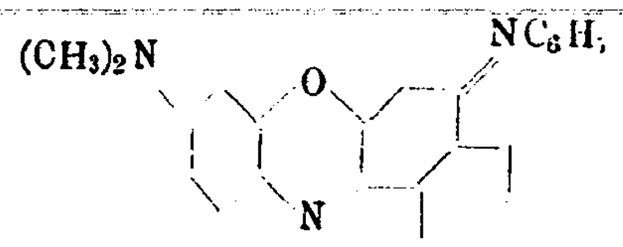
Der Körper zeigt in seinem ganzen Verhalten mit dem Gallocyaninanilid viel Verwandtschaft. Nehmen wir an, dass die Reaction hier in analoger Weise verläuft, d. h. dass hier der Anilinrest mit seinem Stickstoff in den Kern eingreift, so ist ein Eintritt desselben in die Parastelle des Naphtalins, als den angriffsfähigsten Punkt, wahrscheinlich, während beim Gallocyanin, welches lauter

besetzte Parastellen enthält, die Orthostelle in Anspruch genommen wurde.

Die Constitution des Körpers musste demnach der Formel:

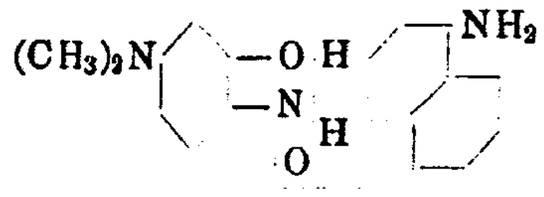


entsprechen. Der Umstand, dass die Base wasserfrei ist, scheint fast darauf hinzudeuten, dass hier eine Verlegung des Chinonimidrestes im Sinne der nachstehenden Formel stattgefunden hat:



Auch würden die nur schwach basischen Eigenschaften der Substanz mit dieser letzten Formel besser im Einklange stehen, als mit der ersteren.

Kommt nun dem Farbstoff wirklich die eine oder andere der beiden Formeln, welche vielleicht tautomer sind, zu, so muss derselbe in naher Beziehung zu einer auf anderem Wege dargestellten Farbstoffklasse stehen, zu dem Nilblau der Badischen Anilin- und Sodafabrik und den Analogen desselben. Das Nilblau bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethyl-Metaamidophenol auf α-Naphtylamin nach dem Schema:



und muss als Dimethylamidophenonaphtoxazim oder als Amidonaphtodimethylphenoxazimium aufgefasst werden.

Der aus Meldolablau und Anilin entstehende Farbstoff aber sollte nach obiger Auffassung seiner Constitution ein phenylirtes Nilblau sein.

Die Bildung eines phenylirten Nilblaus aber ist zu erwarten, wenn man das Nitrosodimethylmetaamidophenol auf Phenyl-α-Naphtylamin reagiren lässt.

Der Versuch hat diese Voraussetzung völlig bestätigt! Erhitzt man moleculare Mengen von salzsaurem Nitrosodimethylmetaamido-

phenol und Phenyl-α-Naphtylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so färbt sich die Masse bald grünlichblau und nach einiger Zeit scheiden sich grünschillernde Nadeln eines Farbstoffsalzes aus. Nachdem der Nitrosokörper völlig verschwunden war, wurde erkalten lassen, abgesaugt, das ausgeschiedene Product mit kaltem Alkohol gewaschen und wiederholt aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt.

Das erhaltene Chlorhydrat war in Aussehen und Farbennüance dem aus Meldolablau erhaltenen völlig ähnlich. Versetzte man die heisse alkoholische Lösung mit Ammoniak, so trat derselbe charakteristische Umschlag der blauen Farbe in Roth ein, und nach kurzer Zeit schieden sich die bekannten schillernden Nadeln der Base ab.

Die Analyse der Base ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{24}H_{19}N_3O$		Gefunden			
C	78.89	78.63	78.98	—	pCt.
H	5.20	5.58	5.22	—	»
N	11.50	—	—	11.45	»

Zur Feststellung der Identität beider Körper wurde der Schmelzpunkt der Base, neben der aus Meldolablau dargestellten, bestimmt. Beide Substanzen schmolzen gleichzeitig gegen 275°. Hr. Professor E. Hagenbach hatte die Güte die Absorptionsspectra der nach beiden Methoden dargestellten Chlorhydrate zu untersuchen und findet, dass sich dieselben völlig decken. Wir gestatten uns, an dieser Stelle Hrn. Hagenbach unsern verbindlichsten Dank auszusprechen. Ueber das Spectrum der Verbindung verdanken wir Demselben die folgenden Angaben.

Es lagen die Frauenhofer'schen Linien auf der beleuchteten Seite bei folgenden Zahlen:

A	α	B	C	D	E	b	F	G	H_1	H_2
154.	162.	169.	177.	198.	226.	231.	251.5.	302.	347.	353.

Bei Anwendung einer mässig verdünnten alkoholischen Lösung wird das Sonnenlicht stark zwischen 157 und 237 und wieder von 257 ab nach der violetten Seite des Spetrums hin absorbirt. Die rothen und ein Theil der blauen Strahlen werden durchgelassen, die Linien A und F sind scharf sichtbar, nebenbei auch a und b.

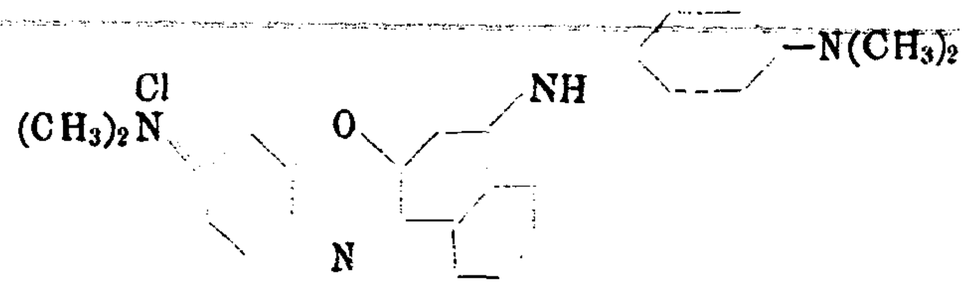
Verdünnt man die Lösung so stark, dass die blaue Farbe mit blossem Auge nicht mehr erkennbar ist, so lässt sich noch immer eine deutliche Absorption wahrnehmen, die sich dann auf die gelben und violetten Strahlen erstreckt.

In allen Fällen fängt der centrale Absorptionsstreifen genau bei 167 an und erstreckt sich bei starker Verdünnung bis 205. Auf der

violetten Seite ist in diesem Falle das Spectrum bis H sichtbar. Charakteristisch ist auch die Sichtbarkeit der Linien A, a, F, b.

In allen Fällen zeigten die Absorptionsstreifen beider Substanzen genau dieselbe Lage, es kann daher an Ihrer Identität nicht mehr gezweifelt werden, und die Constitution des Körpers entspricht mithin der oben angeführten Formel.

Da die Constitution des Anilineinwirkungsproductes für alle diese Körper maassgebend sein dürfte, so muss das Witt'sche Cyanamin zufolge seiner Bildung aus Meldolablau und Dimethylparaphenylendiamin ein Dimethylamidoderivat des Obigen sein und ihm die folgende Formel zukommen:



Selbstverständlich kann hier die Lage der doppelten Bindungen auch nach dem Naphtalinkern hin verlegt sein.

Der Analogie zufolge sollte durch Einwirkung von Ammoniak auf Meldolablau das Nilblau entstehen. Erhitzt man jedoch das Erstere mit alkoholischem Ammoniak, so scheint unter theilweiser Spaltung und in ähnlicher Weise, wie Witt bei der Einwirkung von alkoholischem Kali beobachtete, eine Bildung von Cyanamin einzutreten.

Ob Hr. Schlarb durch Einwirkung von Dimethylamin auf den Farbstoff bei Gegenwart von Cuprammoniumsulfat ein Ammoniakderivat erhalten hat, ist nicht ersichtlich, da analytische Belege, wie überhaupt in der ganzen Arbeit, auch hier fehlen.

Die ganze Reaction zeigt eine nicht zu verkennende Analogie mit der Bildung der Anilidochinone aus Chinonen und Aminen. Auch hier sind es hauptsächlich die schwächer basischen Amine wie das Anilin und seine Homologen, welche leicht und glatt reagiren, während von den Aminen der Fettreihe nur die secundären, wie das Dimethylamin, zu reagiren scheinen. Durch Einwirkung von Ammoniak konnte bisher kein Amidochinon in glatter Weise erhalten werden.

3. Muscarin.

Unter diesem, vielleicht nicht ganz glücklich gewählten Namen kommt ein Farbstoff in den Handel, welcher durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf das von Ebert und Merz entdeckte Dioxy-

naphtalin (2 : 7) entsteht. Das Muscarin[1]) wurde von Annaheim in der Farbenfabrik von Durand und Huguenin in Basel entdeckt. Seiner Entstehung zufolge sollte dasselbe ein hydroxylirtes Meldolablau sein.

Der Güte der HHrn. Durand und Huguenin verdanken wir ein Präparat des Farbstoffes, welches das ziemlich reine Chlorhydrat darstellte; im Laufe der Untersuchung haben wir uns den Körper selbst hergestellt, indem wir moleculare Mengen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Dioxynaphtalin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzten. Das Chlorhydrat der Base ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Durch Zusatz von nur wenig Salzsäure wird es aus dieser Lösung in feinen violetten Nadeln fast völlig abgeschieden.

Auf tannirte Baumwolle färbt es in einer Nuance an, welche reiner und blaustichiger ist, als diejenige des Meldolablaus.

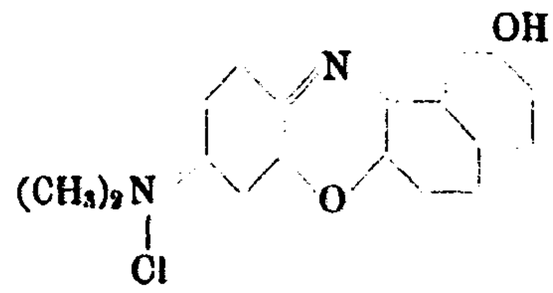
Trotz wiederholter Reinigung des Körpers ergab die Analyse Zahlen, welche nicht gerade scharf auf die vermuthete Formel $C_{18}H_{15}N_2O_2Cl$ stimmten. Es wurde stets der Kohlenstoff zu niedrig, der Wasserstoff zu hoch gefunden, sodass die Zahlen fast besser mit der um 2 Wasserstoffatome reicheren Formel $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$ in Einklang zu bringen waren.

	Berechnet		Gefunden			
	f. $C_{18}H_{15}N_2O_2$	f. $C_{18}H_{17}N_2O_2$	I.	II.	III.	
C	66.15	65.75	65.32	—	—	pCt.
H	4.58	5.17	5.56	—	—	»
N	8.75	8.50	—	8.73	—	»
Cl	10.90	10.80	—	—	11.37	»

Das dem Meldolablau ganz analoge Verhalten des Körpers, die Zusammensetzung des unten beschriebenen Anilids, sowie die Thatsache, dass bei der Bildung des ersteren stets ein Theil des Nitrosodimethylanilins zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt wird, spricht jedoch so deutlich für die wasserstoffärmere Formel, dass wir uns trotzdem für dieselbe entschieden haben, umsomehr als die Reinigung des Körpers einige Schwierigkeiten bietet, und die Fehler der Analyse einer mangelhaften Reinheit zugeschrieben werden konnten.

[1]) Nach Mittheilung des Hrn. Dr. Annaheim ist der Name von der blauen Blüthe der Traubenhyazinthe (Muscari brotryoides) hergeleitet, hat also mit dem gleichnamigen Alkaloïd des Fliegenschwamms, sowie mit Fliegen überhaupt, nichts zu thun.

Die Constitution der Substanz würde somit der nachstehenden Formel entsprechen:



Aus den wässrigen Lösungen der Muscarinsalze scheidet Ammoniak die Base in Form eines violettschimmernden Niederschlags ab. Wendet man statt des Ammoniaks Kali- oder Natronhydrat an, so löst sich der Anfangs entstehende Niederschlag im Ueberschuss dieses Reagens zu einer braungelben Flüssigkeit, welche beim Uebersättigen mit Salzsäure das Chlorhydrat in kleinen violetten Nadeln abscheidet. Augenscheinlich wird diese Alkalilöslichkeit durch das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe bedingt.

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid geht das Muscarin in ein gelb gefärbtes Acetylderivat über, doch ist die Bildung dieses Körpers wenig glatt und es wurde auf eine weitere Untersuchung desselben verzichtet.

Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Dioxynaphtalin entsteht ein rothvioletter Farbstoff, welcher jedenfalls der einfachste Repräsentant der vorliegenden Farbstoffklasse ist.

Anilin reagirt auf die Salze des Muscarins fast mit noch grösserer Leichtigkeit als auf die des Naphtolblaus.

Das Chlorhydrat der entstehenden Base bildet cantharidengrüne Nadeln, welche sich in heissem Alkohol mit grünlich blauer Farbe lösen. Die Base fällt daraus auf Zusatz von Ammoniak in braunschillernden Nadeln, ihre Lösung ist roth gefärbt.

Die Analyse des Chlorhydrats stimmte scharf auf die Formel $C_{24}H_{20}N_3O_2Cl$:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	69.15	69.14	—	—	pCt.
H	4.79	5.16	—	—	»
N	10.05	—	10.30	—	»
Cl	8.50	—	—	8.41	»

Die Reaction war auch hier, wie beim Naphtolblau durch Einwirkung gleicher Moleküle Anilin und Muscarin unter Austritt eines Wasserstoffmoleküls vor sich gegangen, entsprechend der Gleichung:

$$C_{18}H_{14}N_2O_2Cl + C_6H_5NH_2 = C_{24}H_{20}N_3O_2Cl + H_2.$$

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass bei der Reaction von Anilin auf Oxazimfarbstoffe der Anilinrest mit Stickstoffbindung in den Kern eintritt.

Wie Anilin wirken andere primäre Amine der aromatischen und einige secundäre der Fettreihe. Dabei scheint die zur Imidgruppe des Oxazimringes in Para befindliche Stelle bevorzugt zu werden.

Beim Gallocyanin, wo eine solche Parastelle nicht vorhanden ist, wird der Anilinrest durch die labile Carboxylgruppe in deren Stelle, also in Ortho zum Imidstickstoff, dirigirt. Die Reaction scheint aber nur dann einzutreten, wenn eine solche leicht verdrängbare Gruppe an dieser Stelle vorhanden ist.

Resorufin (Oxyphenoxazon) und Resorufamin (Amidophenoxazon oder Oxyphenoxazim), welche besetzte Para- aber freie Orthostellen enthalten, reagiren nicht mit Anilin oder analogen Basen, während beim Gallocyanin, wo die Parastelle durch Hydroxyl, die Orthostelle durch die Carboxylgruppe besetzt ist, die Reaction mit grosser Leichtigkeit vor sich geht.

Basel, Universitätslaboratorium.

450. R. Nietzki und Emil Rehe: Ueber Dinitrochlortoluol und die Synthese von Azinfarbstoffen mittels desselben.

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

Ueber die Dinitroderivate gechlorter Toluole war bisher noch sehr wenig bekannt. Zweck der vorstehenden Arbeit ist, diese Lücke auszufüllen und zugleich einige neue Farbstoffe aus der Klasse der Indamine und Eurhodine in ähnlicher Weise darzustellen, wie dieses von Nietzki und Ernst mit Hülfe des asymmetrischen Dinitrochlorbenzols geschehen ist.

Orthochlortoluol (nach Sandmeyer's Methode aus *o*-Toluidin dargestellt) wird durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure in ein Dinitroderivat übergeführt. Auf 1 Theil des Chlortoluols wurden 3 Theile Salpetersäure von 1.48 spec. Gewicht und 9 Theile concentrirte Schwefelsäure angewandt. Zunächst wird das Chlortoluol unter Kühlung in das Säuregemisch eingetragen und alsdann einige Stunden auf 80° erhitzt. Beim Aufgiessen auf Eis schied sich der Nitrokörper in Form eines theilweise krystallinisch erstarrenden Oels ab

Die Krystalle wurden von dem Oel getrennt. Letzteres ging nach monatelangem Stehen bis auf einen kleinen Rest in Krystalle über, welche sich mit den zuerst gewonnenen als identisch erwiesen, und da diese sich als einheitliches Product erkennen liessen, scheint die Bildung von Isomeren nur in verschwindend kleiner Menge stattzufinden. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Hauptproduct bildet nahezu farblose, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 45°.

Die Analyse zeigte, dass hier Dinitrochlortoluol vorlag.

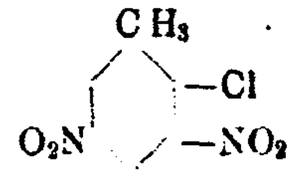
Ber. für $C_7H_5N_2O_4Cl$		Gefunden		
C	39.2	38.96	—	— pCt.
H	2.3	2.43	—	— »
N	12.93	—	13.21	— »
Cl	16.39	—	—	16.13 »

Die Stellung dieses Dinitrochlortoluols wird durch folgende Thatsachen festgestellt:

1. Durch Erhitzen des Körpers mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein Dinitrotoluidin vom Schmelzpunkt 208°, welches sich mit dem von Städel[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitro-*o*-kresoläthyläther gewonnenen Dinitro-*o*-toluidin identisch zeigte.

2. Durch Kochen des Dinitrochlortoluols mit alkoholischer Kalilauge geht dieses in das bei 85° schmelzende, von Nölting und Salis[2]) untersuchte Dinitro-*o*-kresol über.

Aus der bekannten Constitution dieser beiden Körper ergiebt sich die Stellung der Nitrogruppen im Dinitrochlortoluol nachstehender Formel gemäss:



Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dinitrochlortoluol leicht in ein Chlortoluylendiamin übergeführt.

Dasselbe krystallisirt im freien Zustande aus Wasser in centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 73°.

Ber. für $C_7H_5Cl(NH_2)_2$		Gefunden		
C	53.67	53.99	—	pCt.
H	5.4	5.67	—	»
N	17.89	—	17.75	»

[1]) Liebig's Annalen 217, 183.
[2]) Diese Berichte XIV, 987.

Die Salze der Base sind gut krystallisirbar, aber im Wasser ziemlich leicht löslich. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat.

Das Dinitrochlortoluol zeigt die gleiche Reactionsfähigkeit wie das entsprechende Benzolderivat, das Chloratom wird durch Behandlung mit Aminen sehr leicht gegen den Rest der Amidogruppe eingetauscht.

Das durch Einwirkung von Anilin entstehende Dinitrotolylphenylamin bildet schöne rothe Blättchen vom Schmelzp. 169°.

	Berechnet	Gefunden	
C	57.14	57.08	— pCt.
H	4.03	4.25	— »
N	15.38	—	15.70 »

Bei der Einwirkung auf *p*-Phenylendiamin scheint die Reaction beim Dinitrochlortoluol entschieden weiter zu gehen als bei Anwendung des Dinitrochlorbenzols. Während hier fast ausschliesslich das primäre Einwirkungsproduct (Dinitroamidodiphenylamin) entsteht, wirken mit Vorliebe 2 Moleküle Dinitrochlortoluol auf ein Molekül des Diamins unter Bildung eines Tetranitroditolyl-*p*-phenylendiamins von der Formel $C_7H_5(NO_2)_2 . NHC_6H_4NHC_7H_5(NO_2)_2$.

Das Dinitrotolylamidophenylamin bildet in Alkohol schwer lösliche, bei 170° schmelzende, fast schwarze Nadeln. In heisser, verdünnter Schwefelsäure ist es leicht löslich. Beim Erkalten scheidet diese Lösung ein gelbes Sulfat ab.

Die Analyse des Körpers entsprach der erwarteten Formel $C_{13}H_{12}N_4O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
C	54.13	53.87	— pCt.
H	4.16	4.48	— »
N	19.44	-	19.63 »

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 210° schmelzendes Acetylderivat.

Das oben erwähnte Tetranitroditolyl-*p*-phenylendiamin lässt sich, vermöge seiner Unlöslichkeit in heissen verdünnten Säuren, leicht von ersterem Product trennen. Es wurde durch Krystallisation aus Nitrobenzol, dem einzigen brauchbaren Lösungsmittel, gereinigt. Es bildet kleine, braunrothe, über 330° schmelzende Nadeln. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel $C_{19}H_{16}N_6O_8$.

	Berechnet	Gefunden
N	17.99	18.10 pCt.

Es wurden ferner dargestellt [1]):

Dinitrotolyl-β-Naphtylamin, hellrothe, bei 142° schmelzende Prismen.

Dinitroditolylamin mit Dinitrochlortoluol und *o*-Toluidin, braune Nadeln, Schmelzpunkt 135°.

Dinitroamidoditolylamin mit Dinitrochlortoluol und *m*-Toluylendiamin. Broncene, bei 148° schmelzende Blättchen.

Durch Einwirkung von Dinitrochlortoluol auf Dimethylparaphenylendiamin ensteht ein Körper, welcher sich von dem oben beschriebenen Dinitrotoluylamidophenylamin durch die Gegenwart von 2 Methylgruppen an Stelle der Amidowasserstoffe unterscheidet. Dieser Körper beanspruchte um so mehr ein erhöhtes Interesse, als er voraussichtlich durch Reduction in eine Base übergeführt werden konnte, welche sich von der Leukobase des von Witt entdeckten Toluylenblaus nur durch die Stellung einer Methylgruppe unterscheidet.

Der durch Einwirkung oben genannter Reagentien erhaltene Nitrokörper bildet braunschwarze Nadeln, welche sich leicht in heissen verdünnten Mineralsäuren lösen.

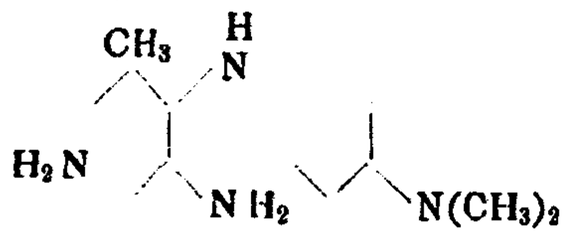
	Berechnet		Gefunden
C	56.96	56.77	— pCt.
H	5.03	5.38	— »
N	17.70	—	17.88 »

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper leicht reducirt, und concentrirte Salzsäure scheidet aus der Reductionsflüssigkeit ein farbloses krystallinisches Zinndoppelsalz aus.

Das durch Entzinnen erhaltene salzsaure Salz ist sehr leicht oxydirbar und konnte deshalb nicht rein dargestellt werden.

Schon an der Luft, leichter durch Oxydationsmittel, geht es in einen blauen, in seiner Nüance dem Toluylenblau ähnlichen Körper über.

Der Base muss ihrer Entstehung zufolge die folgende Constitutionsformel zukommen,



während in der Leukobase des Toluylenblau's die Methylgruppe sich zum Imidstickstoff in Metastellung befindet. Es wurde nun aus der Base der dem Toluylenroth entsprechende Eurhodinfarbstoff dargestellt, wobei wir uns des folgenden Verfahrens bedienten.

---

[1]) Vergl. E. Rehe, Inauguraldissertation. Basel 1891.

30 g des bei der Reduction erhaltenen Zinndoppelsalzes wurden in ca. 1 Liter Wasser gelöst und die Lösung durch Zusatz von Calciumcarbonat völlig neutralisirt. Man fügt nun 30 g Weldonbraunstein (von 60 pCt. MnO_2) hinzu und erhitzt solange auf dem Wasserbade, bis die Farbe völlig in Rothbraun umgeschlagen ist und ein Tropfen auf Filtrirpapier nicht mehr mit blauem Rand ausfliesst.

Nach dem Abfiltriren befindet sich das Azin im Rückstand, und muss durch Auskochen mit Alkohol dem vorhandenen Braunstein entzogen werden.

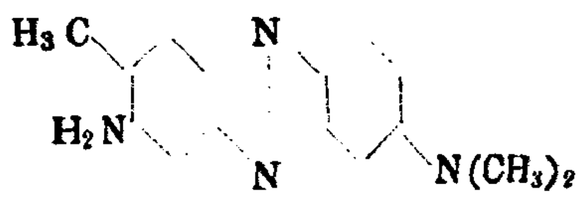
Durch Fällen mit Wasser und Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol konnte der Körper in hübschen kupferglänzenden Nadeln erhalten werden.

Die Base ist bei 100° getrocknet wasserfrei und unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Witt'schen Toluylenroth, welches sein Krystallwasser erst bei 160° verliert. In heissem Wasser löst sie sich mit gelbbrauner Farbe in Aether mit der bekannten grüngelben Fluorescenz, die der ganzen Farbstoffklasse eigen ist. Die Salze sind denen des Toluylenroths sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch von diesen durch eine gelbstichigere Nüance, welche die Seidenfärbung zeigt. Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht hier wie dort eine grüne Lösung, welche beim Verdünnen den bekannten Uebergang durch Blau in Roth zeigt.

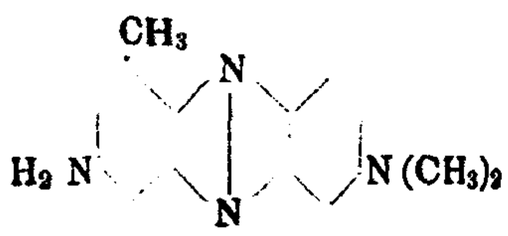
Die Analyse der Base bestätigte die Formel: $C_{15}H_{16}N_4$

	Berechnet	Gefunden	
C	71.42	71.53	— pCt.
H	6.33	6.69	— »
N	22.22	—	22.09 »

Die Constitution des Körpers ist durch die Bildung gegeben, und der Unterschied vom Toluylenroth wird durch folgende Formeln verdeutlicht:



Toluylenroth



Isomerer Körper.

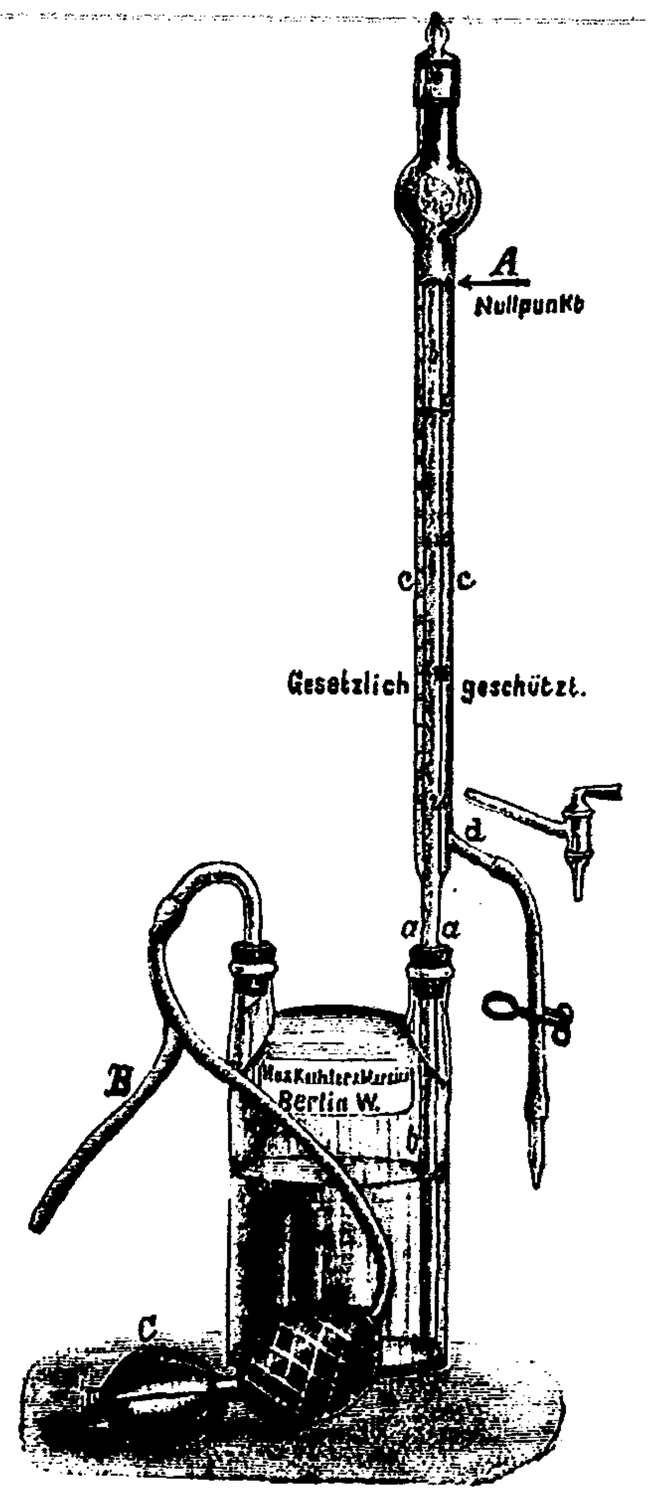
Basel, Universitätslaboratorium.

451. Stanislaus Krawczynski: Ein neuer Titrirapparat mit automatischer Einstellung des Nullpunktes.

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

Zur Erläuterung des nebenstehend abgebildeten Apparates diene Folgendes: Die einzelnen Theile sind

1. eine zweihalsige Woulff'sche Flasche von beliebigem Inhalte (1 — 2 Liter gewöhnlich ausreichend),
2. die Bürette mit automatischer Einstellung des Nullpunktes,
3. ein Doppelgebläse *C* mit seitlichem Rohr *B* zum Ablassen der gepressten Luft.



Die Bürette besteht aus 2 Röhren, dem inneren, oben und unten offenen Rohre *b* und dem äusseren Rohre *c*, welches bei *a* mit dem Rohre *b* verschmolzen ist und oben etwa 5 cm über der Skala sich zu einer Kugel erweitert. Das Ansatzrohr *d*, welches mit Gummischlauch, Quetschhahn und Ausflussspitze oder auch mit Glashahn versehen wird, dient zum Ablassen der Titrirflüssigkeit.

Die Bürette wird mittels eines guten Korkes senkrecht in den einen Hals der Woulff'schen Flasche eingesetzt, so dass das Rohr *b* bis an den Boden reicht, während der andere Hals der Flasche mit einem gebogenen Glasrohre versehen ist, an dem sich das Doppelgebläse *c* befindet. Beim Gebrauch des Gebläses steigt die Flüssigkeit in das Rohr *b* und fliesst in das Rohr *c* über; das Ansatzrohr *B* des Gebläses wird hierbei mit den Fingern zugedrückt. Sobald der Nullpunkt *A* über-

schritten, lässt man das Ansatzrohr *B* los, und die Flüssigkeit stellt sich bei *A* von selbst auf den Nullpunkt ein. Für lichtempfindliche Lösungen wird der Apparat aus braunem Glase hergestellt.

Der gesetzlich geschützte Apparat wird von der Fabrik chemischer Apparate, Max Kaehler & Martini, Berlin W., angefertigt.

452. S. Landau: Zur Kenntniss des Mesitylens.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLXXXXIV.]

(Eingegangen am 8. October.)

In der Reihe der Amidoderivate des Mesitylens fehlten zur Zeit diejenigen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. S. Gabriel habe ich es unternommen, das ω-Mesitylamin und das ω_2-Diamidomesitylen vermittelst der von ihm vorgeschlagenen Methode zu bereiten.

I. ω-Mesitylamin und Derivate.

1) ω-Mesitylphtalimid, $(CH_3)_2 . C_6H_3 . CH_2 . N : C_8H_4O_2$.

Gleiche Gewichtstheile ω-Mesitylbromid $(CH_3)_2 . C_6H_3 . CH_2Br$ und Phtalimidkalium werden in einem Mörser sorgfältig verrieben, alsdann im Oelbad erst eine halbe Stunde bei 220° und dann allmählich bis 235° etwa zwei Stunden lang erhitzt. Eine Probe der braunen, teigigen Masse muss beim Erkalten völlig erstarren. Das Reactionsproduct wird zerkleinert, behufs Entfernung des Bromkaliums mit Wasser ausgekocht und zuletzt durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge in der Kälte von Phtalimid befreit. Aus Eisessig fällt das Mesitylphtalimid in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 157° aus; sie sind in heissem Eisessig und Alkohol leicht löslich, viel schwerer in Aether, Benzol, Chloroform.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_2$	Gefunden	
C	76.98	76.77	— pCt.
H	5.66	5.92	— »
N	5.28	—	5.30 »

2) ω-Mesitylphtalaminsäure,

$COOH . C_6H_4CO . NH . CH_2 . C_6H_3(CH_3)_2$.

Die Phtalimidverbindung wurde mit 10procentiger Kalilösung auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Salzsäure fiel die freie Aminsäure aus. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 152° und ist unlöslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3$	Gefunden I.	II.
C	72.09	72.23	— pCt.
H	6.00	6.44	— »
N	4.95	—	4.94 »

Das Silbersalz der Mesitylphtalaminsäure ist ein weisser krystallinischer Niederschlag und zersetzt sich oberhalb 182°.

	Ber. für $C_{17}H_{16}NO_3Ag$	Gefunden
Ag	27.69	27.70 pCt.

3) Salzsäure und Mesitylphtalaminsäure.

2 g Mesitylphtalaminsäure wurden mit der 5fachen Menge concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler 3 Stunden lang gekocht in der Erwartung, dass die Aminsäure unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser sich in die zugehörige Aminbase und Phtalsäure spalten werde. Die Einwirkung vollzog sich jedoch nach dieser Richtung blos zum kleinsten Theile (0.5 g salzsaures Salz), während der grössere Theil der angewandten Säure in das Imid zurückgegangen war[1]).

4) Salzsäure und Mesitylphtalimid.

Da die Mesitylphtalaminsäure durch kochende Salzsäure nur theilweise in das Amin übergeführt wird, wurde in der Folge das nachstehende Verfahren eingeschlagen.

Man schliesst das Mesitylphtalimid mit der 5fachen Menge concentrirter Salzsäure in ein Glasrohr ein und erhitzt es etwa 6 Stunden lang auf 190—200°. Der Rohrinhalt wird filtrirt, der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt das salzsaure Salz des Mesitylamins, mit etwas Phtalsäure vermengt. Zur Trennung von der letzteren wird das gelbliche Pulver in möglichst wenig kaltem Wasser

[1]) Die Rückbildung des Imids aus Aminsäuren ist in analogen Fällen mehrfach beobachtet worden; s. Gabriel, *diese Berichte* XXII, 3256.

aufgenommen und von der viel schwerer löslichen Phtalsäure abfiltrirt. Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats scheidet festes Kaliumhydroxyd ein braunes Oel aus, welches, von dem Wasser getrennt, mit Kali getrocknet und hierauf destillirt,

ω-Mesitylamin, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NH_2$

liefert. Die Base ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die stark nach Häringslake riecht, und siedet unzersetzt bei 217—218° bei einem Barometerstand von 756 mm. An der Luft zieht sie mit grosser Begierde Kohlensäure an, welchem Umstande es zugeschrieben werden muss, dass bei wiederholten Verbrennungen Kohlenstoff und Wasserstoff regelmässig zu niedrig gefunden wurden.

Ber. für $C_9H_{13}N$		Gefunden	
C	80.00	78.72 pCt.	mittlere Zahlen
H	9.63	9.23 »	
N	10.37	10.57 »	

Das Chlorhydrat krystallisirt in 4seitigen Prismen vom Schmelzpunkt 244°.

Ber. für $C_9H_{14}NCl$		Gefunden
C	62.97	62.52 pCt.
H	8.10	8.64 »

Das salpetersaure Salz krystallisirt in langen, weissen Nadeln.

Ber. für $C_9H_{14}N_2O_3$		Gefunden
C	54.54	54.36 pCt.
H	7.07	7.56 »

Das Pikrat krystallisirt in gelben, rhombischen Krystallen, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_7$		Gefunden
N	15.38	15.13 pCt.

Das Chlorplatinat tritt in goldgelben, 6seitigen Blättern vom Schmelzpunkt 204° auf.

Ber. für $C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$		Gefunden
Pt	28.64	28.61 pCt.

ω-Mesitylacetamid, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2 . NH . CO . CH_3$.

5 g salzsaures Mesitylamin wurden mit 2.5 g essigsaurem Natron und 10 g Essigsäureanhydrid erhitzt, und die überschüssige Säure nahezu vollständig verdampft. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, das alsbald erstarrte und hierauf mit wenig Wasser ausgekocht wurde. Aus heissem Wasser fällt die Verbindung zunächst in kleinen Oeltropfen aus, welche nach längerem Stehen in der Kälte in zolllangen Nadeln anschiessen. Aus verdünntem Eisessig und Alkohol krystallisirt der Körper in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 78°.

Ber. für $C_{11}C_{15}NO$	Gefunden
N 7.06	7.83 pCt.

ω-Mesitylbenzamid, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2 . NH . CO . C_6H_5$,
bildet sich beim Schütteln einer wässrigen Lösung von salzsaurem Mesitylamin mit überschüssigem Natronhydrat und Benzoylchlorid. Das Amid scheidet sich in gelblichen Oeltropfen aus, welche durch Reiben und längeres Stehen in der Kälte erstarren. Aus einer concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt die Verbindung in weissen, kugelförmig zusammengeschossenen Nadeln vom Schmelzpunkt 78°; sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Ber. für $N_{16}N_{17}NO$	Gefunden
N 5.85	6.01 pCt.

ω-Mesitylharnstoff, $NH_2 . CO . NH . CH_2 (CH_3)_2 C_6H_3$.

Erwärmt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Mesitylamin mit der berechneten Menge (1 Mol.) Kaliumcyanat, so fällt alsbald ein voluminöser Brei von Mesitylharnstoff aus. Das Product wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, hierauf mit wenig Wasser mehrmals ausgekocht und alsdann aus heissem Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 181° gewonnen.

Die Verbrennungen ergaben trotz mehrfacher Wiederholung mit neuem Material stets etwas zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O$	Gefunden I	II	III	IV	V	
C	67.41	66.02	65.48	65.79	65.47	—	pCt.
H	7.86	8.40	8.29	8.35	8.23	—	»
N	15.53	—	—	—	—	15.73	»

ω-Mesitylthioharnstoff, $NH_2.CS.NH.CH_2.(CH_3)_2C_6H_3$.

Salzsaures Mesitylamin und Rhodankalium wurden in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Umsetzung vollzieht sich sofort, jedoch findet keine Ausscheidung statt, da der Körper in heissem Wasser gelöst bleibt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird das Product aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält feine, weisse Nadeln, welche sich in Alkohol und Eisessig leicht lösen, nach längerem Stehen an der Luft gelb färben und bei 135° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2S$	Gefunden
S 16.49	16.54 pCt.

Di-ω-mesitylthioharnstoff, $CS[NH.CH_2.(CH_3)_2C_6H_3]_2$.

Bringt man etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff tropfenweise mit Mesitylamin zweckmässig in alkoholischer Lösung zusammen, so tritt unter starker Erwärmung eine Reaction

ein. Die erstarrte Masse wird mit Alkohol oder Wasser zwei Stunden lang gekocht, bis Schwefelwasserstoff nicht mehr entweicht. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Product in dünnen, langen Nadeln, welche bei 165° schmelzen.

Ber. für $C_{19}H_{24}N_2S$		Gefunden
N	8.96	8.85 — pCt.
S	10.25	— 10.57 »

Allylmesitylthioharnstoff, $C_3H_5.NH.CS.NH.CH_2(CH_3)_2C_6H_3$ bildet sich, wenn man Allylsenföl in berechneter Quantität tropfenweise auf Mesitylamin einwirken lässt. Es resultirt eine syrupähnliche Flüssigkeit, die langsam erstarrt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird aus wenig Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 91° erhalten.

Ber. für. $C_{13}H_{18}N_2S$		Gefunden
S	13.67	13.47 pCt.

Dinitromesitylacetamid, $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2CH_2.NH.CO.CH_3$. Die im Vorhergehenden beschriebene Acetylverbindung des Mesitylamins, wurde in die 4—5fache Menge mit Eiswasser gekühlter, rauchender Salpetersäure nach und nach eingetragen. Das Amid löste sich auf unter dunkler Rothfärbung, welche rasch verschwand. Die Lösung wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen, wobei der Nitrokörper sich als gelbe Schleimmasse absetzte. Nach dem Neutralisiren der Säure mit Ammoniak fiel eine weitere Portion derselben Verbindung krystallinisch aus. Das Nitroproduct krystallisirt aus einem heissen Gemisch von Wasser und Alkohol in langen, dünnen, schwachgelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 162°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Säuren, wenig in kaltem Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{13}N_3O_5$		Gefunden
C	49.43	49.25 — pCt.
H	4.87	5.44 — »
N	15.73	— 15.49 »

Dinitromesitylamin, $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2CH_2.NH_2$

Die Spaltung des vorstehenden Acetamids vollzieht sich durch Behandeln mit Salzsäure (vom spec. Gew. 1.1) im Schiessrohr bei 150°. Der Röhreninhalt wird zur Trockne eingedampft, und es hinterbleibt das Chlorhydrat des Amins. Die mit Alkali freigemachte Base stellt eine braune, geruchlose Flüssigkeit dar, welche wegen ihrer voraussichtlich leichten Zersetzbarkeit der Destillation nicht unterzogen wurde.

Das Chlorhydrat krystallisirt in rosafarbenen Blättchen, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in conc. Salzsäure und absol. Alkohol.

Ber. für $C_9H_{12}N_3O_4Cl$		Gefunden
Cl	13.57	13.66 pCt.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in langen, hellgelben Prismen, welche bei 220° sich zersetzen; es ist unlöslich in Alkohol.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_6O_{11}$		Gefunden
C	39.64	39.23 pCt.
H	3.08	3.41 »

Das Chlorplatinat fällt aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen aus.

Ber. für $C_{18}H_{34}N_6O_8PtCl_6$		Gefunden
Pt	22.68	22.48 pCt.

Bei der Reduction des Dinitromesitylamins mit Zinn und Salzsäure wurde eine charakterisirbare Base nicht erhalten.

II. *ω_2-Diamidomesitylen und Derivate.*

1. ω_2-Diphtalimidomesitylen, $CH_3.C_6H_3.(CH_2.N:C_8H_4O_2)_2$.

ω_2-Dibrom- oder ω_2-Dichlormesitylen werden mit 2 Mol. Phtalimidkalium im Mörser fein verrieben und im Oelbade auf 220—240° erhitzt. Nach etwa ½ Stunde ist die Reaction zu Ende, indem sich eine braune, steinharte Masse gebildet hat. Das Product ist aus dem Rundkolben schwer zu entfernen; es empfiehlt sich deshalb, letzteren, wenn er noch heiss ist, in kaltes Wasser zu tauchen und nach dem Zersprengen des Kolbens die Masse vom Glase zu trennen. Das Wasser wird hierauf zum Kochen gebracht und abfiltrirt. Zur Entfernung des Phtalimids zieht man das Product mit kalter, verdünnter Natronlauge aus und krystallisirt es aus heissem Nitrobenzol um. Die Krystallmasse wird auf Thon gestrichen und dann aus Eisessig nochmals krystallisirt. Die so erhaltenen, bräunlich gefärbten Nadeln zeigen den Schmelzpunkt von 244°. In Alkohol und sonstigen niedrig siedenden Lösungsmitteln ist die Verbindung fast unlöslich.

Ber. für $C_{25}H_{18}N_2O_4$		Gefunden		
C	73.17	73.88	—	pCt.
H	4.39	4.65	—	»
N	6.83	—	7.0	»

2. Mesitylendiphtalaminsäure, $CH_3.C_6H_3.[CH_2NH.CO.C_6H_4.CO_2H]_2$.

Wässeriges Alkali führt die Diphtalylverbindung nur schwierig in die Aminsäure über. Die Reaction verläuft weit leichter und vollständiger bei Anwendung von verdünnter, alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze. Das Kochen wird am Rückflusskühler so lange fortgesetzt, bis alle Substanz in Lösung gegangen ist. Der Alkohol wird

hernach weggedampft, das leichtlösliche Kalisalz in viel Wasser aufgenommen und die Aminsäure mit Salzsäure freigemacht, wobei sie als schleimige Masse ausfällt. Durch wiederholtes Lösen in verdünntem Ammoniak, Filtriren und Zusatz von Salzsäure, erhält man die Verbindung in weissen Prismen vom Schmelzpunkt 187°. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich. Das aus dem Ammoniumsalz dargestellte Silbersalz ist schwer löslich und krystallisirt in weissen Blättchen, die sich in trockenem Zustand rasch violet färben.

Ber. für $C_{25}H_{20}N_2O_6Ag_2$	Gefunden
Ag 32.72	32.46 pCt.

Längeres Kochen mit conc. Salzsäure führt die Mesitylendiphalaminsäure in das Diamin über; ebenso wie bei der analogen Monoaminsäure ist jedoch die Reaction keine vollständige, es findet vielmehr eine Rückbildung des Diimids statt. Die Spaltung musste deshalb auch hier im geschlossenen Rohr vorgenommen werden.

3. ω_2-Diamidomesitylen, $CH_3.C_6H_3(CH_2.NH_2)_2$.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Schiessrohr auf 200—220° verwandelt sich die Diphtalylverbindung vollständig in das Diamin. Der Röhreninhalt wird von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt, letztere mit kaltem Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Man nimmt den Rückstand in wenig kaltem Wasser auf und filtrirt von der schwerer löslichen Phtalsäure ab. Die Lösung des Chlorhydrats wird im Scheidetrichter mit festem Kali versetzt, das ausgeschiedene braune Oel getrocknet und hierauf destillirt. Das Diamin geht als wasserhelle Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch bei 268° über. An der Luft zieht es mit grosser Begierde Kohlensäure an und liefert mit Säuren gut krystallisirte, sehr leicht lösliche Salze. Das Pikrat und Chlorplatinat sind dagegen in Wasser schwer löslich.

Das Pikrat krystallisirt in kleinen hellgelben Nädelchen, die sich bei 235° energisch zersetzen.

Ber. für $C_{21}H_{20}N_8O_{14}$	Gefunden
C 41.40	41.10 — pCt.
H 3.28	3.75 — »
N 18.42	— 18.59 »

Das Platinsalz krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 255° zerfallen:

gef. 34.97 pCt., ber. für $C_9H_{16}N_2Cl_6Pt$: 35.23 Pt.

Zur Darstellung der Diacetylverbindung mischt man das salzsaure Diamin mit der berechneten Quantität entwässerten Natriumacetats, fügt die 5—6fache Menge Essigsäureanhydrid hinzu und er-

wärmt auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde lang. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der Lösung erhält man weisse Nadeln, welche bei 165° schmelzen. Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, conc. Salzsäure, Benzol und Chloroform und giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirtes Doppelsalz.

Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C	61.41	61.18 pCt.
H	7.08	7.41 »

453. Hugo Cassirer: Zur Kenntniss des *o*-Cyan- und *o*-Nitrobenzylchlorids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLXXXXV.]

(Eingegangen am 8. October.)

I. Ueber o-Cyanbenzylchlorid [1])

und seine Derivate liegt bereits eine Reihe von Untersuchungen vor. Ich habe einige weitere Versuche mit jenem Chloride angestellt.

1. o-Cyanbenzylchlorid und Natriumphenolat, resp. -alkoholat.

Gabriel hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von Salpetrigsäure auf *o*-Cyanbenzylamin statt des erwarteten *o*-Cyanbenzylalkohols das isomere Phtalimidin entsteht.

Aus dem *o*-Cyanbenzylalkohol sollte man nun durch Wasserstoffzufuhr einen Amidoalkohol, $C_6H_4{<}^{CH_2\,.\,NH_2}_{CH_2\,.\,OH}$ und aus diesem durch Wasserabspaltung eine Verbindung $C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}NH$ erhalten.

Ich versuchte daher, mit Umgehung des anscheinend nicht existenzfähigen *o*-Cyanbenzylalkohols, zunächst Aether desselben $CN\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,OR$ direct zu bereiten, um diese alsdann zu $NH_2\,CH_2\,C_6H_4\,CH_2\,OR$ zu reduciren. Das gewünschte Ziel wurde nicht erreicht, weil die Reduction fast völlig resultatlos verlief. Die dargestellten Aether sind im Folgenden beschrieben.

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 2231, XX, 2499; Gabriel und Otto, diese Berichte XX, 2222; Gabriel und Hausmann, diese Berichte XXII, 2017, XXII, 2019; Eichelbaum, XXII, 2973; Gabriel und Day, diese Berichte XXIII, 2479; Drovy, ebend. XXIV, 2563.

Eine Lösung von 1.15 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 4.7 g Phenol versetzt, alsdann mit einer Lösung von 7.65 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 25 ccm Alkohol vermischt, darnach auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Wasser nicht mehr alkalisch reagirte, nun mit Wasser versetzt und der Alkohol vertrieben. Es schied sich ein Körper aus, der aus Ligroïn in weissen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 63 — 65° anschoss. Die Verbindung ist

ω-Phenoxy-*o*-tolunitril, $CN . C_6H_4 . CH_2 . O . C_6H_5$.

	Ber. für $C_{14}H_{11}ON$	Gefunden	
C	80.38	80.22	— pCt.
H	5.26	5.39	— »
N	6.70	—	7.00 »

Versucht man die Cyangruppe des neuen Nitrils mittels Natrium und Alkohol in den Complex CH_2NH_2 umzuwandeln, so wird sie abgespalten.

Schon bei dem Versuche, das Benzonitril zu reduciren, war man auf ähnliche Schwierigkeiten gestossen: A. W. von Hofmann hat daher zunächst das Thiamid aus dem Nitril dargestellt und alsdann dieses durch Reduction mit Zink und Salzsäure in Benzylamin verwandelt. Denselben Weg schlug ich nunmehr ebenfalls ein. Zu dem Ende wurden 5 g ω-Phenoxytolunitril in 10 ccm alkoholischem Ammoniak gelöst; die Lösung sättigte man mit Schwefelwasserstoff und erhitzte sie dann im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf 100°. Das Reactionsproduct wurde in kaltes Wasser eingegossen, und die ausgeschiedene Verbindung aus verdünntem Alkohol in feinen hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 84° erhalten.

Sie ist das erwartete

ω-Phenoxy-*o*-toluylthiamid, $NH_2 . CS . C_6H_4 . CH_2 . O . C_6H_5$.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NOS$	Gefunden	
C	69.13	68.96	— pCt.
H	5.35	5.61	— »
N	5.76	—	5.99 »

Versuche, das Thiamid in der von Hofmann beschriebenen Weise zu reduciren, führten zur völligen Zersetzung der Substanz, sodass auch auf diesem Wege die gesuchte Base nicht erhalten werden konnte.

Es wurden nun entsprechende Versuche mit dem Aethyl-Aether des *o*-Cyanbenzylalkohols wiederholt, welchen man, wie folgt, bereitete.

1.15 g Natrium wurden in ca. 40 ccm abs. Alkohol gelöst; hierzu setzte man eine Lösung von 7.65 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 20 ccm Alkohol und erhitzte die Flüssigkeit so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe nach Zusatz von Wasser nicht mehr alkalisch reagirte. Nach Verdünnung des Reactionsproductes mit Wasser und Vertreibung des Alkohols wurde das Ganze mit Aether extrahirt. Es blieb ein Oel zurück, das nach mehrfacher Destillation bei 242° siedete und bestand aus

ω-Aethoxy-*o*-tolunitril, $CN . C_6H_4 . CH_2 . OC_2H_5$.

	Ber. für $C_{10}OH_{11}N$	Gefunden	
C	74.53	74.33	— pCt.
H	6.83	6.95	— »
N	8.70	—	9.23 »

Ein Versuch, dies Nitril zum Amin zu reduciren, blieb resultatlos. Es wurde nun auch hier, aber ebenfalls erfolglos, die Reduction des Thiamids versucht.

Letzteres, das

ω-Aethoxy-*o*-tolylthiamid, $C_2H_5O . CH_2 . C_6H_4 . CS . NH_2$

wird ebenso wie das vorher beschriebene Thiamid bereitet, krystallisirt aus heissem Wasser und schmilzt bei 84°.

	Ber. für $C_{10}H_{13}OSN$	Gefunden	
C	61.54	61.32	— pCt.
H	6.66	6.80	— »
N	7.18	—	7.66 »

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf ω-Aethoxytolunitril. Aethoxytolunitril wurde unter Abkühlung in concentrirte Schwefelsäure eingetragen; es entwich ein Gas, das sich seinem Geruch nach und durch seine Brennbarkeit als Aethylen erwies; offenbar war folgende Reaction eingetreten:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2 . O . C_2H_5\\CN\end{matrix} + H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2OH\\CONH_2\end{matrix} + C_2H_4.$$

Das Reactionsproduct wurde nun in Wasser gegossen, alkalisirt und darauf mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des letzteren blieb ein Oel zurück, das sich durch seine Eigenschaften als Pseudophtalimidin [1]) zu erkennen gab. Die Reaction geht also weiter, als die obige Formel annimmt, und zwar findet folgende weitere Umsetzung statt.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2OH\\CONH_2\end{matrix} - H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}NH.$$

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 2234.

Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf *o*-Phenoxytolunitril konnten keine charakterisirten Verbindungen isolirt werden.

2. o-Cyanbenzylchlorid und Salzsäure.

An dieser Stelle sei eine Reaction erwähnt, die, gleichfalls auf die der Einwirkung einer concentrirten Säure auf die Nitrilgruppe des *o*-Cyanbenzylchlorids beruhend, dadurch ein gewisses Interesse erhält, dass sie zu einer bequemen Darstellung von Phtalid führt.

Es wurden 10 g *o*-Cyanbenzylchlorid mit 30 ccm 75 proc. Essigsäure in ein Einschlussrohr gebracht; die Lösung sättigte man darauf unter starker Abkühlung mit Salzsäuregas und erhitzte das Ganze 8 Stunden lang im Einschlussrohr auf 100°. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde das Reactionsproduct in einer Schale zur Trockne eingedampft, es blieb eine weisse Krystallmasse zurück, die aus Ammoniumchlorid und Phtalid (7 g) bestand.

Unzweifelhaft bildet sich bei dieser Reaction in erster Linie Pseudophtalimidin, denn dieses wird nachweislich beim Kochen seiner salzsauren Lösung in Ammoniak und Phtalid gespalten.

3. o-Cyanbenzylchlorid und Benzol.

Von den Abkömmlingen des Diphenylmethans sind Nitro-, Oxy- und Amidoderivate seit längerer Zeit bekannt. Das *o*-Nitrodiphenylmethan hat man nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol erhalten. Es lag nahe, eine entsprechende Condensation von *o*-Cyanbenzylchlorid und Benzol zu versuchen. Zu diesem Zwecke löste ich 10 g Chlorid in 50 ccm Benzol in einem mit Rückflusskühler verbundenen Liter-Kolben. Zu dieser Lösung wurden auf einmal 10 g Aluminiumchlorid gesetzt. Nachdem durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaction in Gang gebracht war, wurde das Ganze 12 Stunden im Sieden erhalten.

Das Product wurde durch Wasserdampf vom Benzol befreit, und dem Rückstand durch Aether ein Oel entzogen, welches nach wiederholter Fractionirung einen bei 313—314° siedenden Antheil ergab. Letzterer ist farblos, langsam mit Wasserdampf flüchtig und erstarrt zu einer strahligen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 19° liegt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 90—100 pCt. des angewandten Chlorids. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig löslich, unlöslich in Ligroïn.

Im Sauerstoff verbrannt, erwies sie sich als das erwartete

o-Cyandiphenylmethan, $CN . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_5$.

	Ber. für $C_{14}H_{11}N$		Gefunden		
C	87.05	—	86.43	87.59	pCt.
H	5.70	—	5.86	5.96	»
N	7.25	7.57	—	—	»

a) Verhalten des *o*-Cyandiphenylmethans gegen conc. Säuren.

α) Wässerige Salzsäure. Werden 5 g Nitril mit 25 ccm conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) 4 Stunden auf 170—180° erhitzt, so entsteht neben Salmiak *o*-Benzylbenzoësäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$, (3.5 g) vom Schmelzpunkt 117°, welche nach Rotering und Zincke bei 114° schmilzt.

β) Salzsäure in Essigsäure. Mischt man 5 g Nitril mit 30 ccm ca. 75 pCt. Eisessig, sättigt diese Lösung bei 0° mit Salzsäuregas und digerirt sie im Rohr 12 Stunden lang bei 100°, so fallen beim Eingiessen der Lösung in Wasser weisse Flocken (5 g) von *o*-Benzylbenzamid, $NH_2.CO.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$, aus; der Körper ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in weissen Blättern oder Nadeln, die bei 163° schmelzen.

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON$	Gefunden		
C	79.62	78.22	79.71	— pCt.
H	6.16	6.34	6.35	— »
N	6.64	—	—	6.77 »

γ) Salpetersäure. In ca. 5 ccm gut gekühlte, rauchende Salpetersäure liess ich langsam unter fortwährendem Umrühren 2 g Nitril eintropfen; alsdann blieb das Ganze so lange stehen, bis das aus einer Probe auf Zusatz von Wasser ausfallende Nitroproduct leicht erstarrte. Die Vollendung der Reaction nahm etwa eine Stunde in Anspruch und konnte durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wesentlich beschleunigt werden. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Verbindung nach vorhergehendem Sintern bei 110°. Sie löst sich in Alkohol, Eisessig, Benzol. Die Analysen stimmen auf ein Mononitro-*o*-cyandiphenylmethan, $C_{13}H_{10}CN(NO_2)$:

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden		
C	70.59	70.24	—	pCt.
H	4.20	4.24	—	»
N	11.76	—	12.34	»

δ) Schwefelsäure. 10 g Nitril wurden mit 40 ccm conc. Schwefelsäure vorsichtig so lange (etwa 12—15 Minuten) auf dem Wasserbade erhitzt, bis aus einer Probe des Reactionsproductes auf Zusatz von Wasser sich ein fester Körper ohne ölige Beimengungen abschied; nun goss man die ganze Menge vorsichtig in das 5—6fache Volumen Wasser, wobei stets der Geruch von schwefliger Säure auf-

[1]) Diese Berichte IX, 312.

trat. Die entstehende Emulsion wurde durch Reiben zum Erstarren gebracht; beim Abfiltriren blieb auf dem Filter eine nicht ganz rein hellgelb gefärbte Verbindung zurück, die zur völligen Entfernung der Schwefelsäure anhaltend mit Wasser ausgewaschen wurde. In diesem Zustande konnte sie bei 100° getrocknet werden, doch empfahl es sich, vorher die grössere Menge anhaftenden Wassers durch Trocknen an der Luft resp. auf Thon oder Fliesspapier zu entfernen. Die Ausbeute betrug 7—8 g. Alle Versuche, das gelbe Product durch Umkrystallisiren völlig zu reinigen, scheiterten. Am vortheilhaftesten erwies es sich, dieselbe aus stark verdünntem Alkohol oder Eisessig, aus denen sie in hellbraun gefärbten, kleinen Krystallen ausfiel, umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz liess erkennen, dass ein Gemenge vorlag, was auch die weitere Untersuchung bestätigte. Ein Theil des Gemenges nämlich schmolz unter Bräunung bei 160—170°, während der Rest erst zwischen 270—280° sich verflüssigte. Das Product enthielt keinen Stickstoff. Die beiden vorliegenden Verbindungen charakterisiren sich durch ihren Schmelzpunkt und die bei der weiteren Untersuchung erhaltenen Reactionen als Anthranol (schmilzt bei ca. 165°) und Anthrachinon (schmilzt bei 277°). Die Umsetzung, die hier stattgehabt hat, findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CN\end{matrix}.C_6H_5 + 2\,H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\COOH\end{matrix}C_6H_5 + NH_3.$

II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\COOH\end{matrix}C_6H_5 - H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\C(OH)\end{matrix}C_6H_4.$

III. $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\C(OH)\end{matrix}C_6H_4 + 2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + H_2O.$

Die Anwesenheit von Anthranol und Anthrachinon wurde zunächst durch Farbenreactionen erwiesen[1]). Ferner liess sich auch das Gemenge in essigsaurer Lösung mit Chromsäure völlig zu Anthrachinon oxydiren, und durch Destillation über Zinkstaub in Anthracen verwandeln. Hiernach ist es unzweifelhaft, dass ein Gemenge von Anthranol und Anthrachinon vorlag, um so mehr, als sich die durch die Analysen gefundenen Zahlen mit einer Ausnahme zwischen den für Anthranol und Anthrachinon berechneten bewegten.

	Ber. für Anthranol	Ber. für Anthrachinon	Gefunden		
C	86.59	80.77	78.85	81.73	83.25
H	5.15	3.85	5.07	4.30	4.71

[1]) Liebermann und Topf, diese Berichte XX, 1202.

b) Nascirender Wasserstoff und *o*-Cyandiphenylmethan.

Obwohl die Befürchtung nahe lag, dass auch dieses Nitril, ebenso wie die vorher erwähnten Derivate des *o*-Tolunitrils unter dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs die Cyangruppe verlieren könnte, wurde die Reduction dennoch versucht; in der That gelang es in diesem Falle, das Chlorhydrat des

o-Benzylbenzylamins, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CH_2.NH_2\end{matrix}$,

in kleiner Menge zu erhalten.. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Nitril in 200 ccm absolutem Alkohol am Rückflusskühler nach und nach mit 20 g Natrium versetzt. Nach Beendigung der Reaction verdünnte man das Ganze mit der gleichen Menge Wasser und destillirte den Alkohol ab. Der Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, das nach dem Verdampfen des Aethers verbliebene Product mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung filtrirt. Nachdem schliesslich noch die öligen Beimengungen mit Aether extrahirt waren, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt; hierbei schied sich ein in Wasser schwer lösliches Chlorhydrat in Nadeln aus; es ist in Wasser und Aethylalkohol leicht, in Amylalkohol fast nur in der Hitze löslich; aus letzterem krystallisirt es in feinen, seideglänzenden Nadeln, die sich bei 220° unter Bräunung zersetzen. Die Ausbeuten betrugen im günstigsten Falle 15 pCt. des Nitrils.

Ber. für $C_{14}H_{16}NCl$		Gefunden	
N	5.99	6.06	— pCt.
Cl	15.20	—	14.99 »

Das Platinsalz ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in Nadeln, aus letzterem in feinen Blättchen, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{28}H_{32}N_2Cl_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.16	24.29 pCt.

c) Alkoholisches Schwefelammonium und *o*-Cyandiphenylmethan.

3 g Nitril wurden in 15 ccm alkoholischem Ammoniak gelöst, die Lösung darauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt und 1 Stunde im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser gefällt; die Fällung liess sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und schmolz alsdann bei 153°. Die Analysen stimmten auf das

o-Benzylbenzothiamid (ω-Phenyltoluylthiamid), $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CSNH_2\end{matrix}$.

Ber. für $C_{14}H_{13}NS$		Gefunden		
C	74.01	73.48	—	pCt.
H	5.73	5.83	—	»
N	6.17	—	6.63	»

4. o-Cyanbenzylchlorid und Toluol.

10 g o-Cyanbenzylchlorid wurden in 40—50 g Toluol in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben eingetragen und darauf 15—20 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber gegangen war, erhitzte man das Ganze 10 Stunden auf dem Wasserbade und dann ½—1½ Stunden auf freiem Feuer; sodann wurden noch einige Gramm Chloraluminium hinzugesetzt und das Ganze noch einmal ca. 1 Stunde auf freier Flamme erhitzt. Alsdann fügte man Wasser hinzu, wodurch ein reichlicher Niederschlag ausfiel. Die von letzterem durch Filtriren resp. Absaugen getrennten flüssigen Antheile des Productes wurden mit Aether ausgezogen. Das ätherische Extract liess nach dem Verjagen des Aethers und Toluols ein tief rothbraun gefärbtes Oel zurück, aus welchem schliesslich ein fast farbloses Oel (ca. 5 g) vom Siedepunkt 324—326° bei 750 mm, resp. 296° bei 89 mm Druck isolirt wurden. Die Analysen stimmten auf das erwartete

o-Cyanphenyltolylmethan, $CN . C_6H_4 . CH_2 . C_7H_7$.

Die Verbindung ist schwer verbrennlich.

Ber. für $C_{15}H_{13}N$		Gefunden				
C	86.96	85.84	86.57	87.31	—	pCt.
H	6.28	6.28	6.29	6.64	—	»
N	6.76	—	—	—	6.62	»

Die Versuche, aus dem *o*-Cyanphenyltolylmethan durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Salzsäure zu charakterisirten Derivaten zu gelangen, schlugen fehl. Dagegen wurde eine charakterisirte Verbindung gewonnen, als man 3 g Nitril in 15 ccm 75 procentiger Essigsäure bei 0° mit Salzsäuregas sättigte und dann 12 Stunden lang auf 100° erhitzte; nach Zusatz von Wasser schied sich in weissen Flocken das

Amid der Phenyltolylmethan-*o*-carbonsäure,

$NH_2 . CO . C_6H_4 . CH_2 . C_7H_7$,

ab; es ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus Benzol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 123°.

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$		Gefunden		
C	80.00	80.48	80.22	pCt.
H	6.66	7.08	6.66	»

5. o Cyanbenzylchlorid und Natriumcyanessigester.

Gabriel und Hausmann [1]) haben durch Einwirkung von Cyanbenzylchlorid auf Natriumacetessigester sowie auf Natriummalonester den *o*-Cyanbenzylessigester und aus diesem durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure Hydrindon $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$ dargestellt. Als Nebenproducte sind bei der Bereitung des Cyanbenzylessigesters ausserdem Dicyanbenzylacetessigester bezw. Dicyanbenzylmalonester beobachtet worden.

Wenn es nun gelang, in Cyanessigester die Cyanbenzylgruppe nur einmal einzuführen, d. h. den *o*-Cyanbenzylcyanessigsäureäther,

$$CN . C_6H_4 . CH_2 . C(H)(CN)CO_2C_2H_5,$$

zu erhalten, so konnte eventuell aus ihm eine Cyanverbindung des Hydrindons $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH . CN$ entstehen.

Die Versuche ergaben aber, dass auch in den Cyanessigester der Complex $CN . C_6H_4 . CH_2$ — nicht einmal, sondern zweimal eintritt.

Einen analogen Verlauf hatten Versuche, welche mit Benzylchlorid statt Cyanbenzylchlorid angestellt wurden (s. u.).

11.3 g cyanessigsaures Aethyl wurden zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 40 ccm absolutem Alkohol gegeben und darauf 15.1 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 20 ccm Alkohol gelöst hinzugefügt; es trat unter lebhafter Erwärmung Abscheidung von Natriumchlorid ein. Zur Vollendung der Reaction erhielt ich dann das Gemenge solange im Sieden, bis eine Probe nach Zusatz von Wasser nicht mehr alkalisch reagirte. Beim Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser schied sich ein mehr oder weniger rothgefärbtes Oel (13.5 g) aus, das nach kurzem Stehen vollständig erstarrte; die Verbindung krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen rhombischen Krystallen und schmolz nach vorhergehendem Sintern bei 122—123°. Aus den Analysen geht hervor, dass sich

di-*o*-cyanbenzylcyanessigsaures Aethyl,
$(CN . C_6H_4 . CH_2)_2 : C(CN)CO_2C_2H_5$,

gebildet hat.

Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_2$		Gefunden					
C	73.47	71.80	72.33	73.24	—	—	pCt.
H	4.96	5.07	5.10	5.43	—	—	»
N	12.24	—	—	—	13.00	12.40	»

Zur Verseifung werden 10 g Ester mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis (Normallösung) auf dem Wasserbade einige Mi-

[1]) Diese Berichte XXII, 2067.

nuten lang erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt ein Rückstand, den man mit Wasser aufnimmt, filtrirt und durch Schütteln mit Aether von Verunreinigungen befreit. Beim Uebersättigen der wässrigen Lösung mit Salzsäure fällt ein körnig-krystallinischer Niederschlag (11.5 g) aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 160° unter Schäumen schmilzt und sich in Alkohol, Essigsäure, Amylalkohol, Benzol, Chloroform und Toluol löst; er besteht aus

Di-*o*-cyanbenzylcyanessigsäure,

$(CN . C_6H_3 . CH_2)_2C(CN) . CO_2H$.

Ber. für $C_{19}H_{13}N_3O_2$		Gefunden		
C	72.38	72.06	72.15	— pCt.
H	4.13	4.36	4.22	— »
N	13.33	—	—	13.27 »

Wird die Säure im Paraffinbade so lange auf 160° erhitzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet, so bleibt eine dunkelbraune zähe Masse zurück, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in büschelförmig zusammengewachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° erhält. Der Körper löst sich in Amylalkohol Benzol und Eisessig, nicht in Ligroïn und Aether und ist der Analyse zufolge

Di-*o*-cyanbenzylacetonitril, $(CN . C_6H_4 . CH_2)_2CH . CN$.

Ber. für $C_{18}H_{13}N_3$		Gefunden
C	79.71	79.84 pCt.
H	4.79	4.96 »

Nach Maassgabe der eben beschriebenen Versuche liess ich nun Benzylchlorid auf Natriumcyanessigester einwirken und gewann den Dibenzylcyanessigester, die Dibenzylcyanessigsäure und schliesslich das schon früher von Schneidewind[1]) beschriebene Dibenzylacetonitril. Man löste 2.3 g Natrium in 40 ccm absolutem Alkohol, setzte zu dieser Lösung 11.3 g Cyanessigester und fügte zu dem entstandenen Brei 12.5 g Benzylchlorid, worauf eine starke Erwärmung eintrat. Das Gemenge wurde nun bis zum Verschwinden der Alkalität auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol abdestillirt und darauf Wasser zugesetzt; es fiel ein weisser Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte und offenbar dibenzylcyanessigsaures Aethyl darstellt. Das Product wurde nun (ähnlich wie oben angegeben) verseift und die erhaltene Säure aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet körnige Krystalle, schmilzt bei 188—189° unter Schäumen und besteht aus

[1]) Diese Berichte XXI, 1328.

Dibenzylcyanessigsäure, $(C_6H_5 . CH_2)_2 : C(CN)CO_2H$:

Ber. für $C_{17}H_{15}O_2N$		Gefunden		
C	76.98	76·29	—	pCt.
H	5.66	5.77	—	»
N	5.28	—	5.50	»

Beim Schmelzen zerfällt die Säure in Kohlensäure und Dibenzylacetonitril, $(C_6H_5 . CH_2)_2 . CH . CN$ vom Schmelzpunkte 90°.

II. o-Nitrobenzylchlorid.

o-Nitrobenzylchlorid und Rhodankalium. 25 g Chlorid wurden mit 15 g Rhodankalium in 75 ccm absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung darauf etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fiel ein weisser, halogenfreier Niederschlag aus, welcher aus verdünntem Alkohol in rhombischen Krystallen, vom Schmelzpunkt 75°, anschoss. Die Verbindung reizt heftig die Schleimhäute. Sie erwies sich als

o-Nitrobenzylrhodanid, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . SCN$.

Ber. für $C_8N_2H_6O_2S$		Gefunden			
C	49.48	49.56	—	—	pCt.
H	3.09	3.23	—	—	»
N	14.43	—	—	14.85	»
S	16.49	—	16.63	—	»

Bei dem Versuche, das Rhodanid mit Zinkstaub und Salzsäure zu reduciren, trat sogleich Schwefelwasserstoffentwicklung ein, ferner liess sich sofort nach Einleitung der Reaction die Anwesenheit von Rhodanwasserstoffsäure nachweisen.

Auch ein zweiter Versuch, das Chlorid durch Digestion mit Schwefelammonium bei 100° zu reduciren, verlief resultatlos.

Ein dritter Versuch, das Rhodanid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung der Verbindung zu reduciren, ergab ein unerwartetes Resultat. Schon während man das Gas einleitet, scheiden sich, besonders nach Zusatz nur weniger Tropfen Wasser, kleine gelbe Kryställchen ab; nach etwa 2stündigem Einleiten wird die Reaction unterbrochen, der Alkohol zum Theil vertrieben und die sich abscheidenden Krystalle abfiltrirt. In der Mutterlauge ist Rhodanammonium nachzuweisen. Die gelbe Verbindung ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol und schmilzt bei 112—113°; in Säuren ist sie völlig unlöslich.

Die Reaction konnte nun, da Rhodanwasserstoff aufgetreten war, sich in folgender Weise vollzogen haben:

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_2SCN + H_2S = NO_2 . C_6H_4 . CH_2SH + HSCN.$$

Da sich der Körper aber weder in Alkalien löste, noch seine Lösung mit Metallsalzen Niederschläge lieferte, so lag kein Mercaptan vor. Nun oxydiren sich aber Mercaptane besonders bei Gegenwart von Ammoniak leicht zu Disulfiden; die vorliegende Verbindung konnte also

o-Nitrobenzyldisulfid, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . S_2 . CH_2 . C_6H_4 . NO_2$

sein. Die Analysen weisen auch mit ziemlicher Bestimmtheit auf diese Substanz hin, wenn sie auch keinen entscheidenden Ausschlag geben können, weil die Zahlen für Mercaptan und Disulfid zu nahe zusammenliegen.

	Berechnet für $C_7H_7NO_2S$	Berechnet für $(C_7H_6NO_2S)_2$	Gefunden				
C	49.70	50.00	49.83	—	—	—	pCt.
H	4.14	3.57	3.76	—	—	—	»
N	8.28	8.33	—	8.69	8.24	—	»
S	18.94	19.05	—	—	—	19.17	»

Nun ist bereits von Jahoda[1]) bei der Darstellung von Nitrobenzylmonosulfid als Nebenproduct eine Verbindung gefunden worden, die er als *o*-Nitrobenzyldisulfid bezeichnet hat. Dieselbe unterscheidet sich von der vorliegend beschriebenen bei 112—113° schmelzenden Substanz durch den niedriger liegenden Schmelzpunkt (47°) und durch ihre Fähigkeit, mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung einen Niederschlag zu geben. Wäre Jahoda's Annahme richtig, so müsste die von mir gefundene Verbindung das Mercaptan sein: gegen diese Annahme spricht aber einerseits die für Wasserstoff gefundene Zahl, welche niedriger ist, als die berechnete, andrerseits das Verhalten der Substanz: sie ist nicht alkalilöslich und giebt keine Fällung mit Metallsalzen. Man muss annehmen, dass Jahoda das Mercaptan in den Händen gehabt hat.

Im Anschluss an die vorangehenden Versuche, das Orthonitrobenzylrhodanid mit Zink und Salzsäure resp. mit Schwefelwasserstoff zu reduciren, versuchte ich schliesslich noch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

10 g *o*-Nitrobenzylrhodanid wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben in absolutem Alkohol gelöst und darauf mit ca. 35 g Zinnchlorür und conc. Salzsäure (specif. Gew. 1.19) auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt. Dabei entwickelte sich Schwefelwasserstoff, und im Gemische war Rhodanwasserstoff nachzuweisen. Hierauf wurde der Alkohol und die Salzsäure verdunstet und das Ganze mit sehr viel Wasser verdünnt; aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit fällte ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Aus dem ein-

[1]) Monatshefte f. Chem. 10, 873.

geengten Filtrat wurde durch wenig Natronlauge zunächst eine rothe, harzige Masse ausgeschieden; auf weiteren Zusatz von Alkali schied sich eine Base in körnigen Krystallen (1.5 g) ab. Sie ist in Alkohol löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in fast farblosen derben Nadeln, die bei 137—138° schmelzen, und besteht aus

ω-Rhodan-*o*-toluidin. $NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . SCN$.

	Ber. für $C_8H_8N_2S$	Gefunden				
C	58.54	58.94	59.13	—	—	pCt.
H	4.88	5.16	5.21	—	—	»
N	17.07	—	—	17.10	—	»
S	19.51	—	—	—	19.39	»

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die sich nach vorhergehender Bräunung bei 212° verflüssigen.

Das Platinsalz $(C_8H_8N_2SHCl)_2PtCl_4$ krystallisirt aus Alkohol in feinen Blättchen, die nach geringer Bräunung unter Zersetzung bei 215—217° schmelzen:

Ber. f. $C_{16}H_{18}N_4S_2PtCl_6$ 26.45: gef. 26.41 pCt. Pt.

Das pikrinsaure Salz der Base krystallisirt in feinen Nadeln; es beginnt sich bei 215° zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung bei 223°.

454. Carl Wolff: Zur Kenntniss der Chinazoline.

(Aus dem I. Berliner Univers.-Laboratorium No. MDCCCLXXXXVI.)

(Eingegangen am 8. October.)

Vor einiger Zeit haben Gabriel und Jansen[1]) gezeigt, dass man von Säurederivaten des o-Nitrobenzylamins zu Chinazolinderivaten gelangt; so vermochten sie

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.COH\\NO_2\end{matrix}$ in $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\N=CH\end{matrix}$ Dihydrochinazolin,

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.COCH_3\\NO_2\end{matrix}$ in $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\N=CCH_3\end{matrix}$ Methyldihydrochinazolin,

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.COC_6H_5\\NO_2\end{matrix}$ in $C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$ Phenylchinazolin,

zu verwandeln.

[1]) Diese Berichte XXIII, 3807; XXIV, 3091.

Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich auf demselben Wege analog constituirte Chinazolinderivate dargestellt und ihr Verhalten geprüft.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials: (*o*-Nitrobenzylamin).

Das Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit ist das *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrat, welches man aus dem *o*-Nitrobenzylphtalimid durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck bei einer Temperatur von 180—190° gewinnt.

Für die Darstellung des *o*-Nitrobenzylphtalimids aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Phtalimidkalium ist Benzylcyanid[1]) als Verdünnungsflüssigkeit vorgeschlagen worden, um die plötzlich eintretende Reaction zu mässigen.

Ich habe das Benzylcyanid mit Vortheil durch Kochsalz ersetzt.

Ungefähr *äquivalente Mengen o-Nitrobenzylchlorid* (40 g) und Phtalimidkalium (50 g) werden in einer grossen Reibschale unter einem gutziehenden Abzuge fein gepulvert, mit dem anderthalbfachen Gewicht (135 g) scharf getrockneten Kochsalzes innig gemischt, in einen trockenen Kolben gebracht und im Oelbade $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang auf 140 und 150° erhitzt.

Innerhalb 10 Minuten ist sodann die Reaction beendet. Zur grösseren Sicherheit wird jedoch die Temperatur schliesslich auf 170° gesteigert. Nach mehrmaligem Aufkochen des Productes mit heissem Wasser und Auswaschen mit 96 procentigem Alkohol bleibt die Phtalimidoverbindung als ein gelblich weisses Pulver zurück. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. des angewandten *o*-Nitrobenzylchlorids.

Die Spaltung des *o*-Nitrobenzylphtalimids wird wesentlich erleichtert, wenn man der Salzsäure etwas Eisessig zusetzt, weil dieser die Phtalimidoverbindung zu lösen vermag und dadurch der Einwirkung der Salzsäure zugänglicher macht. Zweckmässig erwiesen sich folgende Mengenverhältnisse: 35 g Phtalimidverbindung werden mit 35 ccm concentrirter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 und 35 ccm Eisessig während 3 Stunden im Schiessrohr auf 170—190° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres bemerkt man in der röthlich gefärbten Eisessiglösung eine reichliche Abscheidung schwach gefärbter Krystalle. Dieselben werden abfiltrirt und Filtrat und Krystallbrei gesondert behandelt. Der weitaus grösste Teil des gesuchten *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrats ist im Krystallbrei mit Phtalsäure gemischt enthalten und kann von ihr durch Ausziehen mit kaltem Wasser getrennt

[1]) Diese Berichte XXIV, 309.

werden, wobei die Säure zurückbleibt. Die Eisessiglösung wird anfangs über freiem Feuer, später unter Alkoholzusatz auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft; den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, filtrirt die Lösung von Unreinigkeiten und dampft zur Trockne, wobei eine zweite Portion des gewünschten Chlorhydrats zurückbleibt. Diese Operation muss zur Reinigung eventuell mehrmals wiederholt werden. Das *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrat wird durch Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol als völlig farblose Krystallmasse erhalten.

II. Phenylverbindungen der Chinazolinreihe.

Dihydro-β-phenylchinazolin.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\ N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}.$$

Vor einiger Zeit wurde von S. Gabriel und R. Jansen[1]) über die Bildung von Phenylchinazolin aus *o*-Amidobenzylbenzamid unter dem Einfluss der Wärme berichtet. Sie stellten fest, dass *o*-Amidobenzylbenzamid bei langsamer Destillation aus einem Siedekolben nicht lediglich unter Austritt von 1 Mol. Wasser in die Dihydrobase

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\ N:\dot{C}.C_6H_5,\end{matrix}$$

sondern unter gleichzeitiger Bildung von Toluidin und Benzonitril in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Phenylchinazolin

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\ N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$$

übergeht.

Es wurde vermuthet, dass sich möglicherweise zunächst nur Wasser und Dihydrophenylchinazolin bildet, dass aber bei weiterem Erhitzen letzteres in Phenylchinazolin und Wasserstoff gespalten wird, welcher ein zweites Molekül Dihydrophenylchinazolin in je ein Molekül Toluidin und Benzonitril spaltet.

Es ist mir nun gelungen, dadurch, dass ich das *o*-Amidobenzylbenzamid (11 g) nicht destillirte, sondern nur auf 250° so lange, als Wasser entwich, erhitzte, die Dihydrobase zu fassen. Sie wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren der Schmelze aus Benzol gereinigt und trat in schönen, flachen Tafeln auf. Die Ausbeute betrug nur 2 g reinen Productes.

[1]) Diese Berichte XXIII, 2810.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$		Gefunden	
C	80.77	80.52	— pCt.
H	5.77	6.17	— »
N	13.46	—	13.46 »

Das Dihydrophenylchinazolin ist in den üblichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol leicht löslich. Sie löst sich ferner leicht in verdünnter Salzsäure, um gleich darauf zu einem Krystallbrei des Chlorhydrats zu erstarren.

Mit Kaliumbichromat bildet sie ein gut krystallisirendes Chromat; dasselbe bräunt sich bei 100° und ist bei 200° noch nicht geschmolzen:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2 . H_2CrO_4$		Gefunden
Cr_2O_3	23.68	23.43 pCt.

Das Pikrat bildet schöne hellgelbe Nadeln, sintert bei 145° und schmilzt bei 161—162°.

Das in Wasser schwer lösliche Chloroplatinat schmilzt unter Zersetzung bei 210°:

Ber. für $C_{28}H_{26}N_4PtCl_6$: 23.51, Gef. 22.98 pCt. Pt.

β-Phenyltetrahydrochinazolin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\ NH.CH.C_5H_5\end{matrix}.$$

In eine Lösung von 2.5 g Dihydrophenylchinazolin in 90 ccm absoluten Alkohol werden allmählich 9 g Natrium gegeben. Sobald das Metall sich gelöst hat, wird mit Wasser verdünnt und der Alkohol verjagt. Es scheidet sich ein Oel (2 g) ab, das beim Erkalten sogleich krystallinisch erstarrt und nach dem Trocknen aus viel Ligroïn umkrystallisirt wird. Die Substanz ist die erwartete Tetrahydrobase.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$		Gefunden		
C	80.00	79.27	79.47	— pCt.
H	6.66	6.81	6.91	— »
N	13.33	—	—	13.53 »

Das Tetrahydroproduct schmilzt bei 99 — 101°. Es ist in den üblichen Solventien mit Ausnahme des Wassers leicht löslich.

Salze dieser Base konnten nicht dargestellt werden, weil sie durch Säuren, z. B. Salzsäure, schon in der Kälte zersetzt wird und zwar in o-Benzylendiamin und Benzaldehyd nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\ NH.CH.C_6H_5\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH_2\\ NH_2\end{matrix} + COH.C_6H_5.$$

Die Zersetzung verläuft quantitativ. Der Benzaldehyd wurde durch die üblichen Reactionen erkannt und o-Benzylendiamin als Dipikrat, $C_7H_{10}N_2.2.C_6H_3N_3O_7$, vom Schmp. 164—167° analysirt:

Ber. für $C_{19}H_{16}N_8O_{14}$		Gefunden		
C	39.31	38.77	39.46	— pCt.
H	2.76	3.36	3.24	— »
N	19.31	—	—	10.17 »

III. Versuche zur Darstellung von β-Tolylchinazolinen.

Der Gedanke lag nahe, auf demselben Wege, welcher zu den phenylirten Chinazolinen geführt hatte, zu den entsprechenden Tolylverbindungen zu gelangen.

Die Versuche, welche zu diesem Zweck unternommen wurden, schlugen jedoch gänzlich fehl, einerseits, weil mir in dem *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluylamid ein Körper begegnete, der sich nicht zur Amidoverbindung reduciren liess, und andererseits, weil die Wasserabspaltung aus den *o*-Amidobenzyl-*o*-toluylamid erst bei so hoher Temperatur erfolgte, dass die Bildung lästiger Nebenproducte überwog.

o-Nitrobenzyl-*o*-toluylamid,

$NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.COC_6H_4.CH_3$.

9.4 g salzsaures *o*-Nitrobenzylamin (1 Mol.) werden in Wasser gelöst und unter Zugabe der genügenden Menge Natronlauge (2 Mol.) mit 7.8 g *o*-Toluylsäurechlorid (1 Mol.) in einem geschlossenen Kolben so lange heftig geschüttelt, bis der Geruch nach Toluylsäurechlorid vollständig verschwunden ist. Es entsteht eine Emulsion, welche bald krystallinisch erstarrt und nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmp. 134—135° anschiesst.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$		Gefunden		
C	66.66	66.15	66.26	— pCt.
H	5.19	5.44	5.36	— »
N	10.37	—	—	10.48 »

Zur Reduction löst man 40 g *o*-Nitrobenzyl-*o*-toluylamid in 400 ccm 96procentigen Alkohols in der Wärme, kühlt unter beständigem Umschwenken den Kolben auf Zimmertemperatur ab, um das Amid in fein vertheiltem Zustande zu erhalten, fügt 400 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.13 hinzu und lässt nach Zugabe von Zinkschnitzeln den Kolben unter Kühlung über Nacht stehen. Die klare Lösung wird abgegossen, mit Wasser verdünnt und die hierdurch hervorgerufene milchige Trübung durch Zusatz von Salzsäure fast völlig zum Verschwinden gebracht. Schüttelt man nunmehr die Lösung im

Scheidetrichter mit überschüssiger Kalilauge, so geht das Zinkoxyd wieder in Lösung und bleibt die freie Amidoverbindung in Gestalt eines Oeles ausgeschieden. Dieselbe wird durch Aether der Flüssigkeit entzogen und bildet nach dem Verdunsten des Aethers einen gefärbten Syrup, welcher zu einer Krystallmasse erstarrt. Letzterer löst sich leicht in Aether, Chloroform, Holzgeist, Alkohol, weniger in Ligroïn, und schiesst aus wenig siedendem Benzol in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 114—116° an, welche bestehen aus

o-Amidobenzyl-*o*-toluylamid,

$NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.CO.C_7H_7$:

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden	
C	75.00	74.85	— pCt.
H	6.66	6.87	— »
C	11.66	—	11.64 »

Die Base löst sich in warmer, verdünnter Salzsäure, um gleich darauf zu einem Krystallbrei des Chlorhydrats zu erstarren. Dasselbe krystallisirt in schönen, wohlausgebildeten Nadeln, welche bei 100° getrocknet, enthielten

12.73; ber. für $C_{15}H_{17}N_2OCl$: 12.84 pCt. Cl.

Das Chlorhydrat schmilzt unter Aufschäumen bei 211—214° und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Das schwer lösliche Chloroplatinat bräunt sich bei 200°, schmilzt ohne Zersetzung bei 208°, wird aber durch Kochen mit Wasser theilweise zersetzt.

Die Versuche, aus der vorliegenden Amidoverbindung durch Destillation *o*-Tolylchinazolin, oder durch schwächeres Erhitzen *o*-Tolyldihydrochinazolin zu erhalten, führten zu keinem Resultat: zwar spaltete sich Wasser ab und liessen sich im Destillat *o*-Toluidin und *o*-Tolunitril nachweisen, aber eine Chinazolinbase konnte aus den öligen Producten nicht isolirt werden.

Es wurde schliesslich durch Benutzung eines luftverdünnten Raumes die Temperatur während der Destillation herabgedrückt. Jedoch auch dieser Weg führte nicht zum Ziele: es fand unter diesen Umständen keine Wasserabspaltung statt, und in die Vorlage ging nur das unveränderte Ausgangsmaterial über.

Ebenso wenig führte die Anwendung wasserentziehender Mittel (Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid und -oxychlorid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat) zum Ziel.

Ich habe deshalb den Versuch angestellt, ob die Tolylchinazolinbasen der Parareihe zugänglicher wären.

Zu diesem Zweck bereitete ich zunächst

o-Nitrobenzyl-*p*-toluylamid,

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . CO . C_6H_4 . CH_3$,

in derselben Weise, wie zuvor die *o*-Toluylverbindung, unter Anwendung von *p*-Toluylchlorid. Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 140—142°.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
N 10.36	10.71 pCt.

Wie schon oben erwähnt, liess sich diese Nitroverbindung auf keinerlei Weise reduciren, blieb vielmehr bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure, mit Zinn und Salzsäure, mit Schwefelammonium im Rohr bei 100 und 150° und endlich beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unverändert.

IV. Aethylverbindungen der Chinazolinreihe.

Die Schwierigkeiten, welche mir schon in der Toluylreihe entgegen getreten waren, veranlassten mich, auf die Darstellung aromatischer Chinazolinderivate zu verzichten. Meine weiteren Versuche habe ich deshalb mit Derivaten der aliphatischen Reihe angestellt.

1. Darstellung des β-Aethyldihydrochinazolins.

o-Nitrobenzylpropionamid, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . CO . C_2H_5$.

12 g *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrat wurden mit 8 g trocknem Natriumpropionat und 36 ccm Propionsäure ½ Stunde im Oelbade zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Masse nahm ich mit kaltem Wasser auf und sättigte die freie Säure mit Natriumcarbonat ab. Das sich abscheidende Oel erstarrte zu einer Krystallmasse, welche durch Lösen in Essigäther und fractionirte Fällung mit Ligroïn gereinigt wurde. Der Körper krystallisirt in schönen, wohl ausgebildeten Tafeln vom Schmelzpunkt 61—62°:

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C 57.69	57.88 pCt.
H 5.77	5.87 »

Das *o*-Nitrobenzylpropionamid ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther, Amylalkohol, Pyridin sehr leicht löslich, in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn fast unlöslich.

Versuche, das *o*-Nitrobenzylpropionamid aus Wasser umzukrystallisiren, waren mit grossen Verlusten verknüpft; deshalb wurde das Rohproduct später nicht mehr umkrystallisirt, sondern nur getrocknet und abgepresst. Man erhielt es so in Form wohl ausgebildeter, hellgelber Nadeln. Dieselben wurden sogleich zur Amidoverbindung reducirt und diese durch das salzsaure Salz gereinigt.

o-Amidobenzylpropionamid,
$NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . CO . C_2H_5$.

Man löst 10 g *o*-Nitrobenzylpropionamid in der genügenden Menge Alkohol, fügt sodann 100 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.13 hinzu und lässt nach Zugabe von Zinkschnitzeln unter Kühlung über Nacht stehen. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, mit Wasser verdünnt, im Scheidetrichter mit überschüssiger Kalilauge versetzt, und die sich ölig abscheidende Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers verbleibt ein röthlich gefärbtes, zähes Oel, welches das Bestreben zeigt, zu erstarren. Uebergiesst man letzteres mit einer geringen Menge concentrirter Salzsäure, so entsteht sehr bald das Chlorhydrat der Amidoverbindung als öldurchtränkte braune Krystallmasse, welche, auf Thon gestrichen, in ein schneeweisses Krystallpulver übergeht und alsdann aus absolutem Alkohol in schönen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann. Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O . HCl$ 16.55 pCt.; gefunden 16.10 pCt. Chlor.

Das Chloroplatinat schmilzt unter Zerfall bei 184°:

Ber. für $(C_{10}H_{14}N_2O . HCl)_2 . PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.36	25.37 pCt.

Aus dem salzsauren Salz wird die freie Base durch Kalilauge als anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse abgeschieden, welche nach dem Trocknen bei 68 — 70° schmilzt.

Aus ihr erhält man, wie folgt, durch Wasserabspaltung das

β-Aethyldihydrochinazolin.

2.5 g *o*-Amidobenzylpropionamid, welche nach dem vorher geschilderten Verfahren aus 24 g salzsaurem *o*-Nitrobenzylamin erhalten waren, wurden in einem Kolben so lange erhitzt, als Wasser austrat. Sodann unterwarf man das Product der Destillation. Bis auf einen geringen Rückstand ging fast das ganze Destillat in Gestalt eines farblosen Oeles bei 290 — 300° über, welches im Exsiccator zu einer krystallinischen harten Masse (1.8 g) erstarrte. Zur Analyse wurde die Base aus wenig Benzol umkrystallisirt und im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet:

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$		Gefunden
C	75.00	74.56 pCt.
H	7.50	7.61 »

Das *β*-Aethyldihydrochinazolin schmilzt bei 99 — 102°.

Es ist in den üblichen Solventien mit Ausnahme des Wassers und des Ligroïns leicht löslich. In Wasser löst es sich spurenweise

und ertheilt demselben deutlich alkalische Reaction. Es besitzt einen überwältigend bitteren Geschmack.

Das Chromat, Chloroplatinat und Pikrat der Base krystallisiren sämmtlich; das Chromat wurde analysirt.

Ber. für $(C_{10}H_{12}N_2)_2H_2Cr_2O_7$		Gefunden
Cr_2O_3	28.39	28.99 pCt.

β-Aethyltetrahydrochinazolin.

Nach Maassgabe der oben beschriebenen Darstellung von Tetrahydrophenylchinazolin brachte ich 1.1 g β-Aethyldihydrochinazolin in 45 ccm absoluten Alkohol allmählich mit 4 g Natrium zusammen. Sobald sich das Metall gelöst hatte, wurde Wasser hinzugefügt und der Alkohol verjagt. Es schied sich ein Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte (0.7 g). Das Product wurde auf Thon gestrichen und aus Ligroïn umkrystallisirt (0.5 g). Im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet, zeigte es den Schmelzpunkt 86—88° und erwies sich der Analyse zufolge als die erwartete Tetrahydrobase:

Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2$		Gefunden
C	74.08	74.08 pCt.
H	8.64	8.70 »

Die Base ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht, schwer in Wasser und Ligroïn löslich. Sie zeigt in wässriger Lösung schwach alkalische Reaction, bildet keine Salze, wird vielmehr, analog der oben beschriebenen Phenylverbindung, auf Zusatz verdünnter Säuren unter Wasseraufnahme glatt in o-Benzylendiamin und Propionaldehyd gespalten.

2. Darstellung des γ-Aethyldihydrochinazolins.

o-Nitrobenzyläthylamin, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_2H_5$.

15 g o-Nitrobenzylchlorid werden in 150 ccm absoluten Alkohols gelöst, mit 45 ccm 33 procentiger Aethylaminlösung versetzt und das Gemisch in einer Druckflasche 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man das Reactionsgemisch mit viel Wasser, lässt über Nacht stehen, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne. Aus dem im Rückstand verbliebenen Chlorhydrat werden die Basen durch Kali abgeschieden, wobei Aethylamin entweicht, während o-Nitrobenzyläthylamin als Oelschicht verbleibt. Letzteres wurde durch sein Chlorhydrat (aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 184—186°) gereinigt:

Ber. für $C_9H_{13}N_2O_2Cl$		Gefunden	
Cl	16.40	16.22	16.25 pCt.

Behufs Formylirung der neuen secundären Base werden 6.7 g fein gepulvertes *o*-Nitrobenzyläthylaminchlorhydrat mit 4 g trockenem ameisensauren Natrium innig gemischt, in einem trockenen Kolben mit 24 ccm absoluter Ameisensäure übergossen und 4 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten fügt man wenig Wasser hinzu und stumpft die überschüssige Säure mit Natriumcarbonat ab. Es scheidet sich ein Oel ab, welches in kurzer Zeit erstarrt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser, schmilzt bei 65—67° und ist das erwartete

o-Nitrobenzyläthylformamid, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(C_2H_5)COH$.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$		Gefunden	
C	57.69	—	58.05	57.37 pCt.
H	5.77	5.88	6.21	5.99 »

Zur Reduction versetzt man 1 g fein gepulverter Formylverbindung mit 15 ccm Wasser und 15 ccm concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.13 und trägt unter Kühlung Zinkschnitzel ein. Während der Wasserstoffentwicklung löst sich die Nitroverbindung auf. Fügt man nun hinreichend Kalilauge hinzu, so löst sich das anfangs ausgeschiedene Zinkoxyd wieder auf, und bleibt die neue Base als gelbes Oel abgeschieden. Dasselbe wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether der alkalischen Lösung entzogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein wasserklares Oel, welches auf keinerlei Weise zum Erstarren gebracht werden konnte; es wurde durch die Analyse seines Pikrates und Chloroplatinates als das γ-Aethyldihydrochinazolin, $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . NC_2H_5\\ N = CH\end{matrix}$ erkannt.

Das in Wasser schwer lösliche Pikrat lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und schmilzt bei 170—172°:

	Ber. für $C_{16}H_{15}N_5O_7$		Gefunden	
C	49.35	48.70	48.92 pCt.	
H	3.96	4.18	4.04 »	

Das Chloroplatinat

	Ber. für $[C_{10}H_{12}N_2 . HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.61	26.47 pCt.

schmilzt unter Zersetzung bei 199—202°.

Anhang.

R. Jansen hat die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Salpetrigsäure auf Di-*o*-nitrodibenzylmethylamin, $(NO_2C_7H_6)_2NCH_3$[1]), eine krystallisirte Verbindung entsteht, welche die Liebermann'sche Reaction zeigte, aber aus Mangel an Material

[1]) Diese Berichte XXIV, 3095.

nicht weiter untersucht worden ist. Ich habe diese Substanz von neuem dargestellt und Folgendes gefunden:

Löst man die tertiäre Base in Eisessig und leitet salpetrige Säure unter Kühlung bis zur Grünfärbung ein, so fällt ein Krystallbrei aus. Derselbe wird abfiltrirt, mit 96 procentigem Alkohol gewaschen und zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt. Er ist schwer löslich in Alkohol, Wasser, Amylalkohol, Benzol, Essigäther und Eisessig.

Die Analysenzahlen liessen erkennen, dass hier nichts anderes vorlag, als das salpetersaure Salz der tertiären Base, welches durch geringe Spuren salpetrigsauren Salzes verunreinigt war. Die Anwesenheit von salpetriger Säure wurde in üblicher Weise mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister unter Zusatz von etwas Salzsäure nachgewiesen. Hierdurch wird auch die auffallende Erscheinung erklärt, dass die tertiäre Base die Nitrosoreaction lieferte.

	Ber. für $(NO_2C_7H_6)_2NCH_3 + HNO_3$	Gefunden		Ber. für $NO_2.C_7H_6)_2NCH_3 + HNO_2$
C	49.59	50.30	50.31	52.02 pCt.
H	4.13	4.56	4.52	4.61 »
N	15.43	15.79	16.15	15.61 »

Aus dem vermeintlichen Nitrosoproduct konnte denn auch durch Kalilauge die tertiäre Base vom Schmp. 64° abgeschieden werden.

455. P. Blank: Ueber Derivate des Trimethylenchlorobromids.

[Aus dem I. Berl. Univers.-Laborat. No. DCCCLXXXXVII.]

(Eingegangen am 8. October.)

I. Einige Abkömmlinge des γ-Chlorbutyronitrils.

1. γ-Thiodibutyronitril und Schwefelsäure.

Zur Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche diente das von Gabriel[1]) dargestellte γ-Thiodibutyronitril. Die daraus durch Verseifung leicht erhältliche γ-Thiodibuttersäure ist bereits bekannt. Ich versuchte nunmehr, zunächst die Zwischenstufe beider Verbindungen, nämlich das γ-Thiodibutyramid zu fassen.

Man lässt 3 g Nitril unter Umrühren in die vierfache Menge durch Eis gekühlter, concentrirter Schwefelsäure eintropfen, wobei eine

[1]) Gabriel, diese Berichte XXIII, 2493.

bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet. Das dunkelbraune, in der Kälte syrupartige Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt abgestumpft, und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung zur Trockne eingedampft. Die neue Substanz krystallisirte in schimmelpilzähnlichen Aggregaten feiner Nädelchen, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 152° schmolzen, und bestand aus

γ-Thiodibutyramid, $S(CH_2CH_2CH_2CONH_2)_2$.

Ber. für $C_8H_{16}N_2O_2S$		Gefunden	
N	13.72	14.28	— pCt.
S	15.19	—	15.25 »

Die aus dem oben beschriebenen Amid oder aus dem Nitril durch Verseifung erhältliche Thiodibuttersäure lässt sich durch Oxydation in die

γ-Sulfondibuttersäure, $SO_2(CH_2.CH_2.CH_2.COOH)_2$,

überführen, indem man die durch Natriumcarbonat genau neutralisirte Lösung mit fünfprocentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Salzsäure fällt dann aus der filtrirten Flüssigkeit eine voluminöse Masse, die aus der kochenden salzsauren Lösung in grossen, atlasglänzenden Blättern krystallisirt:

Ber. für $C_8H_{14}O_6S$		Gefunden	
C	40.32	39.96	— pCt.
H	5.88	6.21	— »
S	13.44	—	13.82 »

Das Silbersalz scheidet sich aus der neutralen ammoniakalischen Lösung als gallertartige Masse und nimmt beim Kochen krystallinische Beschaffenheit an:

Ber. für $C_8H_{12}SO_6Ag_2$		Gefunden
Ag	47.78	47.89 pCt.

2. Natriummalonsäureester und γ-Chlorbutyronitril.

1.9 g metallisches Natrium werden in 20 ccm absolutem Alkohol in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gelöst, alsdann fügt man 16.3 g Malonsäureester und endlich 9.5 g γ-Chlorbutyronitril hinzu und erhitzt das Ganze 3 Stunden auf dem Wasserbad. Destillirt man nun mit Wasserdampf, so geht unverändert gebliebenes Nitril in die Vorlage über, während sich im Destillationsgefäss ein hellgelbes Oel absondert (2.7 g). Nach dem Ausschütteln mit Aether und zweimaligem Fractioniren stellt es eine bei 290—295° bei gewöhnlichem Barometerstand siedende wasserklare Flüssigkeit dar. Eine Kohlenstoffbestimmung ergab die auf

γ-Cyanpropylmalonsäurediäthylester,
$CN.(CH_2)_3.CH:(CO_2C_2H_5)_2$,

stimmenden Werthe.

Ber. für $C_{11}H_{17}NO_4$		Gefunden
C	58.14	57.90 pCt.
H	7.48	7.86 »

3. Anilin und γ-Chlorbutyronitril.

10 g γ-Chlorbutyronitril werden mit 30 g Anilin etwa 2 Stunden im Wasserbade am Luftkühler erhitzt. Die tiefroth gefärbte Flüssigkeit wird durch Destillation mit Wasserdampf vom Anilin befreit. Die rückständige klare, hellgelbe Lösung enthält dann das salzsaure Salz einer neuen Base. Das Platinsalz derselben fällt in schönen Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 191° unter Zersetzung schmelzen und das Chlorplatinat des

γ-Anilidobutyronitrils, $C_6H_5.NH.(CH_2)_3.CN$,

darstellen:

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2.H_2PtCl_6$		Gefunden		
C	32.89	33.00	—	pCt.
H	3.56	3.71	—	»
Pt	26.63	—	26.90	»

Die Analyse des aus dem reinen Platinsalz dargestellten Pikrates ergab:

Ber. für $C_{16}H_{15}N_5O_7$		Gefunden
N	17.99	18.57 pCt.

4. γ-Chlorbutyronitril und Piperidin.

40 g Piperidin wurden in einem Rundkolben am Rückflusskühler portionsweise mit 48.6 g γ-Chlorbutyronitril unter Eiskühlung versetzt und jedesmal kräftig durchgeschüttelt. Die durch Destillation mit Wasserdampf von Piperidin und unverändertem Nitril befreite Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Kalilauge ein Oel, welches bei 241—45° destillirte und sich als

γ-Piperidylbutyronitril, $C_5H_{10}.N.(CH_2)_3.CN$,

erwies. Die Analyse des Platinsalzes (Schmp. 171—72°) dieser Base ergab nämlich:

Ber. für $[(C_9H_{16}N_2)HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	27.26	27.25 pCt.,

die Analyse des Pikrates (Schmp. 113 — 15°):

Ber. für $(C_9H_{16}N_2)C_6H_3N_3O_7$		Gefunden
N	18.37	18.54 pCt.

a) Verseifung des γ-Piperidylbutyronitrils. 3 g des Nitrils werden in 15 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gelöst und im Einschlussrohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten des Rohrinhalts krystallisirt Salmiak aus. Man verjagt die Salzsäure, fügt dann Wasser hinzu und vertreibt durch längeres Kochen mit überschüssigem Baryumcarbonat das Ammoniak. Dann wird filtrirt, das Filtrat durch die gerade hinreichende Menge Schwefelsäure vom Baryt befreit und eingedampft, worauf beim Einengen salzsaure γ-Piperidylbuttersäure, $C_5H_{10}N.(CH_2)_3CO_2H$, HCl, zurückbleibt. Dies Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und schiesst aus wenig absolutem Alkohol in Nädelchen an:

Ber. für $(C_9H_{17}NO_2)HCl$		Gefunden
Cl	17.10	17.02 pCt.

Das Pikrat der Säure, $C_9H_{17}NO_2.C_6H_3N_3O_7$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 158°), ergab: 14.8 pCt.; ber. für $C_{15}H_{20}N_4O_9$: 14 pCt. Stickstoff. Die freie Säure wird aus dem Chlorhydrat mittels Silberoxydes u. s. w. als ölige, krystallinisch erstarrende, sehr wasserlösliche Masse erhalten.

b) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf γ-Piperidylbutyronitril. Zu einer Lösung von 10 g Nitril in 270 g absolutem Alkohol, die sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand, gab ich allmählich 20 g Natriumscheiben. Nachdem das Metall in Lösung gegangen, wurde der Alkohol verjagt und die auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Oelschicht mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung gab an Salzsäure

δ-Piperidylbutylamin, $C_5H_{10}N.(CH_2)_4.NH_2$,

ab, welches bei 225° und 743 mm Druck siedet:

Ber. für $C_9H_{20}N_2$		Gefunden
C	69.23	68.97 pCt.
H	12.82	13.42 »

Die Base verwandelt sich an der Luft in ein krystallinisches Carbonat. Ihr Platinsalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $[(C_9H_{20}N_2)2HCl]PtCl_4$		Gefunden	
Pt	34.39	34.15	34.31 pCt.

5. Alkoholisches Schwefelammonium und γ-Phenoxybutyronitril[1]).

Wird eine Lösung von 20 g Nitril in etwa 160 ccm 5procentigem alkoholischen Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann auf 100° erhitzt, so erhält man nach dem Verjagen des Alkohols zwei

[1]) S. Gabriel, diese Berichte XXIV, 3231.

Producte, die sich durch Aether trennen lassen. Die in Aether lösliche Hauptmenge (23 g), welche aus Wasser in prachtvollen, zolllangen Nadeln krystallisirt, besteht aus

γ-Phenoxybutyrothiamid, $C_6H_5O.(CH_2)_3.CS.NH_2$.

Ber. für $C_{10}H_{13}NSO$		Gefunden			
C	61.53	61.09	—	—	pCt.
H	6.66	6.69	—	—	»
S	16.41	—	16.19	—	»
N	7.18	—	—	7.26	»

Der in Aether unlösliche Theil (2 g) krystallisirt aus wenig heissem Wasser in Nadeln (1 g), beginnt bei 168° sich zu bräunen, schmilzt bei 176° unter vollständiger Zersetzung und besteht den Analysen und Reactionen zufolge aus dem

Thiosulfat des Phenoxybutyramidins,

$[C_6H_5O(CH_2)_3C(NH)NH_2]_2H_2S_2O_3$.

Ber. für $C_{20}H_{30}N_4O_5S_2$		Gefunden			
C	51.06	51.04	—	—	pCt.
H	6.40	6.59	—	—	«
S	13.61	—	13.74	—	»
N	11.91	—	—	11.81	»

Bereits vor längerer Zeit[1]) hat Bernthsen in ähnlicher Weise aus Benzylcyanid das Thiosulfat des Phenylacetamidins erhalten.

Die aus dem neuen Thiosulfat durch Natronlauge abscheidbare Base bildet silberglänzende Blättchen; sie wurde in das Chloroplatinat verwandelt, welches aus Wasser in Nadeln anschoss, und bei der Analyse ergab:

25.34 pCt. Pt; ber. für $[C_{10}H_{15}N_2OCl]_2PtCl_4$: 25.10 pCt. Pt.

6) Spaltung des δ-Phenoxybutylamins mit Bromwasserstoffsäure.

Das schon oben erwähnte γ-Phenoxybutyronitril lässt sich leicht in δ-Phenoxybutylamin, δ-Chlorbutylamin, Pyrrolidin überführen[2]). Zur Darstellung des entsprechenden δ-Brombutylamins, welches ebenfalls Pyrrolidin liefern müsste, wurden 6 g bromwasserstoffsaures δ-Phenoxybutylamin mit 20 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure vier bis fünf Stunden auf 150° im Rohr erhitzt. Das Reactionsproduct ergab nach völligem Verdunsten auf dem Wasserbade das Bromhydrat der bromirten Base als hygroskopische Krystall-

[1]) Ann. d. Chem. 184, 292.

[2]) Gabriel, diese Berichte XXIV, 3234.

masse, aus welcher einerseits durch Destillation mit Kalilauge Pyrrolidin, andrerseits durch fractionirte Fällung mit Pikrinsäure das

Pikrat des δ-Brombutylamins, $(Br(CH_2)_4NH_2 . C_6H_3N_3O_7$.

Ber. für $C_{10}H_{13}N_4BrO_7$		Gefunden
Br	20.99	20.61 pCt.
N	14.70	15.13 »

in Blättchen vom Schmelzpunkt 105° gewonnen werden konnte.

II. Ueberführung des Trimethylenchlorobromids in ε-Bromamylamin.

Zur Darstellung des ε-Bromamylamins habe ich im Wesentlichen denselben Weg eingeschlagen, auf welchem S. Gabriel (S. 415) zum ε-Chloramylamin gelangt ist.

1. Trimethylenchlorobromid und *p*-Kresolnatrium. Zu einer Lösung von 10.6 g Natrium in 120 ccm Alkohol werden 50 g *p*-Kresol gegeben und 82 g Trimethylenchlorobromid hinzugefügt. Nach etwa dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet, und geht das durch Wasser abgeschiedene Oel, welches im Wesentlichen aus γ-Chlorpropyl-*p*-tolyläther $C_7H_7 . O . CH_2CH_2CH_2Cl$ besteht, bei der Destillation von 252—260° bei 754 mm Barometerstand über.

In der über 300° siedenden Fraction ist

Trimethylenglycoldi-*p*-tolyläther,
$C_7H_7O . CH_2CH_2CH_2 . OC_7H_7$,

enthalten (5 g), welcher aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 94° anschiesst.

Ber. für $C_{17}H_{20}O_2$		Gefunden
C	79.68	79.37 pCt.
H	7.81	7.99 »

2. γ-Chlorpropyl-*p*-tolyläther und Natriummalonester. 4.12 g Natrium wurden in 66 g absolutem Alkohol gelöst, mit 28.8 g Malonester gemischt und alsdann mit 33 g γ-Chlorpropyl-*p*-tolyläther versetzt. Nach elfstündigem Kochen waren 90 pCt. des vorhandenen Natriums umgesetzt und 37 g eines Oels, welches im Wesentlichen aus γ-*p*-Kresoxypropylmalonester, $C_7H_7O . (CH_2)_3CH(COOC_2H_5)_2$ bestand, entstanden; als ich nämlich das Product mit einer Mischung von 35 ccm Kalilauge (30 pCt.) und 140 ccm Alkohol ca. zwanzig Minuten auf dem Wasserbade erhitzte, lieferte die eingedampfte Lösung das Kaliumsalz der

γ-*p*-Kresoxypropylmalonsäure, $C_7H_7O . (CH_2)_3CH(COOH)_2$,

Ber. für $C_{13}H_{16}O_5$		Gefunden
C	61.90	61.74 pCt.
H	6.34	6.51 »

Die Säure lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 116—119°.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_5Ag_2$	Gefunden
Ag	46.35	45.95 pCt.

Bei der Bereitung des Kaliumsalzes trat als Nebenproduct eine alkaliunlösliche Substanz auf, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 52° anschoss und deren Natur angesichts der geringen Ausbeute nicht aufgeklärt werden konnte. (Gefunden C = 81.09, 80.44; H = 8.21, 8.10 pCt.)

3. Zerfall der *γ-p*-Kresoxypropylmalonsäure in der Hitze. Erhitzt man die Säure bis zum Aufhören der Gasentwicklung, so verbleibt eine braune Krystallmasse, die fast völlig bei 325° destillirt, in der Vorlage zu einem festen Kuchen erstarrt und alsdann, aus warmem Benzol umkrystallisirt, bei 96° schmilzt; der Körper ist

δ-p-Kresoxyvaleriansäure, $C_7H_7O.(CH_2)_3.COOH$.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$	Gefunden	
C	69.23	68.93	68.97 pCt.
H	7.69	7.65	7.77 »

4 g der durch Kohlensäureabspaltung erhaltenen Säure wurden mit der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid im Oelbad erwärmt, das entstandene Säurechlorid durch Erhitzen vom Phosphoroxychlorid befreit und in überschüssige, verdünnte Ammoniaklösung eingegossen; dabei fielen voluminöse Flocken aus, die beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, verfilzte Nadeln von

δ-p-Kresoxyvaleramid, $C_7H_7O.(CH_2)_4CONH_2$,

ergaben (Schmp. 152°):

	Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden
N	7.33	7.21 pCt.

Die Hauptmenge der rohen *δ-p*-Kresovaleriansäure (14.7 g) wurde durch Destilliren mit Bleirhodanat (22 g) in das entsprechende Säurenitril übergeführt. Das hierbei erhaltene zwischen 296—310° siedende Product (7.8 g) war nach dem Schütteln mit Natronlauge für die folgende Umwandlung rein genug.

4. Reduction des *δ-p*-Kresoxyvaleronitrils. Zu der Lösung von 7.8 g Nitril in 250 g absolutem Alkohol giebt man nach und nach 15.7 g Natriumscheiben. Nachdem der Alkohol mit Dampf abgeblasen ist, verbleibt im Destillationsgefäss eine aufschwimmende ölige Base, die 5 g eines aus Alkohol schön krystallisirenden salzsauren Salzes (Schmp. 188°) liefert. Die Analyse desselben und des Platinsalzes bewiesen, dass das erwartete

ε-*p*-Kresoxyamylamin, $C_7H_7O.CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, entstanden war:

Ber. für $C_{12}H_{19}NO.HCl$		Gefunden
Cl	15.46	15.82 pCt.

Das Platinsalz fällt in mikroskopischen Nädelchen aus, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen:

Ber. für $(C_{12}H_{19}NO.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.45	24.51 pCt.

5. Spaltung des ε-*p*-Kresoxyamylamins mit Bromwasserstoffsäure. 4 g des bromwasserstoffsauren ε-*p*-Kresoxyamylamins wurden der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure bei 150° im Druckrohr fünf Stunden lang ausgesetzt. Die braunrothe, filtrirte Lösung des Reactionsproductes wurde auf dem Wasserbade völlig eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen und mit $^1/_{10}$ normalem Natriumpikrat fractionirt gefällt; dabei schied sich anfangs ein zähes, dunkles Gerinnsel, schliesslich ein rein gelbes Salz in hübschen Blättchen aus. Letzteres löst sich in heissem Wasser, in welchem es zuerst zu einem hellgelben Oel zusammenschmilzt, allmählich auf und krystallisirt daraus in schönen Nadeln. Das nunmehr analysenreine Salz schmilzt unter vorherigem Sintern bei 108—110°. Es ist pikrinsaures

ε-Bromamylamin, $Br.(CH_2)_5NH_2$,

wie die nachstehenden Analysen zeigen:

Ber. für $C_{11}H_{15}N_4O_7Br$		Gefunden	
C	33.41	33.59	— pCt.
H	3.79	3.83	— »
Br	20.25	—	20.24 »

Die Bildung von Piperidin, welche schon Gabriel bei der Einwirkung von überschüssiger Kalilauge auf ε-Chloramylamin festgestellt hat, konnte auch bei gleicher Behandlung des vorliegenden ε-Bromamylamins unzweifelhaft nachgewiesen werden.

456. Wilhelm Michels: Ueber einige selen- und schwefelhaltige Derivate des Aethylamins.

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

(Eingegangen am 8. October.)

I. Selenhaltige Derivate des Methylamins.

Selenazoline sind bisher noch unbekannt. Ein Versuch von der Benzoylverbindung des Diamidoäthyldiselenids [1]) auf demselben Wege, welchen S. Gabriel und V. Coblentz [2]) bei der Darstellung der Thiazoline eingeschlagen haben, zum Ziele zu gelangen, war erfolglos. Zwar konnte ich das

Dibenzamidodimethyldiselenid, $(C_6H_5CONHC_2H_4Se-)_2$,

einen in schönen, gelben Nadeln krystallisirenden Körper, erhalten:

Ber. für $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2$		Gefunden	
C	47.58	47.32 —	pCt.
H	4.41	4.61 —	»
N	6.16	— 6.48	»

Als ich aber Phosphorpentachlorid darauf einwirken liess und das Reactionsproduct mit Wasser aufnahm, erwies sich das nach dem Versetzen mit Alkali durch Wasserdampf übergetriebene Oel als μ-Phenyloxazolin. $C_6H_5 . C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ N\end{matrix}C_2H_4$. Auch der Versuch, aus dem Selenbenzamid durch Erhitzen mit Aethylenbromid nach Analogie der von S. Gabriel und Ph. Heymann [3]) gefundenen Darstellungsweise der Thiazoline zu einem μ-Phenylselenazolin zu gelangen, blieb erfolglos.

Glücklicher war ich bei meinen Bemühungen, Methylselenazolin zu bereiten. Es wurden zu diesem Versuche 1.6 g salzsaures Diamidoäthyldiselenid mit 0.9 g Natriumacetat und 3.9 g Essigsäureanhydrid etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt und dann das Product zur Entfernung überschüssigen Essigsäureanhydrids in offener Schale weitererwärmt. Hierauf gab man 3.2 g Phosphorpentachlorid hinzu und setzte das Erwärmen auf dem Wasserbade unter Umrühren noch eine Viertelstunde lang fort. Die Masse wurde schwarz und harzig; es fand also auch hier Selenabscheidung statt. Das Reactionsproduct wurde nun mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und mit Dampf abgeblasen. Mit den ersten Wassertropfen ging ein in Wasser leicht lösliches Oel über, das durch festes Aetzkali abgeschieden und mit Aether aufgenommen wurde.

[1]) Coblentz, diese Berichte XXIV, 2135.
[2]) Diese Berichte XXIV, 1122.
[3]) Diese Berichte XXIII, 157.

Das ätherische Extract hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein leicht flüchtiges Oel von sehr charakteristischem Geruch. Es erwies sich als Base, verbrannte mit der bekannten blauen Selenflamme und ging zwischen 160 und 162° bei 752.2 mm Druck als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die einen charakteristischen, an Pyridin erinnernden Geruch besass. Das specifische Gewicht war grösser als 1.5. Der Brechungsexponent wurde mit Hülfe des Abbe'schen Refractometers für $n_d = 1.556$ bei 20° gefunden. Die Base ist

μ-Methylselenazolin, $CH_3 . C\begin{matrix} N \\ \diagup \\ Se \end{matrix}\diagdown C_2H_4$.

Ber. für C_4H_7NSe		Gefunden	
C	32.43	33.11	— pCt.
H	4.73	4.92	— »
N	9.46	—	9.78 »

Das gut krystallisirende Pikrat, $C_4H_7NSe, C_6H_3N_3O_7$ schmilzt bei 158—159°.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_4SeO_7$		Gefunden	
C	31.83	32.55	— pCt.
H	2.65	3.02	— »
N	14.85	—	15.35 »

II. Schwefelhaltige Derivate des Aethylamins.

Im Folgenden soll über einige complexe, organische Sulfide der allgemeinen Formeln

$$R . S . R' \text{ und } \begin{matrix} R . S \\ R . S \end{matrix}\!>\!R''$$

berichtet werden, in welchem R die einwerthige Gruppe

$\left(C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>N\,C_2H_4\right)$ »Phtalimidoäthyl«

vorstellt und R' resp. R'' den ein- resp. zweiwerthigen Rest eines fetten oder aromatischen Kohlenwasserstoffs bedeutet.

Als Ausgangsmaterial diente das Phtalimidoäthylmercaptan [1]). 100 g Bromäthylphtalimid gaben nach der etwas umständlichen, aber zur Erhaltung eines brauchbaren Productes unumgänglichen Reinigung durch das Bleisalz etwa 40 g Mercaptan.

1. Benzylchlorid und Phtalimidoäthylmercaptan.

10 g Mercaptan wurden im Kölbchen in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit der äquimolecularen Menge einer alkoholischen Natriumäthylatlösung allmählich versetzt. Die anfangs farblose

[1]) S. Gabriel, diese Berichte XXIV, 1111.

Lösung färbte sich durch die Bildung der entsprechenden Natriumverbindung des Mercaptans intensiv gelb. Nun wurden langsam, und zwar anfangs unter Kühlung 6.12 g Benzylchlorid hinzugefügt. Der Inhalt des Kölbchens erwärmte sich freiwillig, und unter Abscheidung von Chlornatrium trat allmählich Entfärbung ein, bis zuletzt das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Masse wurde darauf mit Wasser versetzt und nach dem Absaugen und Auswaschen aus Methylalkohol umkrystallisirt, aus welchem weisse Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 76—78° anschossen. Die Analyse stimmte auf das erwartete

Phtalimidoäthylbenzylsulfid,

$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . S . CH_2 . C_6H_5$.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_2NS$		Gefunden	
C	68.69	68.38	— pCt.
H	5.05	5.35	— »
N	4.71	—	4.55 »

Die Spaltung des Phtalimidoäthylbenzylsulfids in Phtalsäure und primäres Amin lässt sich am besten bewerkstelligen nach vorheriger Ueberführung in die entsprechende Phtalaminsäure [1]): Zu dem Ende löste man 4 g Phtalimidoäthylbenzylsulfid in 10procentiger Kalilauge und fügte dann verdünnte Salzsäure hinzu, solange eine Trübung entstand. Es schied sich eine harzige Masse ab, die beim Durchrühren bald fest wurde, aber nur schwierig aus absolutem Alkohol krystallisirt werden konnte. Das Product ist Aethylbenzylsulfid phtalaminsäure, $C_6H_4COOH . CONH . C_2H_4 . S . CH_2 . C_6H_5$, deren Silbersalz, eine weisse amorphe Fällung, bei der Analyse ergab:

Ber. für $C_{17}H_{16}NSO_3Ag$: 25.59, gef. 25.24 pCt. Ag.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden nun 6 g der Phtalaminsäure mit etwa 600 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13 im Kölbchen am Steigrohr erhitzt. Im Verlauf von 3—4 Stunden hatte sich die Substanz bis auf einen geringen Rückstand gelöst. Die Lösung schied beim Erkalten reichlich Phtalsäure ab; sie wurde abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, mit wenig kaltem Wasser aufgenommen und nochmals filtrirt. Nach abermaligem Abdampfen des Filtrates hinterblieb ein gelbbraun gefärbter Syrup (3.5 g), der nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden Krystalle erhalten, welche sich erwiesen als

[1]) S. Gabriel, diese Berichte XXIV. 1114.

salzsaures Amidoäthylbenzylsulfid,
$HCl, NH_2 . C_2H_4 . S . CH_2 . C_6H_5$.

Ber. für $C_9H_{14}NSCl$: 17.44, gef. 17.39 pCt. Cl.

Mit concentrirtem Alkali lässt sich aus dem salzsauren Salz die Base frei machen, welche mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit festem Aetzkali und Verjagen des Aethers der Destillation unterworfen wurde. Bei 270—272° ging unter 754.5 mm Druck ein farbloses Oel über, welches einen unangenehmen Geruch besass. Es zeigte aber nur geringe Beständigkeit, denn schon nach kurzer Zeit hatte sich die Flüssigkeit im Fläschchen gelb gefärbt and war deutlich Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Infolgedessen musste von einer Analyse der freien Base Abstand genommen werden. Das Amidoäthylbenzylsulfid löst sich in Wasser, besitzt einen beissenden Geschmack und zieht an der Luft rasch Kohlensäure an. Das Pikrat der Base $C_9H_{13}NS$; $C_6H_3N_3O_7$ schmilzt bei 125—127°:

ber. für $C_{15}H_{16}N_4SO_7$: 14.14, gef. 14.17 pCt. N.

Das Chloroplatinat der Base ist ein blassgelbes Krystallpulver:

ber. für $(C_9H_{14}SNCl)_2PtCl_4$: 26.11, gef. 26.39 pCt. Pt.

Aus dem salzsauren Amidoäthylbenzylsulfid erhält man in der üblichen Weise das Benzoylderivat der Base $C_6H_5CO . NH . C_2H_4 . S . C_7H_7$; es schiesst aus Methylalkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 78—80° an:

Ber. für $C_{16}H_{17}NSO$		Gefunden
C	70.85	70.91 pCt.
H	6.27	6.52 »

Ein Gemisch von 1 g der Benzoylverbindung mit 1.5 g Phosphorpentachlorid reagirt auf dem Wasserbade unter Aufschäumen; als nun das Product mit Wasser versetzt und gekocht wurde, entwich Benzylchlorid, und als nunmehr der Kolbeninhalt alkalisch gemacht wurde, ging mit Wasserdampf μ-Phenylthiazolin über. Somit ist durch das Phosphorpentachlorid die Benzylgruppe abgespalten worden:

$$C_6H_5CH_2\underset{Cl}{.} \quad . SC_2H_4NHCOC_6H_5$$

und der Rest hat sich, ähnlich wie dies beim Dibenzamidoäthyldisulfid beobachtet worden ist [1]), zum Ring $C_6H_5C\overset{N}{\underset{S}{}}C_2H_4$ geschlossen.

Oxydation des Phtalimidoäthylbenzylsulfides. Das Phtalimidoäthylbenzylsulfid gleicht in seinem Verhalten den übrigen organischen Sulfiden: es wird durch Oxydationsmittel zum Sulfoxyd resp. Sulfon oxydirt.

[1]) V. Coblentz und S. Gabriel, diese Berichte XXIV, 1124.

a) Bromwasser. Setzt man zu einer Lösung von Phtalimidoäthylbenzylsulfid in Alkohol (z. B. 2 g in 30 ccm) unter gelindem Erwärmen und Umschütteln Bromwasser, so tritt Entfärbung ein, bis alles Sulfid zum Sulfoxyd oxydirt ist. Sowie die gelbliche Farbe beim schwachen Erwärmen bestehen bleibt, lässt man erkalten; nunmehr krystallisirt in glänzend weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 143—145° das

Phtalimidoäthylbenzylsulfoxyd,
$C_8H_4O_2 : N . C_2H_4 . SO . CH_2 . C_6H_5$.

Ber. für $C_{17}H_{15}NSO_3$		Gefunden		
C	65.18	65.16	—	— pCt.
H	4.79	4.99	—	— »
N	4.47	—	4.50	— »
S	10.22	—	—	10.68 »

b) Chromsäure. Wendet man Chromsäure als Oxydationsmittel an, so erhält man

Phtalimidoäthylbenzylsulfon, $C_8H_4O_2:N.C_2H_4.SO_2.CH_2.C_6H_5$.

Zur Darstellung des letzteren wurden 3 Moleküle des Phtalimidoäthylbenzylsulfids in 80procentiger Essigsäure gelöst, und eine Lösung von 4 Molekülen Chromsäure in verdünnter Essigsäure allmählich hinzugegeben und erwärmt, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Giesst man das Ganze in Wasser, so wird das Sulfon als weisses Pulver ausgefällt, das aus Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Blättchen vom Schmelzpunkt 137—139° krystallisirt:

Ber. für $C_{17}H_{15}NSO_4$		Gefunden		
C	62.01	62.90	62.64	— pCt.
H	4.56	4.64	4.70	— »
N	4.26	—	—	4.47 »

Stellt man aus dem Sulfon durch Digestion mit 10procentiger Kalilauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure die entsprechende Phtalaminsäure, eine weisse harzige Masse, her und versucht es, aus ihr durch Erhitzen mit Salzsäure die Phtalsäure abzuspalten, so macht sich bald der Geruch nach Benzylchlorid bemerkbar. Auch als das Sulfon selber zur Abspaltung der Phtalsäure mit Salzsäure im Rohr eingeschlossen und auf 160° erhitzt wurde, erfolgte Sprengung des Moleküls, indem die Benzylgruppe als Benzylchlorid abgespalten wurde. Ein Amidoäthylbenzylsulfon konnte in Folge dessen nicht erhalten werden.

Versuche, aus dem Phtalimidoäthylbenzylsulfid mit Jodmethyl ein Additionsproduct darzustellen, waren nicht von Erfolg begleitet. Es

entstand zwar ein in prachtvollen Nadeln krystallisirender Körper, der in Alkohol äusserst schwer löslich war, doch erwies er sich durch seinen inconstanten Schmelzpunkt, sowie durch zahlreiche Analysen als ein Product wechselnder Zusammensetzung.

Wie Baumann[1]) gezeigt hat, verbinden sich Mercaptane mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt, wenn man in das Gemisch der Flüssigkeiten trocknes Salzsäuregas einleitet. Es bilden sich Verbindungen der Formeln $RCH(SR_1)_2$ (Mercaptale) resp. $R_2C(SR_1)_2$ Mercaptole). Derartige Körper aus Phtalimidomercaptan sind im Folgenden beschrieben.

2. Benzaldehyd und Phtalimidoäthylmercaptan.

Bringt man Phtalimidoäthylmercaptan mit einem Ueberschuss von Benzaldehyd zusammen, tritt schon bei 100° Wasser aus. Leichter geht die Wasserabspaltung vor sich, wenn man in das Gemisch unter Erwärmen Salzsäuregas einleitet. Gegen Ende der Reaction scheidet sich die Verbindung schon in der Wärme ab; man lässt nun erkalten, worauf das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, der mit Alkohol versetzt und ausgewaschen wird. Das entstandene Product ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Eisessig, aus dem es in Säulchen vom Schmelzpunkt 155—156° anschiesst, und besteht aus dem

Phtalimidoäthylmercaptal des Benzaldehyds
$(C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2S)_2:CH.C_6H_5$.

Ber. für $C_{27}H_{22}N_2O_4S_2$		Gefunden	
C	64.54	64.19	— pCt.
H	4.38	4.69	— »
N	5.58	—	5.63 »

Man durfte erwarten, durch Oxydation der Verbindung zu Disulfoxyden und Disulfonen zu gelangen, aber die unternommenen Versuche führten nicht zum Ziele. Verschiedene Oxydationsmittel reagirten zwar auf erwärmte Lösungen des Mercaptals, aber es macht sich sofort der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, und aus dem entstandenen Gemisch konnte ein einheitliches Oxydationsproduct nicht erhalten werden.

Zur Abspaltung des Phtalylrestes wurden 6 g Mercaptal in 10procentiger Kalilauge unter Erwärmen gelöst, die entstandene Phtalaminsäure durch verdünnte Salzsäure ausgefällt und mit der zehnfachen

[1]) Baumann, diese Berichte XVIII, 883.

Menge 25 procentiger Salzsäure 2 Stunden am Luftkühlrohr erhitzt. Trat schon beim Kochen mit Kalilauge der Geruch nach Benzaldehyd auf, so machte sich derselbe in noch viel stärkerem Maasse beim Erhitzen der Phtalaminsäure mit Salzsäure geltend, sodass, nach dem Abfiltriren der beim Erkalten ausgeschiedenen Phtalsäure und Eindampfen des Filtrates, das Gewicht des krystallinisch erstarrten Rückstandes nur 0.9 g statt der berechneten 3.7 g betrug. Das so erhaltene salzsaure Salz wurde aus Alkohol umkrystallisirt und gab Krystalle vom Schmelzpunkt 195°, welche, mit Kalilauge versetzt, die freie Base in Oeltröpfchen abschieden, die in Wasser nicht allzu löslich waren. Erst beim Erwärmen trat Amingeruch auf. Die Analyse des salzsauren Salzes stimmt auf salzsaures

Amidoäthylmercaptal des Benzaldehyds,
$C_6H_5CH(SC_2H_4NH_2)_2$, 2 HCl.

Ber. für $C_{11}H_{20}N_2S_2Cl_2$		Gefunden			
C	41.90	41.94	—	—	pCt.
H	6.35	6.61	—	—	»
N	8.89	—	9.38	—	»
Cl	22.54	—	—	22.33	»

3. Aceton und Phtalimidoäthylmercaptan.

10 g Mercaptan wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit etwa 3 g Aceton versetzt. In das Gemisch leitete man trockenes Salzsäuregas, wobei sich die Flüssigkeit beträchtlich erwärmte. Binnen kurzem war die Condensation beendet, was daran erkannt wurde, dass ein Tropfen der Lösung, mit Bleiacetat versetzt, nicht mehr die gelbe Fällung des Bleimercaptids gab. Nun wurde Alkohol hinzugesetzt, erkalten gelassen, und der Krystallbrei abgesaugt. Die entstandene Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer, in Eisessig leichter löslich und krystallisirt daraus in kleinen Täfelchen vom Schmelzpunkt 141—143°. Sie ist das

Phtalimidoäthylmercaptol des Acetons,
$(C_8H_4O_2:N.C_2H_4.S)_2:C:(CH_3)_2$

Ber. für $C_{23}H_{22}N_2O_4S_2$		Gefunden		
C	60.79	61.14	—	pCt.
H	4.85	5.02	—	»
N	6.17	—	6.45	»

Bei dem Versuch, aus diesem Mercaptol Phtalsäure abzuspalten, um schliesslich zu einem »Amidosulfonal« zu gelangen, zeigte sich die Unbeständigkeit dieses complexen Körpers: Kochen mit Salzsäure bewirkte eine Zersetzung des Moleküls in der Weise, dass neben Phtalsäure Aceton völlig abgespalten wurde, und sich salzsaures Amidomercaptan bildete.

4. Methylenchlorid und Phtalimidoäthylmercaptan.

Formaldehyd und Trioxytrimethylen reagiren nicht mit Phtalimidoäthylmercaptan. Wohl aber tritt Reaction ein, unter Bildung des Mercaptals, wenn man Methylenchlorid einwirken lässt auf eine Lösung von Phtalimidoäthylmercaptannatrium in absolutem Alkohol. Der Versuch verlief wie folgt. 10 g Mercaptan in 20 ccm absolutem Alkohol wurden mit 22 ccm einer frisch bereiteten 5 procentigen Natriumäthylatlösung und darauf mit 4 g Methylenchlorid versetzt und dann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, bis die anfangs gelbe Flüssigkeit unter Abscheidung von Kochsalz sich entfärbt hatte. Nun wurde mit 50procentigem Alkohol versetzt, erkalten gelassen, und der entstandene, voluminöse Krystallbrei abgesogen und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in kleinen farblosen Kryställchen vom Schmelzpunkt 133—134° erhalten. Der entstandene Körper ist das

Phtalimidoäthylmercaptal des Formaldehyds

$(C_6H_4O_2 : N . C_2H_4 . S)_2CH_2$.

Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O_4S_2$		Gefunden			
C	59.15	59.10	—	—	pCt.
H	4.23	4.42	—	—	»
N	6.57	—	6.66	—	»
S	15.02	—	—	14.95	»

Zur Abspaltung der Phtalylreste wurden 4 g des Mercaptals mit dem 10fachen Gewichte rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) fünf Stunden auf 180° erhitzt. Die salzsaure Lösung hinterliess nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Phtalsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade einen gelblichen Syrup, der im Exsiccator allmählich zu einem Krystallbrei gestand.

Durch Umkrystallisiren aus 85procentigem Alkohol lieferte er in schwach gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 186—187°

salzsaures Amidoäthylmercaptal des Formaldehyds

$(NH_2 . CH_2 . CH_2 . S)_2CH_2, 2HCl$

Ber. für $C_5H_{16}N_2S_2Cl_2$		Gefunden		
C	25.10	25.52	—	pCt.
H	6.69	6.72	—	»
Cl	29.71	—	29.32	»

Die freie Base besitzt schwachen Amingeruch und ist in Wasser ziemlich löslich. Ihr salzsaures Salz giebt ein krystallinisches Pikrat vom Schmelzpunkt 139—141°.

457. S. Gabriel und W. Michels: Zur Kenntniss des Triamidopropans.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXXIX.]

(Eingegangen am 8. October.)

Wir theilen im Folgenden einige Versuche mit, welche in der Absicht angestellt worden sind, ein Glied und zwar das niedrigste aus der Reihe der noch unbekannten fetten Triamidokohlenwasserstoffe herzustellen.

Das Ziel ist zwar nicht erreicht worden, wohl aber ist es uns gelungen, ein Derivat des gesuchten Triamins zu bereiten.

Phosphorpentachlorid und β-Oxytrimethylendiphtalimid.

10 g β-Oxytrimethylendiphtalimid[1]), $[C_8H_4O_2:N.CH_2]_2CH.OH$, werden fein pulverisirt und in 50 ccm Benzol eingetragen. Man erhitzt zum Sieden und giebt 7 g fein zerriebenes Phosphorpentachlorid hinzu. Es tritt momentan, unter Aufschäumen, Lösung ein. Gleich darauf krystallisirt aber das gebildete Product schon zum grössten Theil wieder aus. Nun wird noch ¼ Stunde weiter erhitzt, die Krystalle nach dem Erkalten filtrirt und zuerst mit Benzol, dann mit wässrigem Alkohol ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus ca. 70 ccm Eisessig erhält man bei langsamem Abkühlen grosse, schwach gefärbte, derbe Säulen, die bei 208—209° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen für das erwartete

β-Chlortrimethylendiphtalimid, $[C_8H_4O_2:N.CH_2]_2CHCl$.

Ber. für $C_{19}H_{13}N_2O_4Cl$		Gefunden	
N	7.60	7.58	— pCt.
Cl	9.63	—	9.68 »

Zur Abspaltung der Phtalylgruppen wurden 7 g der Chlorververbindung mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 180—200° etwa 4 Stunden lang erhitzt. Die von der reichlich ausgeschiedenen Phtalsäure getrennte salzsaure Lösung hinterliess nach dem Eindampfen und Erkalten eine weisse, etwas hygroskopische Krystallmasse, aus welcher durch Auflösen in etwa 80procentiger Essigsäure und Versetzen mit absolutem Alkohol glänzend weisse Krystallblättchen erhalten wurden. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Die Krystalle schmelzen bei 216° unter Aufschäumen, nachdem schon mehrere Grade vorher Bräunung eingetreten ist.

[1]) Goedeckemeyer, diese Berichte XXI, 2689; S. Gabriel, diese Berichte XXII, 224.

Sie bestehen aus: β-Chlortrimethylendiaminchlorhydrat, $[NH_2 . CH_2 . CHCl . CH_2 . NH_2] 2HCl$.

Ber. für $C_3H_{11}N_2Cl_3$		Gefunden	
C	19.83	20.16 —	pCt.
H	6.06	6.28 —	»
Cl	58.68	— 58.79	»

Die freie Base ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und kann aus dem salzsauren Salz nur durch ganz concentrirtes Alkali als farbloses Oel abgeschieden werden. Das gut krystallisirende Chloroplatinat löst sich ziemlich leicht. Das Pikrat dagegen ist schwer löslich; es krystallisirt in schönen Täfelchen oder Säulchen, welche bei 214° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab

Ber. für $C_{15}H_{15}N_8O_{14}Cl$		Gefunden
N	19.77	19.99 pCt.

Phtalimidkalium und β-Chlortrimethylendiphtalimid.

Da die Zerlegung des β-Chlortrimethylendiphtalimids durch Salzsäure glatt verläuft, so war Aussicht vorhanden, dass, wenn man für Chlor noch eine Phtalimidogruppe in das Molekül eingeführt hatte, durch Abspaltung der drei Phtalylreste ein Triamin entstehen würde.

Um zunächst die Triphtalimidverbindung darzustellen, wurden 10 g des β-Chlortrimethylendiphtalimids fein gepulvert, mit 5 g Phtalimidkalium innig gemischt und im Schwefelsäurebade bei 215—225° eine Stunde erhitzt. Bei 209° verflüssigte sich die Masse und wurde nun mit einem Glasstabe tüchtig durchgerührt. Nach dem Erkalten zertrümmerte man das Gefäss, pulverte die steinharte Masse in der Reibschale und verrührte mit 5procentiger Natronlauge, um Phtalimid zu lösen. Nach ½stündigem Stehen wurde das Ungelöste abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhielt halogenfreie Krystalle; in der Regel war aber noch mehrfaches fractionirtes Umkrystallisiren, wobei nur die ersten Ausschüsse verwerthet wurden, erforderlich, um ein reines Product von scharfem Schmelzpunkt zu gewinnen. Die Ausbeute betrug im besten Fall 5 g. Die röthlich gefärbten Nadeln zeigten den Schmp. 226—227° und erwiesen sich als Triphtalimidopropan, $[C_8H_4O_2 : N . CH_2]_2 : CH . [N : C_8H_4O_2]$.

Bemerkenswerth ist, dass Phtalimid und Methylendiphtalimid[1]), welche in der Zusammensetzung vom Triphtalimidopropan nur wenig abweichen:

[1]) A. Neumann, diese Berichte XXIII, 1002.

	$(C_8H_4O_2N)_3C_3H_5$	Berechnet für $(C_8H_4O_2N)_2CH_2$	$C_8H_4O_2 . NH$
C	67.64	66.66	65.31 pCt.
H	3.55	3.28	3.40 »
N	8.77	9.15	9.52 »

auch in ihren Schmelzpunkten: 228° resp. 226° der Triphtalylverbindung nahe stehen.

	Ber. für $C_{27}H_{17}N_3O_6$	Gefunden			
C	67.64	68.37	68.29	67.91	— pCt.
H	3.55	3.89	3.72	3.76	— »
N	8.77	—	—	—	8.47 »

Es wurde nun versucht, aus der Triphtalimidoverbindung das Triamidopropan $NH_2 . CH_2 . CH(NH_2) . CH_2 . NH_2$ zu gewinnen.

Durch stundenlanges Kochen mit wässriger Salzsäure, sowie durch Digestion mit 70procentiger Essigsäure, die mit Salzsäuregas gesättigt war (im Rohr bei 100°), gelang es zwar, Phtalsäure aus der Verbindung abzuspalten. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung enthielt jedoch nicht das erwartete Triamin, sondern fast ausschliesslich Salmiak. Uebergiesst man die nach dem Verdunsten der Lösung verbleibende Krystallmasse mit Kalilauge, so tritt reichlich Ammoniak auf; daneben macht sich ein schwacher Geruch nach Pyridinbasen bemerkbar.

458. Rob. Henriques: Ueber einige Derivate des *p*-Amidonaphtoläthers.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bereits vor annähend drei Jahren habe ich im Interesse einer Fabrik, in der ich damals thätig war, das Analogon des Phenacetins in der Naphtalinreihe, den acetylirten *p*-Amido-*α*-naphtoläther, dargestellt; die damals gehegte Hoffnung, einen physiologisch wirksamen Körper zu erhalten, hat sich nicht bewahrheitet. Inzwischen sind, wenn auch nicht diese Verbindung, so doch alle diejenigen Körper von anderer Seite beschrieben worden, die zum Aufbau des »Naphtacetins« dienten, der 1.4-Nitronaphtoläthyläther von Heermann[1]), sein Reductionsproduct, der 1.4-Amidonaphtoläthyläther von Grandmougin und O. Michel[2]). Unter diesen Umständen würde es sich

[1]) P. Heermann, Journ. f. prakt. Chem. 44, 238.

[2]) E. Grandmougin und O. Michel, diese Berichte XXV, 972.

kaum verlohnen, auf jene Arbeit zurückzukommen, wenn ich nicht damals schon begonnen hätte, einige Reactionen zu verfolgen, die deshalb von etwas allgemeinerem Interesse sind, weil sie die seither des öfteren betonten Gruppenunterschiede zwischen analogen Benzol- und Naphtalinderivaten[1]) recht wohl zu illustriren im Stande sind. Erst jetzt ist es mir möglich gewesen, diesen Reactionen ein etwas näheres, wenn auch noch nicht vollkommen abgeschlossenes Studium zuzuwenden; ich möchte aber mit der Veröffentlichung der erhaltenen Resultate nicht länger zögern, um mir die ungestörte Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu sichern.

Zu den bereits bekannten Angaben über Nitro- und Amidonaphtoläther habe ich nur sehr Weniges hinzuzufügen. Bei der Nitrirung des Naphtoläthers kann man das Arbeiten in Eisessiglösung vollkommen umgehen. Ich führte die Operation derart aus, dass ich zu 1½ Theilen einer auf etwa 60° erwärmten Salpetersäure von 28° Bé allmählich am Rückflusskühler 1 Theil Naphtoläther zufliessen liess, derart, dass die sofort beginnende Reaction nie zum Aufhören kam. Nach Beendigung des Eintragens wurde noch einige Stunden weiter erwärmt, dann in Wasser gegossen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an der *p*-Nitroverbindung ist unter diesen Arbeitsbedingungen eine sehr gute, sie beträgt etwa 90 pCt. vom angewandten Naphtoläther.

Die bereits citirten Angaben über den Amidonaphtoläther kann ich durchweg bestätigen. Zu erwähnen bliebe die sehr charakteristische Eisenchloridreaction. Eisenchlorid fällt aus den verdünntesten Lösungen der Salze des Amidonaphtoläthers einen dicken, indigoblauen Niederschlag, der nicht beständiger ist, als alle derartigen Verbindungen. Schon bei längerem Stehen, rascher beim Kochen zersetzt er sich unter Bildung von Naphtochinon.

Die Acetylirung lässt sich mit Eisessig und essigsaurem Natron nicht wohl ausführen, da dabei ähnliche violette Farbstoffe entstehen, wie man sie beim Arbeiten mit *p*-amidirten Naphtolen so oft erhält. Mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid gelingt indessen die Acetylirung leicht und glatt, sie ist vollendet, wenn die oben erwähnte Eisenchloridreaction nicht mehr eintritt. Will man die nicht geringen Kosten des Essigsäureanhydrids vermindern, so kann man sich einer Methode der Acetylirung bedienen, die ich, so nahe sie liegt, bisher nicht erwähnt finde, und die in manch ähnlichen Fällen von Vortheil sein dürfte. Sie beruht auf der Anwendung von Anhydrid in statu nascendi. Man löst ½ Theil Phosphorpentachlorid in 2 Theile Eisessig, macht kalt, und trägt das Gemisch von 1 Theil salzsaurem

[1]) Siehe u. A. E. Bamberger, Ann. Chem. Pharm. **257**, 1; diese Berichte XXIII, 1124.

Amidoäther, 1½ Theil essigsaurem Natron und ein klein wenig Zinnchlorür (um jede Violettfärbung zu vermeiden) ein. Die dabei stattfindende Erwärmung lässt die Acetylirung bereits beginnen, die dann durch kurzes Kochen vollendet wird. Der Acetyl-*p*-amidonaphtoläthyläther (kurzweg Naphtacetin genannt) krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in langen farblosen Nadeln, die bei 189° schmelzen und sich bei längerem Stehen leicht schwach bräunlich färben. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, auch die Löslichkeit in siedendem Alkohol ist keine bedeutende (135 g im Liter). Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$
N	6.47	6.38	6.11 pCt.

Auch die entsprechenden Verbindungen der Methylreihe habe ich dargestellt. Der *p*-Nitro-α-naphtolmethyläther schmilzt bei 83°. Seine Darstellung und ebenso auch seine Reduction verläuft ganz ebenso wie in der Aethylreihe. Der Acetylamidoäther schmilzt bei 187° und ähnelt ebenfallt durchaus der Aethylverbindung.

Ich gehe nunmehr zu den oben erwähnten Gruppenreactionen über.

I. Einwirkung verdünnter Salpetersäure.

Phenetidin und die Salze desselben werden von Salpetersäure aller Concentrationen in der Kälte gar nicht angegriffen. Erst nahe beim Siedepunkt tritt heftige Reaction und dabei zugleich auch starke Verschmierung ein; die Masse riecht nach Chinon und bei Anwendung des salzsauren Salzes nach gechlorten Chinonen. Eine glatte Umsetzung liess sich indessen nicht erzielen.

Ganz anders reagirt Phenacetin, die Acetylverbindung des Phenetidins, mit verdünnter Salpetersäure: es wird glatt in die Mononitroverbindung übergeführt. Auch diese ist seither bereits von Autenrieth und Hinsberg[1]) beschrieben, so dass ein näheres Eingehen auf dieselbe nicht mehr verlohnt. Die Angaben der erwähnten Forscher, dass die Nitrogruppe sich in *o*-Stellung zur acetylirten Amidogruppe befindet, kann ich bestätigen. Ich habe den Beweis etwas anders geführt, als jene Herren: Der nach Entfernung der Acetylgruppe entstehende Nitroamidoäther wurde mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung behandelt. Nach dem Kochen und Ausfällen mit Wasser wurde der bei 34—35° schmelzende *m*-Nitrophenoläther erhalten.

Ganz anders verläuft nun die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf die analogen Naphtalinderivate. Beim Naphtacetin, um dieses vorweg zu nehmen, ist die Reaction keineswegs glatt. Ueber-

[1]) W. Autenrieth und O. Hinsberg, Arch. d. Pharm. 229, 456; diese Berichte XXIV, R. 960.

giesst man dasselbe mit Salpetersäure von 20° und kühlt, um die bald auftretende Erwärmung zu mindern, so bildet sich nach kurzem Stehen unter Gasentwicklung eine in Wasser unlösliche, gelbe Verbindung, die aus Alkohol krystallisirt in schönen lockeren Nädelchen anschiesst. Die Verbindung schmilzt bei 218—219°, ist in kohlensauren und Aetzalkalien unlöslich und spaltet beim Kochen mit Schwefelsäure unter Verschmierung Essigsäure ab. Vorsichtig erhitzt sublimirt sie, rasch erwärmt zersetzt sie sich unter Verpuffung. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nur eine kleine, 3—4 g aus 10 g Naphtacetin. Offenbar verdankt der Körper einer complicirteren Reaction seine Entstehung, worauf auch seine Zusammensetzung hindeutet, die am besten der Formel $C_{25}H_{34}N_3O_5$ entspricht:

Ber. für $C_{25}H_{34}N_3O_5$		Gefunden	
C	65.79	65.18	65.55 pCt.
H	7.46	7.7	7.6 »
N	9.21	9.1	9.39 »

Kocht man indessen Naphtacetin mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich neben wenig von dieser bei 219° schmelzenden Verbindung α-Naphtochinon, das durch vorsichtige Sublimation aus dem Gemisch rein erhalten werden kann (die andere Verbindung sublimirt bei bedeutend höherer Temperatur), wogegen man die fremde Verbindung durch zweimaliges Krystallisiren des Gemisches aus Alkohol leicht rein erhält.

Die interessantesten Resultate ergab aber die Behandlung des *p*-Amidonaphtoläthers mit verdünnter Salpetersäure. Uebergiesst man das salzsaure Salz derselben mit etwa dem Zehnfachen einer Salpetersäure von 20° Bé, so färbt es sich bald blaugrün und geht nach kurzem Stehen mit gelber Farbe in Lösung, ohne dass Erwärmung oder lebhafte Gasentwicklung eintritt. Filtrirt man dann rasch von ein wenig ausgeschiedenen schmierigen Producten, so tritt bei weiterem Stehen eine schöne, vollkommen reine Krystallisation von α-Naphtochinon ein. Der Körper wurde leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften, dem bei 125° liegenden Schmelzpunkt, der Reducirbarkeit zum Hydrochinon, der Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, der Reaction mit Salzsäure u. s. w. erkannt. Die Menge des so gebildeten Naphtochinons betrug indessen nie mehr als 20—25 pCt. vom angewendeten Amidosalz. Bei dem ruhigen und anscheinend glatten Verlauf der Reaction schien es daher wahrscheinlich, dass noch ein anderer Körper gebildet und in der Säure in Lösung gehalten sein würde. In der That fiel, als die vom Naphtochinon befreite gelbe Flüssigkeit mit Eisenchlorid und einem Ueberschuss an Salzsäure versetzt wurde, ein dichter, krystallinischer, eigelber Niederschlag, der in Aether und Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löslich ist und aus dieser Lösung

mit Salzsäure wieder ausgefällt wird. Dieser Körper, von dem etwa 50 pCt. von dem Gewicht des angewandten salzsauren Amidoäthers gewonnen wurden, erweist sich als ein organisches Eisenchloriddoppelsalz; die Aufdeckung seiner Constitution hat indessen mannichfache Schwierigkeit gemacht und ist noch nicht vollkommen beendet. Am Licht färbt er sich sehr bald grün, beim Kochen seiner wässrigen Lösung tritt langsam Zersetzung unter Dunkelfärbung ein, ebenso beim Erhitzen des trockenen Salzes, schon bei 80—100°. Beim Zersetzen mit kohlensauren und Aetzalkalien wird die Base total zersetzt, fällt man aber das Eisen mit essigsaurem Natron, so scheidet das klare Filtrat beim Stehen an der Luft violette Häute eines in Alkohol und Aether löslichen, beständigen Farbstoffes aus.

Versetzt man die essigsaure vom Eisen befreite Lösung sofort mit Salzsäure und dampft ein, so tritt ebenfalls allmählich Zersetzung ein, ohne dass es gelingt, einen Krystallanschuss zu erzielen; mit Eisenchlorid und Salzsäure fällt aber noch die ursprüngliche Verbindung aus.

Das Eisensalz löst sich, allerdings unter partieller Zersetzung, in kochendem Alkohol und Essigäther und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln in hellgelben, langen Nadeln erhalten. Mit Eisenoxydul-, Thonerde-, Kupfer-, Zinn- und Chromoxydsalz sind ähnliche Fällungen nicht zu erzielen, ebensowenig fällt Eisenalaun, wenn nicht zugleich Salzsäure zugefügt wird. Dagegen wurden noch zwei andere ebenfalls schwer lösliche Salze gewonnen, eine Quecksilberchlorid-Doppelverbindung und ein saures Chromat, auf die ich gleich zurückkomme.

Die Natur des Eisenchloriddoppelsalzes ergab sich nun bald aus seinen Reactionen, speciell aus seinem Verhalten gegen alkalische Phenollösungen, mit denen es sich zu rothen bis violetten Farbstoffen combinirt. In der That ist die Verbindung nichts als das Doppelsalz einer Diazoverbindung von allerdings etwas ungewöhnlichen Eigenschaften. Auch über die Natur des zu Grunde liegenden Diazokörpers war Klarheit bald gewonnen, als es gelang, aus der Diazoverbindung des Amidonaphtoläthers dasselbe Salz mit all seinen charakteristischen Eigenschaften zu erhalten. Die Diazotirung des Amidonaphtoläthers wurde bereits von Grandmougin und Michel ausgeführt. Sie erwähnen, dass bei derselben blaue Flocken entstehen, wahrscheinlich in Folge einer oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure, scheinen aber deren Bildung für eine nebensächliche zu halten. Demgegenüber muss betont werden, dass die Diazotirung keineswegs eine glatte ist und stets unter ziemlich kräftiger Gasentwicklung verläuft. Weder durch Erniedrigung der Temperatur, noch durch Arbeiten in stark saurer, ja concentrirter schwefelsaurer Lösung oder durch Beifügung schwach reducirender Agentien ist es mir gelungen, die Operation zu einer glatten zu machen. Setzt man zu der diazotirten und filtrirten

Lösung des salzsauren Amidonaphtoläthers Eisenchlorid und concentrirte Salzsäure, so fällt ein dicker, eigelber Niederschlag, der sich als völlig identisch mit dem Doppelsalz erwies, das durch Behandlung des Aethers mit Salpetersäure erhalten wurde. Wie dort die Reaction verlaufen war, ist nunmehr klar: ein Theil des Aethers war zu Naphtochinon oxydirt, auf Kosten der Salpetersäure, die dadurch zu salpetriger Säure reducirt wurde und nun neue Mengen des Aethers diazotirte.

Versetzt man die diazotirte Lösung des salzsauren Amidonaphtoläthers mit einer Auflösung von Chromsäure oder Bichromat, so fällt ein sehr compacter Niederschlag eines Diazosalzes, das sich als ein Chlorochromat erweist und das in einem Ueberschuss von Salzsäure oder Chromsäure so unlöslich ist, dass seine Mutterlauge mit Phenollösungen keine weiteren Farbenreactionen mehr giebt. Das Salz lässt sich aus kochendem Wasser ohne nennenswerthe Zersetzung umkrystallisiren und so in schönen orangegelben Nädelchen erhalten, die neben Chromsäure auch Salzsäure nicht als accidentellen, sondern als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Aus dem Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf den Amidoäther konnte dasselbe Salz erhalten werden. Am Licht färbt sich die Verbindung rasch braun; beim Erhitzen verpufft sie lebhaft. Wasser löst sie reichlich, Essigsäure leicht; in einem Ueberschuss von Salz- und Chromsäure ist sie, wie erwähnt, unlöslich, dagegen fällen Schwefel- und Salpetersäure ihre Lösungen nicht.

Kocht man das Chlorochromat mit essigsaurem Natron oder chromsaurem Ammoniak, so gelingt es, die Salzsäure zu entfernen und ein ebenfalls gut krystallisirendes Chromat zu bekommen, das noch etwas lichtempfindlicher ist, als jenes Salz, im Uebrigen aber dieselben Eigenschaften besitzt.

Endlich gelingt es auch, mit Quecksilberchlorid und Salzsäure ein im Ueberschuss der Fällungsmittel ebenfalls unlösliches Diazodoppelsalz zu erhalten. Dasselbe löst sich reichlich in heissem Wasser und Alkohol, und wird daraus in langen, schwachgelben, glänzenden Nadeln erhalten. Es ist von einer solchen Beständigkeit, dass man es beispielsweise aus concentrirter kochender Salpetersäure in schönen Krystallen wiedererhält. Oberhalb 150° schmilzt es unter Zersetzung, verpufft aber nicht, wie das auch das Eisenchloriddoppelsalz nicht thut. Auch diese Verbindung ist lichtempfindlich und liefert beim Stehen seiner Lösung an der Luft blaue Farbstoffe.

Der analytischen Erforschung der beschriebenen schwer löslichen und gut krystallisirenden Diazosalze haben sich recht unerwartete Schwierigkeiten entgegengestellt, die noch nicht vollkommen überwunden sind. Ich verschiebe desshalb die näheren Angaben über ihre Zusammensetzung, und auch über ihr Verhalten zu den verschiedenen

Reagentien auf einen späteren Zeitpunkt, und erwähne nur vorläufig, dass die Diazotirung des Amidonaphtoläthers, wie es scheint, unter Eliminirung der Aethylgruppe verläuft.

Bei der Suche nach ähnlichen schwer löslichen Salzen bekannter Diazoverbindungen konnten aus Diazobenzol und seinen Homologen keine derartigen Producte gewonnen werden, ebenso wenig aus Phenetidin, dagegen geben α- und β-Naphtylamin ähnliche Fällungen mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Chromsäure, von denen allerdings diejenigen des α-Derivats recht löslich sind, während die der β-Verbindung äusserlich den oben beschriebenen vollkommen gleichen. Dagegen ist die Beständigkeit beider Reihen von Salzen eine vollkommen abweichende: die wässrigen Lösungen der Naphtylaminderivate werden beim Kochen unter Dunkelfärbung sofort total zersetzt, und zwar die der α- und β-Reihe ganz gleich leicht.

II. Verhalten zu salpetriger Säure.

Das Verhalten des Phenetidins und seines Analogons in der Naphtalinreihe zu salpetriger Säure in wässriger Lösung ist theils schon bekannt, theils in den vorhergehenden Zeilen erörtert. Jenes diazotirt sich normal, dieses verhält sich, wie gezeigt, recht abweichend. Anders und wiederum recht charakteristisch verläuft die Reaction in alkoholischer Lösung; hier bildet sich aus Phenetidin der Diazoamidokörper, der sich, wenn überhaupt, nur schwer in den Amidoazokörper umlagern lässt, während aus Amidonaphtoläther sofort die Amidoazoverbindung entsteht, ohne dass es gelingt, die entsprechende Diazoamidoverbindung, die vielleicht gar nicht existenzfähig ist, zu fassen.

Phenetidin. Man operirt zweckmässig wie folgt: 10 g Phenetidin werden in 25 g Essigsäure (50 pCt.) und 50 g Alkohol gelöst und mit 26 ccm einer 10procentigen Lösung von Nitrit versetzt. Nach wenigen Augenblicken färbt sich die Flüssigkeit braun und es scheiden sich hellgelbe Nädelchen in reichlicher Menge ab. Lässt man aber die Flüssigkeit stehen, so beginnt bald eine reichliche Gasentwickelung, die schon gebildeten Krystalle werden braun, Oeltropfen scheiden sich ab und hüllen sie ein, kurz es tritt totale Zersetzung ein. Will man diese vermeiden, so muss man, sobald die Ausscheidung beginnt, unter Umschütteln allmählich etwa 50 ccm Wasser einspritzen. Nach diesem Zusatz ist die Ausscheidung vollendet; man filtrirt rasch ab, wäscht mit Wasser und später mit Alkohol aus. So erhält man direct eine nahezu analysenreine Substanz, wie folgende Stickstoffbestimmung zeigt:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{19}N_3O_2$
N	15.1	14.74 pCt.

Ein Umkrystallisiren der Substanz ist unmöglich, da sie sich mit jedem Lösungsmittel zersetzt. Ueber das beim Kochen mit Alkohol, auch schon bei längerer Einwirkung in der Kälte entstehende, gut krystallisirende Zersetzungsproduct soll demnächst berichtet werden. Zusammensetzung und Reactionen der Verbindung lassen über seine Diazoamidonatur keinen Zweifel. Der Körper schmilzt bei 89—91°, verpufft beim Erhitzen und combinirt sich mit Phenolen leicht zu Oxyazoverbindungen[1]). Mit *m*-Phenylendiamin und Essigsäure giebt er Chrysoidinfärbung. Seine Umlagerung in eine Orthoamidoazoverbindung ist mir bisher nicht gelungen, auch nicht nach dem Verfahren, das Nölting und Witt[2]) für die Gewinnung derartiger Amidoazokörper empfohlen haben.

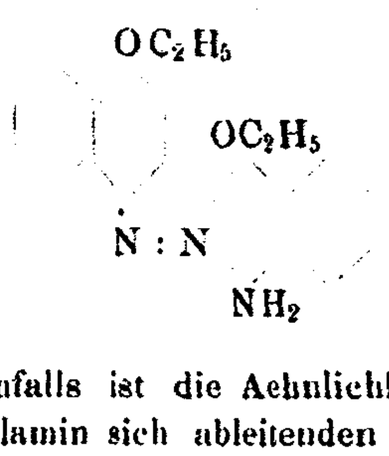
p-Amidonaphtoläther. Ganz anders verläuft die gleiche Reaction beim *p*-Amido-α-naphtoläthyläther. Man operirt hier ganz ähnlich, wie oben beschrieben. Zu einem Gemisch von 1 Mol. salzsauren Salz und 1 Mol. essigsaurem Natron, gelöst in 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Essigsäure, fügt man ½ Mol. Nitrit in wässeriger Lösung. Kurze Zeit bleibt die Flüssigkeit unverändert, dann wird sie mit einem Schlage intensiv roth und bald erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei rother Nadeln. Eine secundäre Zersetzung ist nicht zu bemerken. Man saugt ab, wäscht erst mit Alkohol, dann mit Wasser und krystallisirt schliesslich aus Benzol, oder löst zur Reindarstellung in Chloroform und versetzt mit heissem Alkohol. In beiden Fällen erhält man in guter Ausbeute den Amidoazonaphtoläther in seidenreichen, rothen Nadeln. Er ist schwer in Alkohol, Eisessig und Benzin, leicht in Chloroform und Benzol löslich, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 175°. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{24}H_{23}N_3O_2$	Gefunden			
C	74.81	74.53	—	—	pCt.
H	5.97	6.06	—	—	»
N	10.91	10.74	10.5	10.6	»

Der Körper löst sich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die beim Erwärmen und ebenso auch beim Verdünnen mit Wasser durch grün in gelb übergeht. Lässt man mit der Säure in der Kälte einige Zeit stehen, und fällt dann mit Wasser, so erhält man einen gelben aus Wasser krystallisirten Niederschlag, der noch nicht näher untersucht wurde, aber nicht mit den gelben Salzen zu verwechseln ist, die gleich erwähnt werden sollen. Der Amidoazokörper ist eine schwache Base und giebt mit Mineralsäuren Salze von reingelber Farbe, die sich in Alkohol schwierig mit grüner Farbe lösen. Er

[1]) Vergl. K. Heumann und L. Oeconomides, diese Berichte XX, 372.
[2]) E. Nölting und O. N. Witt, diese Berichte XVII, 77.

gleicht also in seinem Verhalten durchaus den Orthoamidoazoverbindungen von Nölting & Witt, wozu ihn ja seine Constitution



auch berechtigt. Jedenfalls ist die Aehnlichkeit viel frappanter als bei den vom β-Naphtylamin sich ableitenden Amidoazoverbindungen, die ebenfalls als Orthoamidoazokörper anzusprechen sind, die aber die Amidogruppe in β-, die Azogruppe in α-Stellung haben, während hier das Umgekehrte der Fall ist.

Die Salze des Amidoazonaphtoläthers sind sehr unbeständiger Natur; schon beim Liegen an der Luft verlieren sie einen grossen Theil ihrer Säure, und beim Kochen mit Wasser, langsamer auch schon mit Alkohol, werden sie roth und gehen in die freie Base zurück. Eine Analyse des Chlorhydrats ergab demnach auch zu niedrige Zahlen:

Ber. für $C_{24}H_{24}N_3O_2Cl$		Gefunden
HCl	6.76	8.66 pCt.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid acetylirt sich der Amidoazonaphtoläther leicht und glatt. Das Acetylproduct bildet ziegelrothe kleine Schuppen, die in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei $224\frac{1}{2}^0$. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{26}H_{25}N_3O_3$		Gefunden
N	10.11	9.84 »

Aus der chloroform-alkoholischen Mutterlauge des Amidoazonaphtoläthers konnte noch ein zweiter Körper in bisher allerdings sehr geringer Menge isolirt werden, der aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt in weichen, farblosen, bei 222° schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

Die Analyse ergab:

N	6.12
H	6.03
C	—

Die Kohlenstoffbestimmung verunglückte leider, und zu einer weiteren Untersuchung fehlte bisher das Material. Keinesfalls — das

zeigt schon der Stickstoffgehalt — liegt in dem Körper, wie anfangs vermuthet wurde, das entsprechende Azimid vor.

Der Amidoazonaphtoläther lässt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure, besonders bei Zugabe von Alkohol sehr leicht und glatt reduciren. Die Reductionsproducte fallen, wenn man einen zu grossen Ueberschuss von Zinn vermeidet (1 Th. Amidoazokörper, 1 Th. Zinnsalz, 3 Th. Salzsäure), in Form ihrer in Salzsäure unlöslichen Chlorhydrate vollkommen aus. Ihr Studium ist noch nicht beendet, da erstens die Trennung der in ihrer Löslichkeit nicht sehr verschiedenen salzsauren Salze Schwierigkeiten macht, und diese Verbindungen ausserdem aufs Aeusserste oxydabel und lichtempfindlich sind, sodass die Aufarbeitung unter möglichstem Ausschluss des Tageslichtes erfolgen muss. Der Gang der Reduction konnte verschieden sein. Einmal konnte die reguläre Spaltung in Amidonaphtoläther und Diamidonaphtoläther erfolgen, dann aber war auch ein ähnlicher Verlauf denkbar, wie ihn neuerdings P. Jacobson und W. Fischer[1]) und O. N. Witt und Chr. Schmidt[2]) kennen gelehrt haben; es war dann die Bildung einer Verbindung $C_{10}H_5(NH_2)(OC_2H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_5(NH_2)(OC_2H_5)$ vorauszusehen. Ob die letztere überhaupt eintritt, kann ich heute noch nicht sagen, im Wesentlichen aber verläuft die Reduction jedenfalls normal. Die salzsauren Salze wurden unter Vermeidung directen Sonnenlichtes des öfteren aus verdünnter Essigsäure unter Zugabe von Zinnchlorür umkrystallisirt. Unterlässt man die letztere, so färben sich die Lösungen bald dunkel und die Krystallisationen verschmieren. Auch so schon bildet sich bei jedesmaligem Umlösen in der filtrirten Flüssigkeit ein flockiger Niederschlag von hellgelber Farbe. Derselbe stellt eine in Wasser unlösliche Base vor, deren unlösliche Salze eine rothe Körperfarbe und Farbstoffcharakter besitzen. Auf die angegebene Weise konnte schliesslich der schwerst lösliche Theil rein erhalten werden; er erwies sich als das Ausgangsproduct des Chlorhydrats des Amidonaphtoläthers. Zur Identificirung wurde daraus das Naphtacetin, dessen Schmelzpunkt controlirt wurde. Eisen- und Chromsalze der Diazoverbindung, sowie der Amidoazonaphtoläther dargestellt. — Aus den Mutterlaugen dieser Verbindung krystallisirte ein salzsaures Salz, das in vollkommen analysenreinem Zustand noch nicht vorliegt. Dagegen gelang es unschwer, dasselbe

[1]) P. Jacobson und W. Fischer, diese Berichte XXV, 992.

[2]) O. N. Witt und Schmidt, diese Berichte XXV, 1013.

durch Ueberführung in das Acetylproduct zu reinigen. Zu diesem Zweck erwärmt man das Chlorhydrat mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid, krystallisirt durch geringen Wasserzusatz und löst aus starker Essigsäure um. Geringe Mengen Naphtacetin bleiben in der Mutterlauge und es krystallisirt ein in Essigsäure, Alkohol und Wasser schwer lösliches Acetylderivat aus, dessen Schmelzpunkt bei 254° liegt, und dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_5 < \begin{matrix} O\,C_2H_5 \\ (NH\,.\,C_2H_3O)_2 \end{matrix}$ entspricht:

Ber. für $C_{16}H_{17}N_2O_3$		Gefunden
C	66.86	67.13 pCt.
H	6.10	6.29 »
N	9.93	9.83 »

Das entsprechende Amidin konnte bisher nicht gewonnen werden.

Die diesem zweiten Reductionsproduct des Amidoazonaphtoläthers zu Grunde liegende Base ist äusserst oxydabler Natur. Während sich das Chlorhydrat ohne Farberscheinung in concentrirter Schwefelsäure löst, genügt es, die Base wenige Augenblicke der Luft auszusetzen, um eine tiefblaue Schwefelsäure-Lösung zu erhalten. Beim Erhitzen bleibt der Farbton bestehen, beim Verdünnen mit Wasser aber fällt das Sulfat in rothen Flocken aus. Dasselbe ist jedenfalls identisch mit dem früher bereits als Verunreinigungsproduct erwähnten Körper. Ob nun dieses Oxydationsproduct der Chinon- oder Eurhodinreihe angehört, das soll die nähere Untersuchung der Reductionsproducte des Amidoazonaphtoläthers lehren, die ich bald in Angriff nehmen zu können hoffe.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. P. Sommerfeld, der die meisten der im vorhergehenden angeführten Analysen ausführte, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

Berlin, August 1892.

459. J. F. Eykman: Refractometrisches.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an frühere refractometrische Bestimmungen habe ich von einer ziemlich grossen Anzahl Körper eine optische Prüfung vorgenommen, deren Ergebnisse ich mir erlaube, des umfangreichen Zahlenmaterials wegen, fragmentarisch zur Mittheilung zu bringen.

I. Merling'sche Präparate.

In seinen sehr interessanten Mittheilungen über »das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff« (Ann. d. Chem. 264, 310) und über »Tropin« (diese Berichte XXIV, 3108) sind von Merling einige Isomeren beschrieben worden, welche nach den vom genannten Forscher gegebenen Constitutionsformeln sich durch die verschiedene Stellung einer Doppelbindung unterscheiden:

α- und β-Methyltropidin, $CH\begin{cases}CH.CH_2\\CH=CH\end{cases}CH.CH_2.N(CH_3)_2$

und $CH_2\begin{cases}CH.CH_2\\CH_2.CH_2\end{cases}C:CH.N(CH_3)_2$;

zwei Diallyle, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ (Sdp. 60°)

und $CH_2:CH.CH_2.CH:CH.CH_3$ (? Sdp. 80);

Tropiliden, $CH_2:C\begin{cases}CH_2-CH\\CH=CH\end{cases}CH$

(in Vergleich zu Toluol $CH\begin{cases}CH-CH\\CH=CH\end{cases}C.CH_3$).

Mit Rücksicht auf die früher von mir gefundenen grossen Differenzen in den optischen Constanten bei mehreren aromatischen Propenylderivaten (Anethol, Isafrol, Iseugenol, Isapiol u. s. w) und deren Isomeren (Methylchavicol, Safrol, Eugenol, Apiol u. s. w.)[1]), schien es mir erwünscht, auch obengenannte Körperpaare in dieser Hinsicht zu prüfen. Auch die Tropinderivate boten für die optische

[1]) Diese Berichte XXIII, 885; XXII, 3172 u. 2736. Rec. d. trav. chim. d. Pays.-Bas. 1885, IV, 1.

Prüfung besonderes Interesse wegen der doppelten Ringbindung, welche nach den neueren Formeln (Liebermann, Merling) darin enthalten ist.

Auf meine Bitte hatte Hr. Dr. Merling die Freundlichkeit, mir nicht nur obengenannte, sondern auch verschiedene andere Körper, welche in seinen oben citirten Arbeiten zur Untersuchung kamen (Piperidin-, Pyrrolidin-, Pipecolinderivate, Allylcarbinamine u. s. w.), für die optische Prüfung zu überlassen, und sei es mir gestattet, dafür auch an dieser Stelle meinen lebhaften Dank auszusprechen. —

Die Präparate kamen, weil die kleinen Mengen (1—3 g) eine specielle Reinheitscontrolle bezw. Reinigung wohl kaum gestatteten, ohne Weiteres zur Verwendung; nur in ein paar Fällen, wo in Folge des Aufbewahrens das Präparat eine gelb- bis bräunliche Färbung angenommen hatte, wurde eine Destillation in luftverdünntem Raume vorgenommen. Das Piperidin wurde jedoch aus einem Kahlbaumschen Präparate durch fractionirte Destillation über Aetzkali völlig rein gewonnen, Ecgonin, Tropin und Pseudotropin (Merck) in schön krystallisirtem Zustande verwendet.

Die Resultate finden sich in nachstehender Tabelle:

Col. I enthält die Dichten, Temperatur und Mol.-Volum.

Col. II, III und V enthält die Brechungsindices für H_α, H_β und A, nebst den daraus nach der n- und n^2-Formel berechneten Molecularrefractionen.

Col. IV enthält die Dispersion $H_\beta - H_\alpha$ und die Moleculardispersionen $(H_\beta - H_\alpha)$ MV.

Col. VI enthält die mittels der üblichen Constanten für die A- und A^2-Formel berechneten Molecularrefractionen. Dabei sind für N die gewöhnlichen Werthe, 5.35 resp. 2.87, benutzt, falls derselbe an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden war. Bei Piperidin, Dimethylpyrrolidin und Butallylmethylcarbinamin, deren Stickstoff theilweise durch Wasserstoff gesättigt ist, wurden um ca. 10 pCt. niedrigere Werthe (5 resp. 2.68) in Rechnung gebracht. Diese letzteren Substanzen ergaben nämlich für die Atomrefraction des Stickstoffs 4.93 — 5.04 (A-Formel), während alle übrigen Körper der Formel $C_6H_{13}N$, $C_7H_{15}N$ und $C_8H_{17}N$ (mit an drei Kohlenstoffatome gebundenem Stickstoff) die Werthe 5.27 — 5.62 ergaben. Uebrigens sei angeführt, dass die zu ziehenden Schlüsse hierdurch keineswegs berührt werden, und dass dabei im Folgenden nur die einfacheren Grössen, (A — 1)M, der Kürze wegen Berücksichtigung finden werden.

Dichte $t^0/4^0$ Temperatur Mol.-Volum.	N_β $(\beta-1)MV$ $\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}MV$	N_α $(\alpha-1)MV$ $\frac{\alpha^2-1}{\alpha_2+2}MV$	$N_\beta - N_\alpha$ $(\beta-\alpha)MV$ $\left(\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}-\frac{\alpha^2-1}{\alpha_2+2}\right)MV$	N_A $(A-1)MV$ $\frac{A^2-1}{A^2+2}MV$	Mol.-Refraction berechnet mittels Constante
$C_5H_{11}N$ (M. G. = 85.)					
Piperidin, $CH_2<\frac{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>NH$.					
0.8603	1.45912	1.45025	0.00887	1.43945	
20.6°	45.36	44.49	0.87	43.42	43.49
98.80	27.02	26.57	0.45	26.01	26.05
$C_6H_{13}N$ (M. G. = 99.)					
1. Methylpiperidin, $CH_2<\frac{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>N.CH_3$.					
0.8230	1.44845	1.43928	0.00917	1.42812	
12.2°	53.94	52.84	1.10	51.50	51.28
120.29	32.23	31.66	0.57	30.96	30.71
2. Methyl-α-Methylpyrrolidin, $CH_2<\frac{CH(CH_3)}{CH_2-CH_2}>N.CH_3$.					
0.8074	1.43745	1.42862	0.00883	1.41787	
10.2°	53.64	52.55	1.09	51.24	51.28
122.61	32.15	31.59	0.56	30.89	30.71
3. $\alpha\alpha_1$ (2.5) Dimethylpyrrolidin (Tafel), $\frac{CH_2-CH(CH_3)}{CH_2-CH(CH_3)}>NH$.					
0.8185	1.43990	1.43155	0.00835	1.42139	
12.3°	53.21	52.20	1.01	50.97	50.93
120.95	31.87	31.34	0.53	30.70	30.52
4. Butallylmethylcarbinamin, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)NH_2$.					
0.7852	1.44135	1.43184	0.00951	1.42027	
12.6°	55.65	54.45	1.20	52.99	52.93
126.08	33.32	32.69	0.63	31.92	32.11
$C_7H_{15}N$ (M. G. = 113.)					
1. Methyl-α-pipecolin, $\frac{CH_2-CH(CH_3)}{CH_2-CH_2-CH_2}>NCH_3$.					
a) Aus Pentallylcarbindimethylamin.					
0.8288	1.45110	1.44198	0.00912	1.43088	
11.3°	61.50	60.26	1.24	58.74	58.72
136.33	36.72	36.07	0.65	35.28	35.18
b) Aus Ladenburg's Pipecolin.					
0.8345	1.45331	1.44411	0.00920	1.43290	
7.4°	61.38	60.14	1.24	58.62	58.72
135.41	36.62	35.98	0.64	35.18	35,18
2. Methyl-$\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidin, $\frac{CH_2-CH(CH_3)}{CH_2-CH(CH_3)}>NCH_3$.					
0.8149	1.44218	1.43345	0.00873	1.42282	
9.2°	61.32	60.11	1.21	58.63	58.72
138.67	36.70	36.07	0.63	35.30	35.18
3. Dimethylpiperidin, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_2$.					
0.7634	1.43118	1.42167	0.00951	1.41010	
14.9°	63.83	62.42	1.41	60.71	60.72
148.03	38.33	37.59	0.74	36.68	36.77

Dichte t° 4° / Temperatur / Mol.-Volum.	N_β $(\beta-1)MV$ $\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}MV$	N_α $(\alpha-1)MV$ $\frac{\alpha^2-1}{\alpha_2+2}MV$	$N_\beta - N_\alpha$ $(\beta-\alpha)MV$ $\left(\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}-\frac{\alpha^2-1}{\alpha_2+2}\right)MV$	N_A $(A-1)MV$ $\frac{A^2-1}{A^2+2}MV$	Mol.-Refraction berechnet mittels Constante

$C_8H_{17}N$ (M. G. = 127.)

1. Pentallylcarbindimethylamin, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_2$.

0.7730	1.43758	1.42797	0.00959	1.41627	
12.1°	71.90	70.32	1.58	68.40	68.16
164.30	43.09	42.27	0.82	41.26	41.24

2. Butallylmethylcarbindimethylamin, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)N(CH_3)_2$.

0.7834	1.44027	1.43093	0.00934	1.41956	
11.8°	71.37	69.86	1.51	68.01	68.16
162.11	42.75	41.95	0.80	40.99	41.24

$C_9H_{15}N$ (M. G. = 137.)

1. α-Methyltropidin, $CH\begin{matrix}CH-CH_2\\ \|\quad\quad\|\\ CH=CH\end{matrix}\!\!>CH.CH_2N(CH_3)_2$.

0.9046	1.51726	1.50210	0.01516	1.48365	
19°	78.31	76.04	2.27	73.23	72.44
151.4	45.82	44.69	1.13	43.29	43.22

2. β-Methyltropidin, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \|\quad\quad\|\\ CH=CH\end{matrix}\!\!>C:CH.N(CH_3)_2$.

0.9291	1.55225	1.53501	0.01724	1.51403	
15.2° 4°	81.43	78.89	2.54	75.79	72.44
147.45	47.13	45.90	1.23	44.39	43.22

C_6H_{10} (M. G. = 82.)

a) Diallyl. Sdp. 60 – 61°.

0.7030	1.42423	1.41330	0.01093	1.40000	
11°	49.13	47.87	1.26	46.33	46.06
115.82	29.57	28.90	0.67	28.08	27.96

b) Sdp. 80—83°.

0.7413	1.46878	1.45245	0.01633	1.43257	
11°	51.85	50.05	1.80	47.85	46.06
110.61	30.79	29.87	0.92	28.72	27.96

C_7H_8 (M. G. = 92.)

Tropiliden, $CH_2:C\begin{matrix}CH-CH\\ \|\quad\|\\ CH=CH\end{matrix}\!\!>CH.$

0.8876	1.54124	1.52135	0.01989	1.49714	
18.5°	56.07	54.01	2.06	51.50	50.34
103.6	32.57	31.57	1.00	30.32	29.94

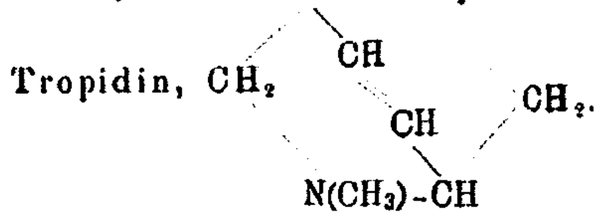
$C_7H_{10}O$ (M. G. = 110.)

Tropilen, $COH.CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \|\quad\quad\|\\ CH=CH\end{matrix}\!\!>CH_2$.

0.9829	1.50307	1.49001	0.01306	1.47411	
19°	56.29	54.83	1.46	53.05	52.21
11.9	33.08	32.36	0.72	31.45	31.50

Dichte $t^0, 4^0$ Temperatur Mol.-Volum.	N_β $(\beta-1)$ MV $\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}$ MV	N_α $(\alpha-1)$MV $\frac{\alpha^2-1}{\alpha_2+2}$ MV	$N_\beta - N_\alpha$ $(\beta-\alpha)$MV $\left(\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2} - \frac{\alpha^2-1}{\alpha_2+2}\right)$ MV	N_A $(A-1)$ MV $\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV	Mol.-Refraction berechnet mittels Constante

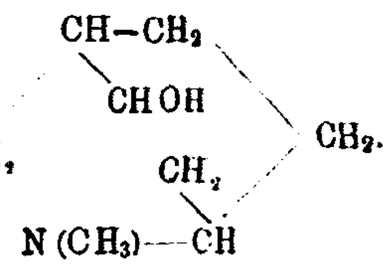
$C_8H_{13}N$ (M. G. = 123.)



Tropidin, CH_2

0.9467	1.49930	1.48842	0.01088	1.47518	
19°	64.86	63.45	1.41	61.73	63.00
129.9	38.18	37.45	0.71	36.59	37.16

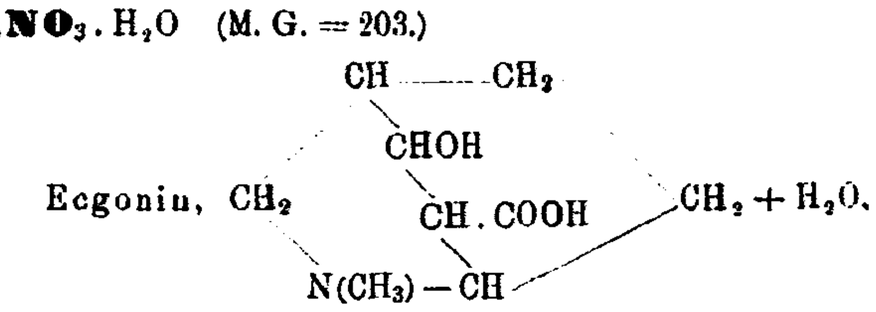
$C_8H_{15}NO$ (M.G. = 141.)



Tropin, CH_2

1.0392	1.49559	1.48686	0.00873	1.47623	
76°	67.24	66.06	1.18	64.62	66.29
135.68	39.01	39.61	0.60	38.29	39.17

$C_9H_{15}NO_3 . H_2O$ (M. G. = 203.)



Ecgonin, CH_2

45.466 procentige wässrige Lösung.

1.1388	1.42270	1.41514	0.00756	1.40594	

Woraus berechnet für Ecgonin

1.3696	1.56240	1.55188	0.01052	1.53907	
12.3°	83.36	81.80	1.56	79.90	82.44
148.22	48.10	47.35	0.75	46.44	49.05

Pseudotropin (= Oscin Hesse),

a) berechnet auf $C_8H_{15}NO$ (Ladenburg) M. G. = 141.

1.0890	1.46973	1.46162	0.00811	1.45174	
133.9°	60.82	59.77	1.05	58.49	66.29
129.48	36.11	35.65	0.46	34.91	39.17

b) berechnet auf $C_8H_{13}NO_2$ (Schmidt, Hesse) M. G. = 155.

1.0890	1.46973	1.46162	0.00811	1.45174	
133.9°	66.86	65.70	1.16	64.30	67.0
142.33	39.69	39.19	0.50	38.38	39.42

Dichte $t^0/4^0$ Temperatur Mol.-Volum.	N_β $(\beta-1)MV$ $\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}MV$	N_α $(\alpha-1)MV$ $\frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}MV$	$N_\beta - N_\alpha$ $(\beta-\alpha)MV$ $\left(\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}-\frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}\right)MV$	N_A $(A-1)MV$ $\frac{A^2-1}{A^2+2}MV$	Mol.-Refraction berechnet mittels Constante
$C_6H_{10}O_2$ (M. G. = 114.)					
		Acetonylaceton.			
0.9696	1.43426	1.42604	0.00822	1.41603	
20.8°	51.06	50.09	0.97	48.91	48.64
117.57	30.64	30.13	0.51	29.51	29.36
0.9150	1.40929	1.40152	0.00767	1.39206	
80.4°	50.99	50.03	0.96	48.85	48.64
124.59	30.82	30.31	0.51	29.67	29.36

Betrachten wir zunächst die unter $C_5H_{11}N$, $C_6H_{13}N$, $C_7H_{15}N$ und $C_8H_{17}N$ angeführten Homologen, so ergiebt der Vergleich zwischen den gefundenen (V) und berechneten (VI) Molecularrefractionen eine sehr befriedigende, in den meisten Fällen sogar vorzügliche Uebereinstimmung, die nicht nur als günstiges Zeugniss für die genügende Reinheit der Präparate gelten darf, sondern auch, in ausnahmsloser Uebereinstimmung mit den von Merling gegebenen Constitutionsformeln, führt zu

einer Ringbindung bei Piperidin, Methylpiperidin, Methyl-α-methylpiperidin, $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidin, Methyl-α-pipecolin und Methyl-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyrrolidin,

und einer Doppelbindung bei Butallylcarbinamin, Dimethylpiperidin, Butallylmethylcarbindimethylamin und Pentallylcarbindimethylamin.

Nur die letzteren Körper ergaben nämlich ein optisches Increment, welches mit dem theoretischen für eine Doppelbindung nahezu identisch war.

Der Brühl'sche Satz, wonach Körper, insofern sie Ringbindungen besitzen, sich optisch als gesättigt verhalten, hat somit auch Giltigkeit, wenn eine einfache Ringschliessung mittelst eines Stickstoffatoms erfolgt, und ermöglicht die optische Prüfung bei Körpern, wie die oben erwähnten, leicht zwischen einer Ring- und Doppelbindung zu entscheiden. Sie ergiebt z. B. in unzweideutiger Weise, dass das Dimethylpiperidin Hoffmann's nicht einen Piperidinring, sondern eine offene Kohlenstoffkette mit Doppelbindung enthält (Butallylcarbindimethylamin), wie dies von Ladenburg vermuthet und von Merling auf chemischem Wege festgestellt wurde.

Ganz parallel mit den Molecularrefractionen gehen die Moleculardispersionen (IV). Auch diese sind höher bei den Isomeren mit Doppelbindung als bei denjenigen mit Ringbindung, und in beiden Reihen

am höchsten, wo der Stickstoff mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen zusammenhängt.

Da nun ferner auch die Molecularvolumina sich bei den Isomeren mit Doppelbindung grösser erweisen als bei denen mit Ringbindung, ganz wie bei den Polymethylenen und Polymethylencarbonsäuren im Vergleich zu den entsprechenden Olefinen und deren Carbonsäuren, so besteht in diesen Fällen, wo Isomerie auf Ring- und Doppelbindung beruht (Sättigungsisomerie), Correlation zwischen Molecularvolum, Molecularrefraction und Moleculardispersion. Es liegt daher ein scharfer Unterschied vor mit den früher untersuchten Allyl- und Propenylbenzolderivaten, wo nicht die Molecularvolumina, sondern ihre reciprocen Werthe, die Dichten, mit Refraction und Dispersion (auch Siedepunkt, Schmelzpunkt u. s. w.) parallel gingen. Letzteres ist nun auch der Fall mit den jetzt untersuchten Präparaten, den beiden Diallylen und Methyltropidinen, sowie Tropiliden in Vergleich zu Toluol[1]), deren Isomerie nach den Merling'schen Untersuchungen ebenfalls auf einer verschiedenen Stellung der Doppelbindung beruht. Gefunden wurde:

	d		A	(A-1) MV.	H_β-H_α	(H_β-H_α) MV.
Diallyl (Sdp. 60—61°)	0.7080	$^{11}/_{4}^{0}$	1.40000	46.33	0.011	1.26
Diallyl (Sdp. 80—83°)	0.7413	$^{11}/_{4}^{0}$	1.43257	47.85	0.016	1.80
Toluol[2])	0.8656	$^{20}/_{4}^{0}$	1.47101	50.06	0.016	1.69
Tropiliden	0.8876	$^{18.5}/_{4}^{0}$	1.49714	51.50	0.020	2.06
α-Methyltropidin . .	0.9046	$^{19}/_{4}^{0}$	1.48365	73.23	0.015	2.27
β-Methyltropidin . .	0.9291	$^{15.2}/_{4}^{0}$	1.51403	75.79	0.017	2.54

Ist das bei circa 60° siedende Diallyl $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$, so enthält der isomere bei 83° siedende Kohlenwasserstoff die beiden Doppelbindungen wohl benachbart, also $CH_2:CH.CH:CH.CH_2.CH_3$ oder wegen der sehr grossen Differenzen in den Constanten wahrscheinlicher $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_3$.[3]) Das optische Verhalten schliesst jedenfalls einen Kohlenwasserstoff mit dreifacher Bindung (Hexoylene) aus. Merling bewies dies übrigens schon mit Bezug auf das Hecht'sche Hexoylen (Mannithexylen), welches den gleichen Siedepunkt und gleiche Dichte besitzt, indem sein Diallyl (Sdp. 83°) bei der Oxydation nur Kohlensäure und Essigsäure, das Hexoylen dagegen ausserdem normale Buttersäure lieferte.

[1]) Ueber andere derartige Fälle, sowie einige Stereomeren, hoffe ich in der nächsten Mittheilung zu berichten.

[2]) Nach Brühl. Tabelle von Landolt und Börnstein.

[3]) Diese Vermuthung hat inzwischen eine Bestätigung erfahren durch die Arbeit von G. Griner, Ann. phys. et chim. 6, 26, 305, wonach das Dipropenyl bei 82—88° siedet und eine Dichte von 0.7390 bei 0° besitzt, während Allylpropenyl bei circa 65—70° siedet.

Wiewohl von Merling schon Versuche zur directen Umwandlung des Diallyls (Sdp. circa 60°) in das höher siedende Isomere angestellt worden sind, wobei es jedoch auf keine Weise gelang, diese Umwandlung zu realisiren, habe ich in Analogie mit den früher beschriebenen Umwandlungen durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auch das Diallyl während eines Tages im Autoclaven auf circa 110° mit sehr concentrirtem alkoholischem Kali erhitzt. Das Resultat war jedoch ebenfalls negativ; Dichte und Refraction waren vollkommen unverändert geblieben. Ein ähnliches negatives Resultat hatte ich auch früher mit dem Phenylbutylen, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$, erhalten. Mehrtägiges Erhitzen mit alkoholischem Kali liess auch diesen Kohlenwasserstoff völlig intact. Es scheint somit, dass eine Verschiebung der Doppelbindung nach einer negativen Gruppe (zu COOH, CH:CH) nur dann möglich ist, wenn nur ein einziges CH_2 sich zwischen dieser Gruppe und dem doppeltgebundenen Kohlenstoffpaar befindet.

Aus den bedeutend höheren optischen Constanten des Tropilidens im Vergleich zu Toluol ist zu schliessen, dass die extracyclische Doppelbindung $CH\begin{matrix}CH-CH_2\\CH=CH\end{matrix}C:CH_2$ einen viel grösseren optischen Effect ausübt, als wenn diese Doppelbindung im Benzolring vorkommt (Toluol), und demzufolge sind auch wohl die Constanten bei β-Methyltropidin, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH=CH\end{matrix}>C:CHN(CH_3)_2$, höher als beim α-Methyltropidin, $CH\begin{matrix}CH-CH_2\\CH=CH\end{matrix}CH.CH_2N(CH_3)_2$, weil laut der Merling'schen Formeln eben nur im β-Methyltropidin eine solche extracyclische Doppelbindung anwesend ist.

Bezüglich des Aldehyds, des Ladenburg'schen Tropilens, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH=CH\end{matrix}>CH.COH$, besteht ebenfalls völlige Uebereinstimmung zwischen den gefundenen optischen Constanten und der Merling'schen Formel. Sie ergeben nur eine einzige Doppelbindung, ohne jedoch über die Stellung derselben etwas Sicheres aussagen zu können.

Was die drei Körper Tropidin, Tropin und Ecgonin anbetrifft, so sind bei allen die gefundenen Molecularrefractionen wesentlich niedriger als die berechneten. Würde man daraus die Atomrefraction des Stickstoffs (die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs als constant vorausgesetzt) berechnen, so erhält man anstatt 5.35 (A-Formel)

in Tropidin N = 4.08
Tropin N = 3.68
Ecgonin N = 2.81

Diese Zahlen sind zwar nicht ganz vergleichbar, weil die Bestimmungen beim Tropidin bei gewöhnlicher Temperatur, beim Tropin

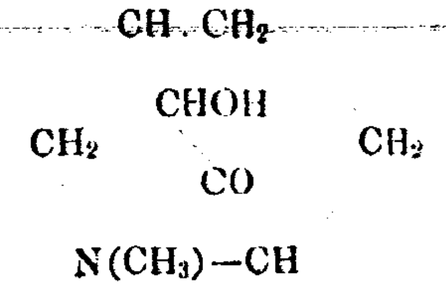
bei 76° und bei Ecgonin in wässriger Lösung stattfanden, allein sie sind gemeinschaftlich niedriger als der theoretische Werth und nähern sich mehr der Atomrefraction des Stickstoffs in den Nitrilen (ca. 4). Da nun die genannten drei Körper nach den neueren Merling'schen Formeln ein ebenfalls gemeinschaftliches Constitutionsverhältniss aufweisen, nämlich eine doppelte Ringbindung, so liegt jede Veranlassung vor, hierauf die niedrige Atomrefraction des Stickstoffs zurückzuführen.

In der Meinung, dass das Pseudotropin die Ladenburg'sche Formel $C_8H_{15}NO$ besass und mit Tropin isomer war, habe ich daher auch diesen Körper, aus der Merck'schen Fabrik stammend und aus Hyoscyamus niger dargestellt, optisch untersucht, erhielt jedoch Zahlen, die, wie aus der Tabelle ersichtlich, gar nicht auf diese Formel passten. Die gefundene Abweichung wurde jedoch bald aufgeklärt, als aus den neueren Untersuchungen über das Merck'sche Hyoscin und dessen Spaltungsbase[1]) hervorging, dass diese die Formeln $C_{17}H_{21}NO_4$ resp. $C_8H_{13}NO_3$ besitzen. Auf diese neue Formel $C_8H_{13}NO_2$ berechnet ergiebt sich dann nicht bloss eine bessere Uebereinstimmung mit der Theorie, sondern zugleich ein naher Zusammenhang der Constitution des Pseudotropins (= Oscin[2]) Hesse) mit der des Tropins und Ecgonins. Berechnet man näm-

[1]) Merck, Jahresberichte 1892. Hesse, Ann. Chem. **271**, 100. Schmidt, Chem. Centralblatt 1891, 2, 704.

[2]) Aus der Scopolia Japonica wurde zuerst von Langgaard (1878) ein mydriatisch wirkendes Alkaloïd abgeschieden, welches Scopolein benannt wurde. Einige Jahre später konnte ich ausser diesem Scopolein auch einen Schillerstoff (Scopoletin) und dessen Glucosid (Scopolin) in reinem Zustande abscheiden. Das ganze Verhalten des Scopoleins schien mir darauf hinzuweisen, dass es aus einem Gemenge von Hyoscyamin und Hyoscin bestand Elementaranalysen lieferten jedoch Zahlen, welche auf die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ (70.58 pCt. C und 7.95 pCt. H) wenig gut passten. Das Alkaloïd in toto gab nämlich C = 66 pCt und H = 7.3 pCt., während eine mehr gereinigte kleinere Portion 67.9 pCt C und 7.84 pCt. H lieferte. (Phytochem. Notizen 10. Tokio Daegaku, Rec. d. Trav. chim d. Pays-Bas 1884). Die Untersuchung wurde dann später von E. Schmidt und seinen Schülern wiederholt und auf andere Scopoliaarten ausgedehnt. Je nach der Provenienz des Rohmaterials wurden Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin in wechselnden Mengen abgeschieden und für die Zusammensetzung dieser Alkaloïde Zahlen gefunden, welche mit der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ ganz stimmten. — Sowohl bezüglich der Zusammensetzung als des Vorkommens des Atropins waren meine Angaben daher mit diesen Ergebnissen nicht im Einklang. Seitdem sind jedoch Thatsachen bekannt geworden, erstens die leichte Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin durch Erhitzen (Schmidt) und durch verdünnte Alkalien (Will) und zweitens die Zusammensetzung des Hyoscins aus Hyoscyamus Scopolia u.s.w. (Hesse, Schmidt) nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ (C = 67.3, H = 6.93 pCt.),

lich wie vorher die Atomrefraction des Stickstoffs, so erhält man wieder eine sehr niedere Zahl (2.65 statt 5.35), die, obgleich wieder nicht ganz vergleichbar mit den für Tropin und Ecgonin ermittelten Werthen, weil sie aus Bestimmungen bei sehr hoher Temperatur (134°) abgeleitet wurde, dennoch mit diesen Zahlen im besten Einklang steht. Die optische Prüfung würde somit auch für Pseudotropin (Oscin) zu der Annahme einer stickstoffhaltigen doppelten Ringbindung führen und schliesst jedenfalls, gleich wie beim Tropin und Ecgonin, die Anwesenheit einer Kohlenstoffdoppelbindung aus. Es muss demnach auch eins der Sauerstoffatome (das andere ist als alkoholisches Hydroxyl vertreten[1]) mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein, sodass z. B. die Formel



der richtige Ausdruck für das optische Verhalten des Pseudotropins (Oscin) $C_8H_{13}NO_2$ sein würde.

Betreffs des Acetonylacetons, welches hier Erwähnung findet, weil es sich unter den mir von Hrn. Dr. Merling zur Verfügung gestellten Präparaten fand, sei schliesslich hervorgehoben, dass die gefundenen Daten völlig auf die Keton- und nicht auf die Oxyallyl-

---

anstatt wie bisher angenommen nach $C_{17}H_{23}NO_3$ (C = 70.58, H = 7.95 pCt.), welche die Richtigkeit meiner damaligen Angaben völlig bekräftigen, denn erstens wird dadurch fraglich, worauf auch Schmidt schon hingewiesen hat, ob Atropin überhaupt in der frischen Scopoliawurzel, wie sie von mir untersucht wurde, vorkommt und zweitens sind meine Analysen völlig im Einklang mit der Vermuthung, dass das Langgaard'sche Scopolein wesentlich aus Hyoscyamin ($C_{17}H_{23}NO_3$) und Hyoscin ($C_{17}H_{21}NO_4$) bestand.

Für die Scopoliabase, $C_{17}H_{21}NO_4$ (Merck'sches Hyoscinpräparat) und dessen Spaltungsbase, $C_8H_{13}NO_2$ (Merck'sches Pseudotropin) schlägt Schmidt die Namen Scopolamin resp. Scopolin vor. Hesse dagegen behält den Namen Hyoscin bei und ersetzt Pseudotropin durch Oscin, da die neue Formel die Isomerie mit Tropin zum Wegfall bringt und im Benzoylpseudotropin der Coca ein Pseudotropin mit der Ladenburg'schen Formel $C_8H_{15}NO$ vorliegt. Es sei mir erlaubt, bezüglich des Namens Scopolin hier daran zu erinnern, dass derselbe schon dem von mir aufgefundenen Glucoside (vergl. oben) angehört. Der Name Scopin für die Schmidt'sche Spaltungsbase wäre daher wohl geeigneter gewesen. Das wahre Pseudotropin, $C_8H_{15}NO$, sowie die Lipp'sche mit Tropin isomere und eine Doppelbindung enthaltende Base (diese Berichte XXV, 2197) hoffe ich ebenfalls optisch zu prüfen.

[1]) Hesse, loc. cit.

constitution stimmen, also im Einklang stehen mit dem Brühl'schen Befunde beim Acetessigäther.[1])

In einer kürzlich erschienenen interessanten Abhandlung Nef's[2]) wird jedoch diesem refractometrischen Ergebniss wenig Bedeutung beigelegt und die Ansicht vertreten, diese Körper seien ungesättigte Alkohole z. B. $CH_3 . C(OH) : CH . CH : C(OH) . CH_3$ (Acetonylaceton).

Mit absoluter Sicherheit lässt sich wohl hier nichts entscheiden. Entweder sind dieselben wahre Ketone, die jedoch chemischen Agentien gegenüber sich als sehr labil verhalten und leicht in die Oxyallylform übergehen können (sogar durch Wasser unter Jonenspaltung) oder sie sind wirklich ungesättigte Alkohole, deren :C . OH-Gruppe dann aber ein ganz abweichender, und auffallender Weise dem der :C: O-Gruppe nahezu gleicher, refractometrischer Werth zukäme. Berechnet man nämlich aus den Zahlen für Acetonylaceton und für die Oxyallylconstitution $CH_3 . C(OH) : CH . CH : C(OH) . CH_3$, den Werth der beiden Doppelbindungen, so findet man 1.43 (A Formel) und 1.61 (A^2 Formel) anstatt 4 resp. 3.18, während man nach Analogie mit anderen, die Gruppe :COH enthaltenden Körpern (Phenole) eher grössere als kleinere Werthe als die theoretischen erwarten dürfte. Für das optische Increment einer Doppelbindung sind häufig grössere als die theorethischen Werthe gefunden worden, wenn das doppeltgebundene Kohlenstoffpaar an Gruppen wie COH, COOH, OH, CH : CH gebunden ist, nie aber, so weit mir bekannt, erheblich niedrigere Werthe, so dass diese fraglichen Ketone eine wesentliche Ausnahmestelle einnehmen würden[3]).

Bemerkt sei noch, dass beim Erhitzen des Acetonylacetons auf circa 80° C. sich optisch nichts von einer Labilität zu erkennen gab (vergl. Brühl, diese Berichte XXV, 370).

September 1892, Amsterdam.

---

[1]) Diese Berichte XXV, 366.

[2]) Ann. d. Chem. 270, 3, 331.

[3]) Nach älteren Bestimmungen am flüssigen Aethylen würde dieser Körper den einzig bekannten Fall bilden, wo eine Doppelbindung kein optisches Increment besässe. Im Aug.-Hefte des Philosophical Magazine and journ. of science 207, 1892 finden sich aber neuere Bestimmungen von Liveing und Dewar, wonach angenommen werden darf, dass diese, wie Brühl schon betonte, sehr problematische Ausnahme wohl nicht existirt (Zeitschr. für phys. Chem. VII, 19). Es wurde gefunden $\frac{\mu - 1}{d} = 0.627$ und $\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2) d} = 0.384$, woraus sich Molecularrefractionen berechnen lassen, die in normaler Weise zu einem optischen Increment der Doppelbindung führen.

460. Aug. Bischler und D. Barad: Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate.

[I. Mittheilung: Phen-β-alkyl-α-phenylmiazine.]

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

Vor mehr als einem Jahre hat der eine von uns in diesen Berichten[1]) in einer kurzen Mittheilung eine neue Synthese von Verbindungen beschrieben, die nach der Widmann'schen Nomenclatur den im obigen Titel verzeichneten Namen führen, von Weddige, Paal u. A. auch Chinazoline geheissen werden.

Homologe dieser Körperklasse werden nach dieser Synthese erhalten bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Verbindungen, welche die Gruppirung

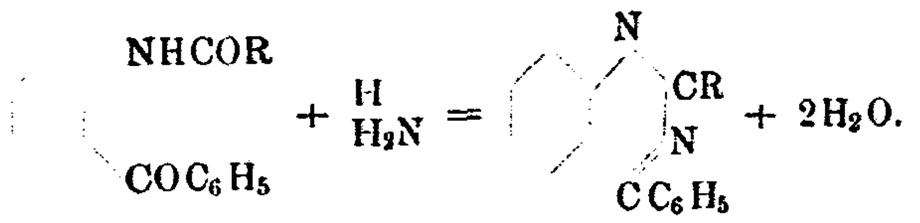
$$o\text{-}C_6H_4{<}\begin{matrix}NHCOR\\COR\end{matrix}$$

besitzen.

Im hiesigen Laboratorium wurden seitdem nach dieser Reaction mehrere Derivate des Phenmiazins dargestellt. So konnten die Acidylverbindungen des *o*-Amidobenzaldehyds, des *o*-Amidoacetophenons, des *o*-Amidobenzophenons und der Isatinsäure mit alkoholischem Ammoniak leicht in die entsprechenden Phenmiazine übergeführt werden.

In dieser Mittheilung sollen nur die aus den Acidylverbindungen des *o*-Amidobenzophenons erhaltenen Phen-β-alkyl-α-phenylmiazine besprochen werden.

Das Schema der bei der Entstehung dieser Körper stattfindenden Reaction ist folgendes:



In vorliegender Untersuchung war R gleich Methyl, Aethyl, Propyl, Iso-Propyl und Phenyl. Die Stellung dieser Radicale ist mit dem Präfix »β«, diejenige der Phenylgruppe mit »α« bezeichnet, um so die mögliche Isomere zu unterscheiden.

Die Phen-β-alkyl-α-phenylmiazine sind sehr beständige Körper, sieden bei hoher Temperatur fast unzersetzt, werden beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre nicht gespalten; sie verhalten sich gegen Oxydationsmittel analog den Chinolinbasen und lassen sich nur ziemlich schwer hydriren; salpetrige Säure reagirt mit ihnen nicht,

[1]) Diese Berichte XXIV, 506.

was die tertiäre Natur der Stickstoffatome charakterisirt; Jodmethyl und Jodäthyl erzeugen Additionsproducte.

In Säuren, selbst in stark verdünnten, sind die Phenmiazine leicht löslich und werden durch Alkali wieder ausgeschieden. Mit Platinchlorwasserstoffsäure, Pikrinsäure und Sublimat bilden sie schwer lösliche Doppelsalze.

In den salzsauren Lösungen der Miazinbasen erzeugen: 1. Eisenchlorid — gelblich-rothe, flockige Niederschläge, 2. Kobaltnitrat — grüne Färbungen, 3. Ammoniumrhodanat — in Wasser unlösliche flockige Fällungen, 4. mit Kaliumbichromat krystallisiren aus heissen Lösungen gelbe Nadeln.

Die Ueberführung der Acidylderivate des *o*-Amidobenzophenons in Phenmiazine geht, reine Ausgangsmaterialien vorausgesetzt, quantitativ vor sich.

Zunächst über die

Acetylverbindung des *o*-Amidobenzophenons

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCOCH_3\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

Das für unsere Untersuchung nöthige *o*-Amidobenzophenon wurde nach den Angaben von Königs und Geigy[1]) aus *o*-Nitrobenzylchlorid[2]) dargestellt. Säurederivate des *o*-Amidobenzophenons waren bei Beginn dieser Arbeit noch keine bekannt; inzwischen wurde aber das Acetyl-*o*-amidobenzophenon von Auwers und v. Meyenburg[3]) als bei 72° schmelzende Blättchen beschrieben. Da der Schmelzpunkt der von uns erhaltenen Acetylverbindung bei 88.5—89° liegt, so werden die folgenden Angaben darüber nicht überflüssig sein.

1 Theil des *o*-Amidobenzophenons wurde mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich während des Erwärmens allmählich dunkel.

Um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu entfernen, wurde die Lösung in viel Wasser gegossen und mit Natriumcarbonat auf dem Wasserbade digerirt. Die Acetylverbindung schied sich als gelbe, feste Masse aus. Beim zweimaligen Umkrystallisiren aus heissem wässrigem Alkohol wurde sie rein erhalten in Form weisser glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 88.5—89°.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2402.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2384.

[3]) Der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. danken wir auch an dieser Stelle für die Ueberlassung einer grösseren Quantität *o*-Nitrobenzylchlorid.

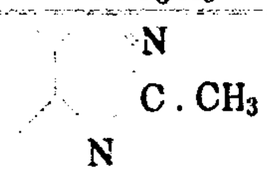
Die Analyse gab:

	Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	75.31	75.20 pCt.
H	5.45	5.55 »
N	5.86	6.12 »

Das acetylirte *o*-Amidobenzophenon ist in kaltem Wasser unlöslich. löst sich wenig in kaltem, reichlich in warmem Alkohol und Benzol, leicht schon in kaltem Aether.

Seine Condensation zur erwarteten Miazinbase bot keine Schwierigkeiten.

Phen-β-methyl-α-phenylmiazin



Zur Herstellung dieser Base wurde 1 Theil des Acetyl-*o*-amidobenzophenons mit ungefähr 5 Theilen concentrirtem alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf 170° erhitzt. Die farblose Lösung der Versuchsröhre hatte sich gelblichroth gefärbt. Der Alkohol wurde sodann abgedampft; es hinterblieb ein röthlich gefärbtes Oel, das nur sehr langsam erstarrte.

Die Base scheidet sich aus den üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol etc. in denen sie leicht löslich ist, nur ölig aus. Behufs der Reinigung wurde sie der fractionirten Destillation unterworfen; bei 349—353° destillirte ein schwach gelb gefärbtes, zähes Oel über; im Fractionskolben blieb ein geringer schwarzer Rückstand, der von theilweiser Zersetzung herrühren konnte.

Da das destillirte Miazin nicht analysenrein aussah, so wurde es in sein pikrinsaures Salz übergeführt; dieses umkrystallisirt und die heiss gesättigte wässrige Lösung davon mit Ammoniak zersetzt. Die Miazinbase schied sich als ein gelb gefärbtes, dickes Oel aus, welches durch Waschen mit Wasser von der Pikrinsäure befreit wurde.

Die nach längerem Stehen zu einer schwach gelb gefärbten krystallinischen Masse erstarrte Base wurde über concentrirter Schwefelsäure getrocknet; sie schmolz bei 47—48°.

Die Analyse gab der Theorie entsprechende Werthe.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$	Gefunden
C	81.82	81.49 pCt.
H	5.45	5.19 »
N	12.72	12.74 »

Die Dampfdichte wurde nach Angaben von C. Schall[1]) unter vermindertem Druck ermittelt. Heizflüssigkeit — Aethylbenzoat.

Molecular gewicht ber. für $C_{15}H_{12}O_2$		Gefunden
M	220	209 pCt.

Das Phen-β-methyl-a-phenylmiazin ist so gut wie unlöslich in Wasser; schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether; die Base ist ziemlich leicht löslich in kalten verdünnten Säuren.

Um eine Zersetzung der Base während des Destillirens möglichst zu vermeiden, ist es vortheilhafter, das Rohproduct unter vermindertem Druck zu fractioniren. Das bei 23 mm Barom. von 198—200° übergegangene Destillat erstarrte langsam zu einer weissen, strahligen Masse, welche den bereits mitgetheilten Schmelzpunkt 47—48° zeigte. Für die Darstellung der unten beschriebenen Derivate des Methylphenylmiazins wurde die so gereinigte Substanz gebraucht.

Um das Verhalten der Phenmiazine gegen Salzsäure bei höherer Temperatur kennen zu lernen, wurde das Phen-β-methyl-α-phenylmiazin mit concentrirter Salzsäure auf 200—210° $2^1/_2$ bis 3 Stunden lang erhitzt. Die angewandte schwach gelb gefärbte Lösung des salzsauren Miazins sah nach dem Erhitzen unverändert aus, die daraus dargestellte Pikrinsäureverbindung besass genau denselben Schmelzpunkt 170° wie das Pikrat des Miazins; auch sonstiges Verhalten der salzsauren Lösung stimmte auf unverändertes Miazin.

Das Phen-β-methyl-α-phenylmiazin wurde noch durch folgende Salze charakterisirt.

Salzsaures Salz, $C_{15}H_{12}N_2 . HCl$.

Um das salzsaure Salz darzustellen, wurde in die ätherische Lösung der Base trockenes Salzsäuregas geleitet. Die ausgeschiedene weisse Masse wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Aether gefällt; der schneeweisse, fein krystallinische Niederschlag mit Aether gewaschen und über Aetzkali getrocknet.

Ber. für obige Formel		Gefunden
Cl	13.84	13.55 pCt.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{12}N_2)_2 . H_2PtCl_6$.

Dasselbe fällt auf Zusatz von wässrigem Platinchlorid zur salzsauren alkoholischen Lösung der Base sofort in mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in flachen, orange gefärbten Nadeln.

Das Gewicht der exsiccatortrockenen Substanz blieb beim Erhitzen auf 100—110° constant.

Ber. für obige Formel		Gefunden
Pt	22.89	23.02 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser und Alkohol kaum löslich, reichlich in heissem, aber nicht in Aether; zersetzt sich bei 160° unter Dunkelfärbung.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{15}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen des Methylphenylmiazins und Pikrinsäure. Es fällt hierbei sogleich ein ziegelroth gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus heissem wässrigem Weingeist krystallisirt wurde. Das aus letzterem in dunkelgelben, flachen, kleinen Nadeln erhaltene Salz zersetzt sich bei 170° unter Entwickelung von Stickoxyd.

Ber. für $C_{21}H_{15}N_5O$		Gefunden.
N	15.58	15.58 pCt.

Die Verbindung löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser spärlich, reichlicher in heissem Alkohol.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{15}H_{12}N_2 . HCl . HgCl_2 + H_2O$.

Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des salzsauren Miazins mit überschüssigem Sublimat entsteht sofort ein voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, umgelöst.

Der Körper krystallisirt beim allmählichen Erkalten der gesättigten wässrigen Lösung in vereinzelt auftretenden seideglänzenden, schwach grauen Nadeln. Die exsiccatortrockene Verbindung wurde in salzsäurehaltigem Wasser durch Erwärmen gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt.

Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen der Substanz auf 100 bis 115° bestimmt.

Ber. für obige Formel		Gefunden
Hg	36.73	36.92 pCt.
H_2O	3.29	3.12 »

Als tertiäre Base giebt das Methylphenylmiazin mit Jodalkylen Additionsproducte. so das

Jodmethylat, $C_{15}H_{12}N_2 . CH_3J$.

Eine Lösung des Miazins in Methylalkohol wurde mit überschüssigem Methyljodid zwei Stunden auf 120° erhitzt.

Der Röhreninhalt bildete eine tief dunkel gefärbte Flüssigkeit, durchsetzt von gelben zu Krusten vereinigten Körnern; die davon abfiltrirte klare Mutterlauge schoss beim Eindampfen in geringer Menge

in denselben derben, gelbgefärbten Krystallkörnern an; sie wurden mit heissem Alkohol gewaschen und aus demselben umkrystallisirt, als schweres Pulver erhalten.

Jodbestimmung:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
J	35.08	34.84 pCt.

Der Körper ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich; von den heissen Lösungsmitteln wird er ausgiebig aufgenommen. Schmelzpunkt 190°.

Jodäthylat, $C_{15}H_{12}N_2 . C_2H_5J$.

Die Phenmiazinbase wurde mit Aethyljodid und absolutem Alkohol 2—2½ Stunden auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt sah ähnlich wie bei der Jodmethylverbindung aus: gelb gefärbte Nadeln nebst dunkelrother Flüssigkeit. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bekommt man citronengelbe, glänzende Nädelchen.

Die Jodbestimmung stimmte auf obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
J	33.77	33.50 pCt.

Das Jodäthylat löst sich in warmem Alkohol und Wasser schwierig, doch leichter als das entsprechende Methylat. Schmelzpunkt 204°.

Das nächste Homologe des Phenmethylphenylmiazins wurde erhalten aus der

Propionylverbindung des o-Amidobenzophenons,

$$C_6H_4{<}^{NHCOC_2H_5}_{COC_6H_5}.$$

Erwärmt man o-Amidobenzophenon mit überschüssigem Propionsäureanhydrid ½—¾ Stunden auf dem Dampfbade, so erhält man beim Eintragen der dunkelgefärbten Lösung in Wasser und Digeriren mit Soda ein dickes, nach längerem Stehen krystallinisch erstarrendes Oel. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol wurde die Verbindung in weissen, glänzenden Nadeln erhalten. Schmelzpunkt constant 78.5°.

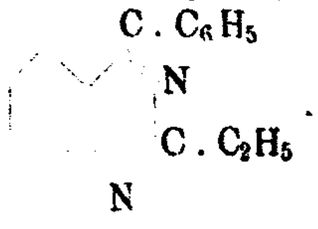
Das Analysenergebniss stimmte auf obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
C	75.88	75.80 pCt.
H	5.93	5.91 »
N	5.53	5.67 »

Der Körper löst sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, Benzol und Aether.

Aus dem Propionyl-*o*-amidobenzophenon erhielten wir das

Phen-β-äthyl-α-phenylmiazin,



beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak während 3—4 Stunden auf 170°. Die dunkelgelbe Reactionsflüssigkeit schied nach dem Verjagen des grössten Theils vom Alkohol, noch in der Wärme, gut ausgebildete lange, gelbe Nadeln aus. Sie lösten sich in heissem, wässrigem Alkohol leicht und krystallisirten beim Erkalten der concentrirten Lösung in weissen, flachen Nadeln.

Die Analyse der bei 83° schmelzenden Base stimmte auf das erwartete Aethylphenylmiazin.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden
C	82.05	81.96 pCt.
H	5.99	6.18 »
N	11.96	12.23 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol als Lösungsmittel:

	Moleculargewicht berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden
M	234	205

Dampfdichtebestimmung nach Schall (Heizflüssigkeit Resorcin):

	Berechnet	Gefunden
M	234	249

Bei der quantitativen Bestimmung ergab sich die Löslichkeit: 1 Theil der Base bei 19° in 12.01 Theilen Alkohol (94 pCt.) oder 11.18 Theilen Benzol.

Von den Salzen des Aethylphenylmiazins wurde nur das Platindoppelsalz und das Pikrat untersucht.

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2)_2 . H_2PtCl_6$.

Giesst man eine heisse concentrirte salzsaure Lösung der Base in überschüssige wässrige Platinchloridlösung, so scheiden sich gelbe voluminöse Nadeln aus, die sich aus heissem, wässrigem Alkohol leicht umlösen lassen. Aus letzterem krystallisirt das Salz in kleinen gelben Blättchen, welche unter einander zusammenhängende unregelmässige compacte Gruppen bilden. Platingehalt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.16	21.81 pCt.

Die Verbindung löst sich nicht in Aether, ausgiebig in kochendem Weingeist und Wasser; sie zersetzt sich vollständig bei ca. 200—205°.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{16}H_{14}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Eine concentrirte alkoholische Lösung des Aethylphenylmiazins wurde mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt; es schied sich sofort ein gelbes krystallinisches Pulver aus, das aus heissem Weingeist in vereinzelten, langen, gelben Nadeln krystallisirte. Bei 150° zersetzt sich der Körper.

Das Pikrat löst sich nur schwer in kaltem, aber leicht in kochendem Wasser und Alkohol.

Ber. für $C_{22}H_{17}N_5O_7$		Gefunden
N	15.11	15.30 pCt.

Wie mit Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid, reagirt das *o*-Amidobenzophenon auch mit den zwei Buttersäureanhydriden.

Normal butyrylirtes *o*-Amidobenzophenon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCOC_3H_7\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

Behufs Erlangung obigen Derivats wurde das Amidoketon mit schwach überschüssigem *n*-Buttersäureanhydrid einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Reactionsproduct ein dünnflüssiges, gelbes Oel, das von entstandener Buttersäure und dem überschüssigen Säureanhydrid durch Digeriren mit Sodalösung befreit wurde. Das Oel wurde in Aether aufgenommen, getrocknet, das Lösungsmittel verdunstet und der noch ölige Rückstand mit Eis gekühlt, wobei es langsam erstarrte.

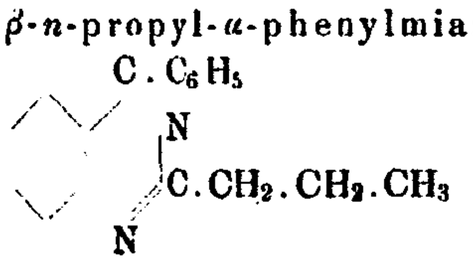
Nach mehrmaligem Umlösen des Rückstandes aus Weingeist bekommt man die Butyrylverbindung in gut ausgebildeten farblosen, kleinen Rhomben vom Schmp. 56°.

Berechnet		Gefunden
N	5.24	5.18 pCt.

Das Amidoketonderivat ist in kaltem Aether, Alkohol und Benzol spärlich, in den heissen Flüssigkeiten reichlich löslich.

Die Ueberführung dieses Säurederivates in das correspondirende Miazin gelingt leicht.

Phen-β-*n*-propyl-α-phenylmiazin,



Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 170° verhielt sich die Butyrylverbindung des *o*-Amidobenzophenons nicht anders wie die in Früherem besprochenen acidylirten Derivate.

Das hellgelbe, flüssige Reactionsproduct hinterliess beim Abdunsten des Alkohols in reichlicher Menge lange gelbe Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren derselben aus heissem wässerigen Alkohol erhält man dicht vereinigte, schwach gelb gefärbte Nädelchen vom Schmp. 99—100°.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2$	Gefunden
C	82.26	82.03 pCt.
H	6.45	6.77 »
N	11.29	11.50 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
M	248	226	221

Die quantitative Löslichkeitsbestimmung gab:

1 Th. der Base löslich bei 19° in 11.37 Alkohol (94 pCt.) oder 11.58 Th. Benzol.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{16}N_2)_2.H_2PtCl_6$.

Aus der kalten Lösung der Base in Salzsäure fällt Platinchlorid ein hellgelbes kleinkrystallinisches Pulver; aus heisser Lösung erhält man die Verbindung deutlicher krystallinisch, jedoch mit rothgelber Farbe.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.47	21.21 pCt.

Das Doppelsalz löst sich in Wasser und Alkohol nur wenig; es schmilzt bei 203°.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{17}H_{16}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Beim Versetzen vermischter alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, schossen nach Erwärmen bis zur klaren Lösung hellgelbe, mikroskopisch kleine, concentrisch gruppirte flache Nadeln an.

Der Stickstoffgehalt der über Schwefelsäure getrockneten Substanz stimmte auf die Formel $C_{23}H_{19}N_5O_7$.

	Berechnet	Gefunden
N	14.67	14.85 pCt.

Das Pikrat wird von Alkohol und Wasser in der Wärme reichlich aufgenommen und beim Erkalten zum grössten Theil wieder ausgeschieden. Es erweicht gegen 140° und schmilzt bei 150° unter Braunfärbung.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{17}H_{14}N_2.HCl.HgCl_2 + H_2O$.

Quecksilberchlorid bewirkte in der concentrirten salzsauren Lösung der Miazinbase die Bildung eines dicken Krystallbreies, welcher

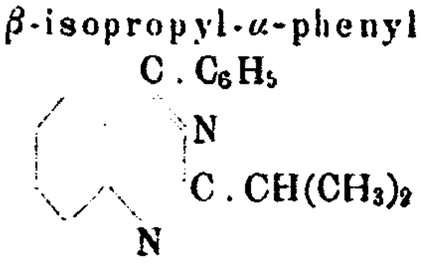
sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem nur sehr langsam löste und daraus beim Erkalten in glänzenden weissen Nadeln krystallisirte.

Die oben aufgestellte Formel wurde durch das Analysenergebniss bestätigt. Mit krystallinischem exiccator-trockenem Präparat ausgeführte Analyse liessen auf Krystallwasser schliessen, das bei 100° bestimmt wurde.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.14	3.01 pCt.
Hg	34.87	34.59 »

Im Unterschiede von den beschriebenen Acidylverbindungen des *o*-Amidobenzophenons konnte das Isobutyrylderivat nicht fest erhalten werden. Es wurde deshalb das aus Isobuttersäureanhydrid und *o*-Amidoketon sich bildende Oel direct weiter auf Isopropylmiazin verarbeitet.

Phen-β-isopropyl-α-phenylmiazin,



Erhitzt man die alkoholisch-ammoniakalische Lösung der oben erwähnten, öligen Isobutyrylverbindung auf 170° und verjagt dann den Alkohol, so bleibt ein braun gefärbtes Oel zurück, das bei starker Abkühlung nach längerem Stehen zu einer krystallinischen spröden Masse erstarrt; dieselbe wurde pulverisirt mit Thierkohle und Alkohol gekocht und mehrmals aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt.

Die Verbindung scheidet sich beim Erkalten der concentrirten alkoholischen Lösung in verfilzten, schwach grau gefärbten Blättchen aus; ist die Lösung wenig concentrirt, so bekommt man sternförmig ausgebildete, nadelige Krystallgruppen. Schmp. 99°.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2$	Gefunden
C	82.26	82.02 pCt.
H	6.45	6.66 »
N	11.29	11.41 »

Dampfdichtebestimmung nach Schall (Heizsubstanz Resorcin):

	Moleculargewicht berechnet	Gefunden
M	248	257

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{16}N_2)_2.H_2PtCl_6$.

Durch Platinchlorid entsteht in der warmen sauren Lösung der Miazinbase zunächst keine Fällung, aber beim Sinken der Temperatur scheidet sich das Salz in ziegelroth gefärbten Krystallkörnern aus.

Durch Auswaschen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure und Umkrystallisiren aus Weingeist wurde das Salz gereinigt.

Es gleicht in seinen Eigenschaften der Platindoppelverbindung des *n*-Propylmiazins. Bei 160° schmilzt es unter vorhergehender Zersetzung.

Platinbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.47	21.33 pCt.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{17}H_{16}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen der Base und Pikrinsäure werden trübe und scheiden beim Stehen einen krystallinischen gelben Körper aus, der durch Krystallisation aus Alkohol in schwefelgelben, concentrisch gruppirten flachen Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt unter Dunkelfärbung 140°.

Stickstoffbestimmung:

	Ber. für $C_{23}H_{19}N_5O_7$	Gefunden
N	14.67	14.80 pCt.

Wasser und Alkohol lösen das Salz nur wenig in der Kälte und mässig in der Hitze.

Es war auch von Interesse, das diphenylirte Miazin kennen zu lernen; zu diesem Zwecke wurde dargestellt das

Benzoylirte *o*-Amidobenzophenon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

Erhalten aus *o*-Amidobenzophenon und Benzoësäureanhydrid nach üblichem Verfahren.

Die bei Wasserbadtemperatur klare, gelbbraune, syrupöse Reactionsmasse wurde in Wasser gegossen und unter Zusatz von Soda gekocht, worauf sie beim Erkalten zu einem spröden Körper erstarrte; dieser wurde aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Büschelförmig gruppirte weisse Nadeln, die bei 80.5° schmelzen.

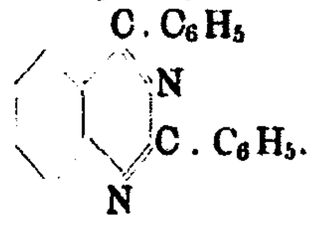
Dass wirklich der obige Körper entstanden war, bestätigte der Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	4,65	4,75 pCt.

Das Benzoyl-*o*-amidobenzophenon ist in kaltem Alkohol und Aether spärlich, in warmem Benzol und Alkohol leicht löslich.

Auch dieses Säurederivat konnte leicht und quantitativ in die Miazinbase verwandelt werden.

Phendiphenylmiazin.



Bei der Darstellung der diphenylirten Verbindung wurde analog wie bei derjenigen von besprochener Miazine verfahren.

Das erkaltete Versuchsrohr enthielt eine von gelber Flüssigkeit durchsetzte harte, hellgraue krystallinische Masse, die abgesaugt, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das so erhaltene Präparat erwies sich als analysenrein.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2$	Gefunden
C	85.10	84.96 pCt.
H	4.96	5.22 »
N	9.93	10.13 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
M	282	247	251 pCt.

Wie bei der quantitativen Bestimmung gefunden wurde, bedarf 1 Theil Base zur Lösung: bei 17° 21.85 Th. Alkohol (94 pCt.) oder 15.64 Th. Benzol.

Die Verbindung beginnt bei 119° zu sintern, und schmilzt bei 120° zu einer klaren Flüssigkeit. Sie ist in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich schwer löslich, leichter in den heissen Flüssigkeiten; krystallisirt aus Weingeist in langen untereinander zusammenhängenden weissen Nadeln. Reichlich wird der Körper von heisser concentrirter Salzsäure aufgenommen; die klare Lösung trübt sich beim Verdünnen mit Wasser.

Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{14}N_2)_2 . H_2PtCl_6$.

Auf Zusatz von wässerigem Platinchlorid zur alkoholischen, salzsäurehaltigen Lösung der Base, erhält man das Platinat als röthliches, krystallinisches Pulver.

Zur Platinbestimmung wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.97	20.12 pCt.

Das Doppelsalz ist in heissem Alkohol nur wenig löslich. Schmp. P. 180°.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{20}H_{14}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Werden Diphenylmiazin und Pikrinsäure in alkoholischen Lösungen zusammengebracht, so bildet sich sofort ein strohgelbes, pul-

veriges Pikrat, welches ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Der Stickstoffgehalt entsprach demjenigen nach der Formel $C_{26}H_{17}N_5O_7$.

	Berechnet	Gefunden
N	13.69	13.88 pCt.

Oxydation der Phenmazine.

1) Oxydation des Phenaethylphenylmiazins mit Kaliumpermanganat.

Phenaethylphenylmiazin wurde in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit der für die Ueberführung des Aethyls in Carboxyl theoretisch erforderlichen Menge 3 pCt. Permanganatlösung allmählich versetzt. Die Entfärbung trat Anfangs rasch ein, zum Schluss erst nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Alsdann wurde das Mangan mit Natronlauge abgeschieden; der Manganihydratniederschlag war von kleinen weissen Blättchen durchsetzt, die mit Aether extrahirt wurden. Der ätherische Rückstand krystallisirte aus wässerigem Alkohol gleichfalls in Blättchen vom Schmp. P. 83°.

Der Schmelzpunkt, wie auch eine Stickstoffbestimmung liessen in dem Körper die unveränderte Base erkennen.

Das Filtrat vom Manganihydrat liess beim Abdunsten eine weisse, krystallinische Masse zurück, die sich in verdünnter Säure unter starkem Aufbrausen sehr leicht löste und vielleicht nur aus Alkalicarbonat bestand. Jedenfalls konnte daraus keine organische Säure isolirt werden.

2) Oxydation mit Chromsäure.

Chromsäure und Eisessig führten nur zu harzigen Producten. Günstiger waren die Resultate bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung.

Die zur Oxydation einer Methylgruppe berechnete Menge Chromsäureanhydrid gelöst in mässig concentrirter Schwefelsäure wurde mit einer ebensolchen Lösung des Methylphenylmiazins auf einmal vereinigt. Sofort bildete sich ein dunkelgefärbter krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erwärmen allmählich auflöste. Nach 3 bis 4 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Farbe der Chromsäure verschwunden. Sodann wurde die überschüssige Schwefelsäure und das Chrom mit Barythydrat gefällt; das Filtrat daraus auf dem Wasserbade mit Kohlensäure gesättigt und von ausgeschiedenem Baryumcarbonat wieder getrennt.

Beim Eindampfen fiel noch Baryumcarbonat aus, ausserdem ein gelbes, zähes Oel, das weiter unten Erwähnung findet.

Die heiss filtrirte Lösung trübte sich beim Erkalten und setzte an der Gefässwand ein weisses Baryumsalz als Pulver ab. Die wässrige Lösung dieses Salzes gab mit Quecksilber-, Silber- und Zinnsalz weisse Niederschläge, mit Eisenchlorid einen gelben, mit Kupfernitrat einen blauen Niederschlag. Näher untersucht wurde die Fällung mit Silbernitrat, die nach der Silberbestimmung das

Silbersalz der Phenphenylmiazincarbonsäure
$C_{14}H_9N_2COOAg$ darstellt.

Dasselbe wurde als voluminöser, amorpher Niederschlag gewonnen; in feuchtem Zustande schwärzt es sich allmählich am Licht; trocken färbt es sich nur gelb.

Zur Silberbestimmung wurde bei 100° getrocknetes Salz genommen.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Ag	30.25	30.06 pCt.

Die Oxydation muss demnach in normaler Weise verlaufen sein. Die Methylgruppe im Phenmethylphenylmiazin wurde zur Carboxylgruppe oxydirt.

Die Phenphenylmiazincarbonsäure konnte wegen der unzureichenden Menge nicht gereinigt werden.

Sie wird aus dem Baryumsalze erhalten, indem man das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure zuerst wegschafft und die Flüssigkeit nachher auf dem Wasserbade stark concentrirt; dabei zersetzt sich aber ein Theil der Säure unter Abscheidung eines zähen Oeles; von letztem abfiltrirt krystallisirt sie nach und nach in wenig gelb gefärbten Mikrokryställchen aus.

Sowohl die wässrige Lösung der Miazincarbonsäure wie auch die ihrer Salze zersetzen sich beim Eindampfen und zwar unter Abspaltung von Kohlendioxyd; das Zersetzungsproduct ist Phen-α-phenylmiazin, das als Pikrat analysirt wurde.

Pikrinsäuresalz des Phen-α-phenylmiazins,
$C_{14}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Erhitzt man die wie oben dargestellte Säure, so zersetzt sie sich bei 100—102° unter Entwickelung von Kohlendioxyd. Es hinterbleibt ein schwarzer, zum Theil kohliger Rückstand; derselbe wurde mit wässriger Salzsäure unter Hinzunahme von Thierkohle ausgekocht.

Beim Vermischen der schwach gelbgefärbten salzsauren Lösung der gebildeten Base mit einer concentrirten kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäuresolution schieden sich alsbald concentrisch gruppirte Kryställchen aus.

Das Pikrat krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen, gelben Blättchen, die in kaltem Wasser und Alkohol schwierig, in heissem ausgiebig löslich sind. Schmelzpunkt 178°.

Dasselbe Pikrat wird aus dem oben erwähnten, zähen Oel erhalten, welches sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Baryumsalzes der Phenylmiazincarbonsäure bildete, was für die leichte Zersetzlichkeit der Säure spricht.

Das Analysenergebniss stimmte für $C_{20}H_{13}N_5O_7$.

	Berechnet	Gefunden
C	55.17	55.18 pCt.
H	2.76	2.48 »
N	16.09	16.28 »

(Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid soll wieder aufgenommen werden, um die entstehende Säure genauer zu charakterisiren).

Versuche zur Darstellung der Hydromiazine.

Wie sich herausgestellt hat, wirkt Natrium auf die kochende alkoholische Lösung der Phenmiazine nur wenig ein.

Wendet man statt des Aethylalkohols und Natrium letzteres und Amylalkohol als Lösungsmittel an, so ergeben sich viel günstigere Resultate.

Die kochende amylalkoholische Lösung der Base — in diesem Falle Phenmethylphenylmiazin — wurde auf einmal mit der sechsfachen theoretischen Menge Natrium versetzt und das gebildete Natriumamylat nach dem Erkalten der intensiv gelb gefärbten Lösung mit Wasser zersetzt. Der abgehobene Amylalkohol, in welchem die Hydrobase gelöst war, mit wässriger Salzsäure angesäuert, wurde mit Wasserdämpfen von Amylalkohol befreit.

Es hinterblieb im Destillirkolben eine dunkel gefärbte Lösung nebst ziemlich viel suspendirten harzigen Producten. Von letzteren abfiltrirt wurde die nach dem Kochen mit Thierkohle gelb gefärbte Lösung eingeengt und mit überschüssigem Alkali behandelt; es schied sich eine ölige Base aus, welche nach der Sonderung mittelst Aether ein zähes braunes Oel bildete, das deutlich die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction gab, also den secundären Aminen angehören musste.

Die Hydrobase wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; giebt mit Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure Fällungen, dagegen im Unterschiede zu den Miazinen giebt sie mit Sublimat, Kaliumbichromat und Ammoniumrhodonat keine charakteristische Fällungen.

Die salzsaure Lösung der Hydroverbindung mit Ferricyankalium versetzt, färbt sich zuerst blau und schliesslich nach längerem Stehen roth.

Da sie nicht gereinigt werden konnte, so wurde zur weiteren Charakterisirung als secundäre Base ihr Dibenzoylderivat dargestellt.

Dibenzoyltetrahydrophen-β-methyl-α-phenylmiazin.

Die Hydrobase wurde mit schwach überschüssigem Benzoësäureanhydrid 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die braune Masse erstarrte.

Das Reactionsproduct wurde von entstandener Benzoësäure und überschüssigem Säureanhydrid mittels warmer Sodalösung befreit und dann durch Krystallisation aus Alkohol in gelbbraunen kleinen Nädelchen erhalten, welche nach mehrmaligem Umlösen eine fast weisse Farbe besassen. Ihre Analyse stimmte auf die Formel $C_{29}H_{24}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	80.55	80.38 pCt.
H	5.55	5.50 »
N	6.48	6.65 »

Die Benzoylverbindung krystallisirt in asbestartig aussehenden Nädelchen, welche in kaltem Alkohol nur wenig, in heissem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Aus der benzolischen Lösung wird die Verbindung auf Zusatz von Petroläther gefällt. Schmelzpunkt 188—189°.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Verschluss auf 140—150° zersetzte sich das benzoylirte Tetrahydromiazin. Der Röhreninhalt bestand aus einer gelben Lösung nebst weissen Blättchen und Oeltropfen; dieselbe abfiltrirt und aus heissem Wasser zweimal umkrystallisirt erwiesen sich als Benzoësäure. Schmelzpunkt 120°.

Das Filtrat sollte das salzsaure Salz des Tetrahydromethylphenylmiazins enthalten, was mittels der Liebermann'schen Nitrosoaminreaction bestätigt gefunden wurde. Aus derselben Lösung konnte noch das Pikrat dargestellt werden; es krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkte 197°.

Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass variirte Versuche, um die Formylverbindung des *o*-Amidobenzophenons zu gewinnen, erfolglos waren. Wir hoffen aber das Phen-α-phenylmiazin noch auf andere Weise zu erhalten.

Zusammenfassung.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

o-Amidobenzophenon reagirt mit Säureanhydriden bei Wasserbadtemperatur unter Bildung gut krystallisirender Säurederivate.

Dargestellt wurden: Aethyl-*o*-amidobenzophenon, weisse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 89°; Propionyl-*o*-amidobenzophenon, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 78.5°; *N*-Butyryl-*o*-amidobenzophenon, farblose Rhomben, Schmelzpunkt 56° und Benzoyl-*o*-amidobenzophenon, büschelig gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 89.5°.

Beim Erhitzen dieser Acidylderivate mit alkoholischem Ammoniak auf 170° resultiren in fast quantitativer Ausbeute die Miazinbasen; es sind meist gut krystallisirende Verbindungen, die sich in verdünnten Säuren leicht lösen. Platinchlorid und Pikrinsäure erzeugen in den salzsauren Lösungen der Miazine charakteristische Doppelsalze, die in kaltem Wasser wie Alkohol schwer löslich sind.

Es wurden folgende Miazine erhalten:

1) Phen-β-methyl-α-phenylmiazin, $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ | \\ N=C \end{matrix} \begin{matrix} C.C_5H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$.

Langsam erstarrendes Oel, siedet unzersetzt bei 350°. Löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol. Zersetzt sich mit concentrirter Salzsäure auch bei 210° nicht. Besitzt ausgesprochene basische Eigenschaften.

Salzsaures Salz $C_{15}H_{12}N_2 . HCl$, weisses, krystallinisches, in kaltem Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Platindoppelsalz $(C_{15}H_{12}N_2)_2 . H_2PtCl_6$, oranggefärbte Blättchen. Zersetzungstemperatur 160°.

Pikrat $C_{15}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, flache Nadeln. Zersetzungstemperatur 170°.

Quecksilberdoppelsalz $C_{15}H_{12}N_2 . HCl . HgCl_2 + H_2O$. In heissem Wasser nur schwer lösliche, schwach grau gefärbte Nadeln.

Jodmethylat $C_{15}H_{12}N_2 . CH_3J$, gelbe Krystallkörnchen. Schmelzpunkt 190°.

Jodäthylat $C_{15}H_{12}N_2 . C_2H_5J$. Bei 204° schmelzende citronengelbe Nadeln.

2) Phen-β-äthyl-α-phenylmiazin. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 83°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Aether. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 200 — 205°, das Pikrat bei 150° schmelzende lange Nadeln.

3) Phen-β-n.propyl-α-phenylmiazin. Seideglänzende blättrige Krystalle. Schmelzpunkt 99—100°. In kaltem Wasser unlöslich; in heissem Alkohol, Aether und Benzol, auch in verdünnten Säuren, leicht löslich. Platindoppelsalz, gelbes krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt 203°; Pikrat, hellgelbe concentrisch gruppirte Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 150°. Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt mit einem Molekül Wasser in grauen Nadeln, die auch in heissem Wasser schwer löslich sind.

4) Phen-β-isopropyl-α-phenylmiazin. Gleicht in seinen Eigenschaften dem Normalpropylmiazin. Nadelige Krystallgruppe. Schmelzpunkt 99°.

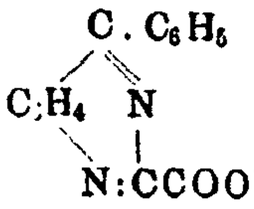
Das Platindoppelsalz, wie das Pikrat sind Analoga der entsprechenden Verbindungen des Normalmiazins. Schmelzpunkt des Platinats 160°, der des Pikrats 140°.

5) Phendiphenylmiazin, lange perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 120°. Löst sich in Alkohol, Aether und Benzol schwieriger als die anderen Miazine. Die salzsaure Lösung trübt sich beim Verdünnen mit Wasser.

Platindoppelsalz, bei 180° schmelzendes röthlich gefärbtes Pulver; Pikrat, strohgelbes Pulver. Schmelzpunkt 192°.

Oxydation der Miazine.

Bei Anwendung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung blieb der grösste Theil des angewandten Aethylmiazins unverändert. Chromsäure und Eisessig führten zu harzigen Producten. Günstiger waren die Resultate bei der Oxydation von Phenmethylphenylmiazin mit Chromsäure und Schwefelsäure. Es bildete sich eine in kaltem Wasser und Alkohol leicht lösliche Phenmiazincarbonsäure,



die sich bei 100—102° unter Bildung von Kohlendioxyd und Phen-α-phenylmiazin spaltet; sie liefert mit vielen Schwermetallen schwerlösliche Salze.

Silbersalz $C_{14}H_9N_2COOAg$, weisse voluminöse Ausscheidung.

Pikrat des Phen-α-phenylmiazins $C_{14}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dargestellt aus dem obigen α-Phenylmiazin und Pikrinsäure. Kleine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 178°.

Hydrirungsversuche.

Natrium und Aethylalkohol wirkten auf das *n*-Propylmiazin fast nicht ein. Dagegen verwandelte sich das correspondirende Methylmiazin mit Natrium und Amylalkohol in eine dunkle, ölige, offenbar noch nicht rein erhaltene Hydrobase, welche durch die Untersuchung des Benzoylderivates als das tetrahydrirte Methylphenylmiazin erkannt wurde.

Die Dibenzoylverbindung wurde aus der Rohbase mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid erhalten. Asbestartig aussehende Nädelchen vom Schmelzpunkt 188°. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140° spaltet der Körper Benzoësäure ab.

Zürich. Universitäts-Laboratorium.

Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

461. W. Marckwald: Ueber stereoisomere Thiosemicarbazide.

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

I. Theoretischer Theil.

Die Anregung zu der im nachfolgenden beschriebenen Untersuchung verdanke ich einer zufälligen Beobachtung, die Hr. Dr. L. Marckwald bei der Bestimmung des Schmelzpunktes eines selbst dargestellten Präparates von Diphenylthiosemicarbazid machte. Die Substanz zeigte nicht scharf den von E. Fischer[1]) angegebenen Schmelzpunkt 177°, sondern sie sinterte bei 139° deutlich zusammen, schmolz aber erst bei 176° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Erscheinung wurde um so salianter, je schneller man die Temperatur im Schmelzpunktbestimmungsapparat steigen liess. Wenn man endlich das mit der Substanz beschickte Capillarröhrchen in auf ca. 140° erhitzte Schwefelsäure eintauchte, so sah man den festen Körper sich klar verflüssigen, um nach wenigen Sekunden wieder zu einer festen weissen Masse zu erstarren, die nunmehr bei 176° schmolz. Da Hr. Dr. L. Markwald durch äussere Umstände verhindert war, die beschriebene Erscheinung eingehender zu verfolgen, so habe ich dieselbe näher studirt. Einen Theil der im Folgenden mitgetheilten experimentellen Untersuchungen hat Hr. stud. P. Wolff ausgeführt.

Man erhält das niedrig schmelzende Diphenylthiosemicarbazid, das ich zunächst als die α-Verbindung bezeichnen werde, wenn man äquimoleculare Mengen von Phenylsenföl und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung vermischt und besonders bei Anwendung grösserer Mengen für Abkühlung sorgt. Die auskrystallisirte Substanz zeigt dann stets das oben beschriebene Verhalten und behält dasselbe auch nach dem Umkrystallisiren aus beliebigen Lösungsmitteln bei. Wird diese Verbindung nun geschmolzen und die Schmelze nach dem Erkalten umkrystallisirt, so zeigt sie sich in die höher schmelzende β-Verbindung verwandelt, welche nicht mehr unter 176° zusammensintert, sondern erst bei dieser Temperatur scharf schmilzt. Auch das β-Diphenylthiosemicarbazid behält beim Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln seine Eigenschaften unverändert bei. Man kann die Umwandlung der äusserst labilen α-Verbindung in die stabile β-Verbindung auch noch auf einem anderen Wege erreichen. Während nämlich beide Verbindungen aus der Lösung in heissem, wässerigem Alkali beim Erkalten unverändert auskrystallisiren, genügt eine äusserst geringe Menge Salzsäure, zur siedend heissen, alkoholischen Lösung der α-Verbindung gefügt, um dieselbe in das Isomere

[1]) Ann. d. Chem. 190, 122.

zu verwandeln. Dieselbe Umwandlung erreicht man, wenn auch langsam und nur theilweise, durch stundenlanges Kochen der alkoholischen Lösung. Ein Mittel, die β-Verbindung in die α-Verbindung umzuwandeln, konnte bisher nicht aufgefunden werden.

Die der vorbeschriebenen entsprechende Erscheinung wiederholt sich im Wesentlichen bei allen bisher darauf hin geprüften Thiosemicarbaziden, welche aus aliphatischen oder aromatischen Senfölen und Phenyl- bezw. *p*-Tolylhydrazin erhalten wurden. Aus den weiter unten beschriebenen Einzelheiten sei hier nur hervorgehoben, dass der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden α-Verbindung bisweilen so niedrig liegen kann, dass die Schmelztemperatur zur Umwandlung der Verbindung in die isomere nicht ausreicht. In diesem Falle erzielt man diese Ueberführung durch höheres Erhitzen, oder, wie in allen Fällen, durch Salzsäure. Die niedriger schmelzende Verbindung hat sich bisher stets als die labile erwiesen.

Zur Entscheidung der Frage, ob diese Isomerieerscheinung sich auf die Thiosemicarbazide beschränke, oder eine allgemeine Eigenschaft gewisser Thioharnstoffe sei, wurden feste und aromatische, sowie fett-aromatische Thioharnstoffe in dieser Richtung untersucht, ohne dass es gelang, hierbei irgend eine analoge Erscheinung zu beobachten. So wurde z. B. durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Methylsenföl und Anilin einerseits, und von Phenylsenföl und Methylamin andererseits ein und derselbe, auf ersterem Wege bereits von Gebhardt[1]) dargestellte Körper erhalten. Derselbe schmilzt bei 113° und sein Schmelzpunkt wird weder durch Erhitzen der Substanz noch durch Behandeln derselben mit Salzsäure verändert.

Eine, wenn auch geringe, Differenz in den Schmelzpunktsangaben liegt beim symmetrischen Phenyl-*p*-Tolylthioharnstoff vor. Staats[2]) hat diesen Körper aus *p*-Tolylsenföl und Anilin dargestellt und den Schmelzpunkt bei 136—137° angegeben, während Gebhardt[3]), der Phenylsenföl und *p*-Toluidin auf einander wirken liess, den Schmelzpunkt seines Productes bei 141° fand. Meine eigene Untersuchung ergab indessen, dass die Angabe von Staats irrthümlich ist, und dass man auf beiden Wegen die gleiche Substanz erhält, deren Schmelzpunkt ich bei 142° beobachtete. Auch hier erwiesen sich alle Versuche, durch Schmelzen oder durch Behandeln mit Salzsäure eine Umwandlung der Verbindung in eine isomere zu erzielen, als vergeblich.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 3038.
[2]) Diese Berichte XIII, 137.
[3]) Diese Berichte XVII, 3035.

Nach diesen Resultaten scheinen die Thiosemicarbazide allein aus der Klasse der Thioharnstoffe in zwei isomeren Formen auftreten zu können.

Die Gewinnung der entsprechenden Isomeren in der Gruppe der Thiocarbazide ist dadurch verschlossen, dass diese Verbindungen sich nur unter Anwendung höherer Temperaturen darstellen lassen, wodurch die Entstehung der labilen Modificationen verhindert werden dürfte.

Dass es sich übrigens bei den in redestehenden Isomeren in der That um Verbindungen von gleicher Moleculargrösse handelt, wurde durch Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Gefriermethode für ein Paar der isomeren Verbindungen erwiesen, und zwar wurden der relativen Leichtlöslichkeit wegen, wie aus dem experimentellen Theil zu ersehen, für diese Versuche die beiden Methylphenylthiosemicarbazide benutzt.

Im Uebrigen ist bisher die Untersuchung über die Natur dieser Isomerie im Wesentlichen auf die beiden Diphenylthiosemicarbazide beschränkt worden. Durch Darstellung von unter sich verschiedenen Derivaten aus diesen beiden Verbindungen liess sich zunächst feststellen, dass man es mit einer chemischen und nicht nur mit einer physikalischen Isomerie zu thun hatte. Wie alle Thioharnstoffe mit Jodmethyl leicht Additionsproducte bilden, die als die jodwasserstoffsauren Salze von Basen der Form $CH_3SC\begin{matrix}NR\\NHR\end{matrix}$ aufzufassen sind, so reagiren auch die beiden Diphenylthiosemicarbazide leicht mit Jodmethyl unter Bildung von Salzen analoger Zusammensetzung, deren Schmelzpunkte sich in demselben Sinne unterscheiden, wie die Mutter-substanzen.

Diese beiden Salze, von denen übrigens das niedriger schmelzende sich weder durch Erhitzen noch durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in das isomere überführen lässt, zeigen in ihrem Verhalten gegen Alkali völlige Analogie mit den bekannten Jodmethylaten der Thioharnstoffe. Beide spalten unter der Einwirkung der Alkalien leicht Methylmercaptan ab, woraus sich ergiebt, dass beiden Salzen Basen von der Formel $CH_3SC:(C_{12}H_{12}N_3)$ zu Grunde liegen.

Bevor wir den aus dieser Beobachtung sich ergebenden Schluss auf die Constitution der beiden Carbazide ziehen, wird eine Betrachtung der für diese sich ergebenden Möglichkeiten am Platz sein. Schon das bisher geschilderte Verhalten der isomeren Körper macht es sehr wahrscheinlich, dass man es nicht mit einer eigentlichen Structurisomerie zu thun hat. Bereits früher sind einzelne Derivate des Phenylhydrazins von Fehrlin und Krause[1]) und von Hantzsch

[1]) Diese Berichte XXIII, 1574 u. 3617.

und Kraft[1]) in zwei isomeren Formen erhalten worden, welche, der Klasse der Hydrazone angehörend, nach Analogie mit den entsprechenden Oximen höchst wahrscheinlich als raumisomer aufzufassen sind. Im Folgenden wird der Nachweis für das Vorliegen einer Stereoisomerie in unserem Falle geliefert werden. Zuvor aber müssen alle Structurformeln erörtert werden, die etwa zur Erklärung der hier in Frage kommenden Isomerien herangezogen werden können.

Wenn man dem einen Diphenylthiocarbazid die von Fischer angenommene Formel $C_6H_5NH.CS.NH.NHC_6H_5$ zuschrieb, so konnte für das andere die Formel $C_6H_5NH.CS.\underset{\cdot}{N}.C_6H_5$ in Frage kommen.
NH_2

Diese Formel wird indessen, abgesehen davon, dass bei einer derartigen Structurverschiedenheit der leichte Uebergang der einen Verbindung in die andere schwer verständlich erscheint, dadurch widerlegt, dass eine Verbindung von dieser Constitution stark basische Eigenschaften zeigen müsste, die beiden Carbaziden völlig abgehen. Dementsprechend vermögen sie auch mit Essigsäureanhydrid nicht zu reagiren. Endlich beweist das im experimentellen Theil näher geschilderte Verhalten des Hydrazobenzols gegen Phenylsenföl, mit welchem es sich in der Kälte überhaupt nicht, in der Hitze nur sehr langsam verbindet, wie wenig reactionsfähig die in den Hydrazinen kaum basische Gruppe — NHC_6H_5 gegen Senföle ist, so dass auch dadurch eine Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenylsenföl im Sinne der zweiten Formel ausgeschlossen erscheint.

Viel näher lag bei der leichten Ueberführbarkeit des einen Diphenylthiosemicarbazids in das andere die Annahme, dass beiden Körpern die gewöhnlich als tautomer angenommenen Formeln $C_6H_5NH.CS.NH.NHC_6H_5$ und $C_6H_5NH.C(SH):N.NHC_6H_5$ entsprächen. Das oben geschilderte Verhalten der Isomeren gegen Jodmethyl zeigte indessen, dass beide Körper ein durch die Methylgruppe ersetzbares Wasserstoffatom an Schwefel gebunden enthalten.

Diese Forderung wird durch die beiden Formeln $C_6H_5N:C(SH).NH.NHC_6H_5$ und $C_6H_6NH.C(SH):N.NHC_6H_5$ erfüllt, welche vielleicht die Structurverschiedenheit der beiden Carbazide darstellen konnten. In diesem Falle sollte man erwarten, dass man beim Ersatz der Hydrosulfürgruppe durch die Anilgruppe zwei verschiedene substituirte Guanidine entsprechend den Formeln $C_6H_5NHC\langle\begin{matrix}NC_6H_5\\NHNHC_6H_5\end{matrix}$ und $C_6H_5NH.C\langle\begin{matrix}NHC_6H_5\\N.NHC_6H_5\end{matrix}$ erhielte. Nun wird aber in der

[1]) Diese Berichte XXIV, 3525.

folgenden Abhandlung: »Ueber das Diphenylanilguanidin« gezeigt werden, dass man bei der Einwirkung von Anilin und Bleioxyd auf die beiden Diphenylthiosemicarbazide ein und dasselbe Guanidinderivat erhält, welchem eine der beiden obigen Formeln zukommen muss.

Auch das Verhalten der beiden Isomeren gegen alkoholisches Kali spricht gegen die Annahme, dass in einem derselben der Atomcomplex — $NH.NHC_6H_5$ enthalten sei. Sie erleiden nämlich beim Kochen mit diesem Reagens keinerlei Veränderung, während man nach dem Verhalten des Diphenylthiocarbazids[1]) und anderer Verbindungen in denen jene Atomgruppirung angenommen werden muss, erwarten sollte, dass hierbei eine Umwandlung der Hydrazogruppe in die Azogruppe unter Farbstoffblildung stattfände.

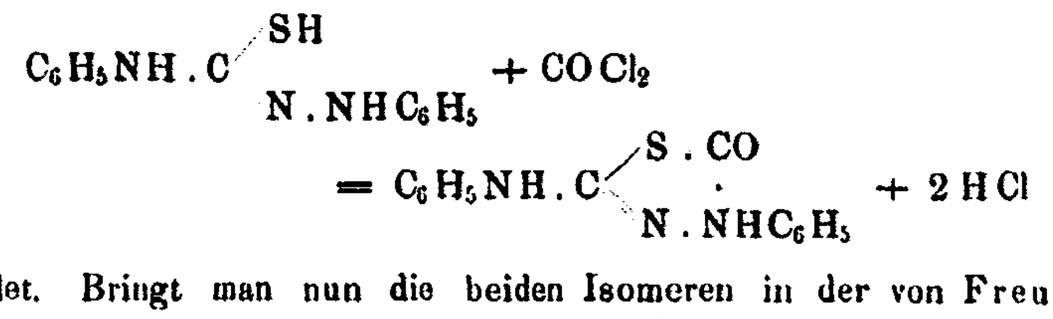
Wenn sich im Vorstehenden alle Structurformeln, die zur Erklärung der Isomerie der Thiosemicarbazide herangezogen werden können, als unzulänglich erwiesen haben und durch andere alsbald zu besprechende Thatsachen eine weitere Widerlegung erfahren werden, so soll nunmehr gezeigt werden, dass diese Isomerie auf der räumlichen Lagerung der Atome allein beruht. Es lässt sich nämlich experimentell erweisen, dass in den beiden Diphenylthiocarbaziden die Bindungsverhältnisse der Atome durch die Formel $C_6H_5NH^{**}.C(SH)^{***}:N.NH^{*}C_6H_5$ zum Ausdruck gebracht werden, dass aber in der α-Verbindung das durch * bezeichnete Wasserstoffatom demjenigen mit dem Index **, in der β-Verbindung demjenigen mit dem Index *** räumlich näher steht, Ich will mich, um diese Thatsache zum Ausdruck zu bringen, der Hantzsch'schen Schreibweise und Nomenclatur bedienen, ohne mich damit für die Theorie dieses Forschers zur Erklärung der vorliegenden Raumisomerie entscheiden zu wollen. Danach ist die Formel des α-Diphenylthiosemicarbazids, $\begin{matrix} C_6H_5NH.\overset{\cdot\cdot}{C}.SH \\ C_6H_5NH.\overset{\cdot\cdot}{N} \end{matrix}$, die des β-Diphenylthiosemicarbazids, $\begin{matrix} C_6H_5NH.\overset{\cdot\cdot}{C}.SH \\ \overset{\cdot\cdot}{N}.NHC_6H_5 \end{matrix}$ zu schreiben. Für die Benennung wird man die allen Verbindungen dieser Klasse gemeinschaftliche Hydrosulfürgruppe am geeignetsten zum Richtpunkt nehmen, und daher die erstere Verbindung und ihre Homologen als Anti-, die letztere dagegen mit der dazu gehörenden Klasse als Syn-Verbindungen bezeichnen.

Das Studium der Einwirkung von Phosgen auf die beiden Diphenylthiosemicarbazide führte zur Aufklärung dieser Verhältnisse. Durch Uebergiessen des »Fischer'schen Diphenylthiosemicarbazids« mit einer Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol und mehrstündiges

---

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 119.

Stehenlassen in der Kälte hat Freund [1]) das Phenylanilidothiobiazolon erhalten, welches sich nach der Gleichung:

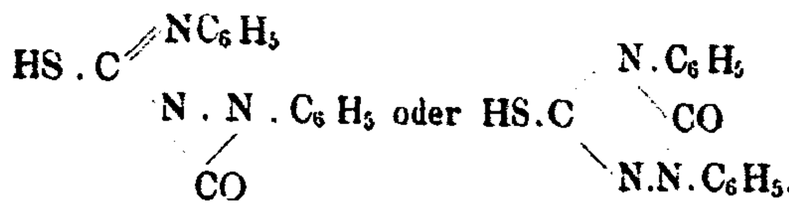


bildet. Bringt man nun die beiden Isomeren in der von Freund vorgeschriebenen Weise mit Phosgen in Reaction, so wird aus der β-Verbindung glatt das erwähnte Thiobiazolon erhalten, aus der α-Verbindung ebenfalls in vorwiegender Menge neben sehr geringen Mengen eines Nebenproductes von völlig anderen Eigenschaften. Da nun die α-Verbindung schon durch geringe Mengen Salzsäure in die β-Verbindung übergeführt wird, Chlorwasserstoff aber, sowie die ersten Tropfen der Phosgenlösung zu dem Thiosemicarbazid gefügt werden, reichlich gebildet wird, so lag die Annahme nahe, dass der grösste Theil der α-Verbindung bereits in die isomere umgewandelt wird bevor die Hauptmenge des Phosgens, das nur langsam zur Vermeidung starker Erhitzung eingetragen werden darf, in Reaction getreten ist. Man durfte daher eine bessere Ausbeute an dem erwähnten Nebenproduct erwarten, wenn man die α-Verbindung in überschüssige Phosgenlösung eintrug, anstatt umgekehrt zu verfahren. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung, denn man erhielt in diesem Falle etwa die Hälfte des angewandten α-Diphenylthiobiazolons in Form der neuen Verbindung, während die andere Hälfte wiederum in den Freund'schen Körper übergeführt wurde. Dagegen liefert die β-Verbindung auch beim Eintragen in die Phosgenlösung glatt das Thiobiazolon.

Die neue Verbindung nun erwies sich durch Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen als isomer mit dem Phenylanilthiabiazolon. Sie besitzt saure Eigenschaften, denn sie löst sich in Alkalien und selbst in kohlensauren Alkalien in der Kälte auf und bildet mit vielen Schwermetallen unlösliche Salze, während das Thiobiazolon völlig indifferent gegen Basen, wie Säuren ist. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die neue Verbindung noch die Hydrosulfürgruppe unverändert enthält und dies wird dadurch bewiesen, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf diesen Körper das Jodhydrat einer um eine Methylgruppe reicheren, basischen Verbindung erhalten wird, welche die Methylgruppe an Schwefel gebunden enthält. Dieselbe spaltet nämlich beim Kochen mit Alkalien Methylmercaptan ab. Hiernach können für das Product der Einwirkung von Phosgen auf α-Di-

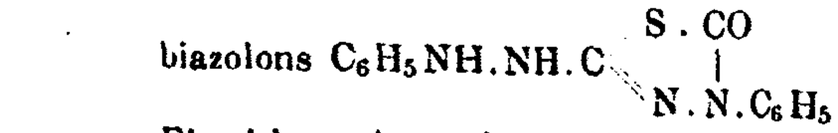
[1]) Diese Berichte XXI, 2456; XXIII, 2821; XXIV, 4178.

phenylthiocarbazid nur noch zwei Formeln in Betracht kommen, nämlich:



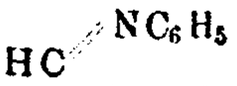
Die erstere Formel ist abgesehen von den obigen Auseinandersetzungen auch deshalb unwahrscheinlich, weil die oben citirten Untersuchungen Freund's ergeben haben, dass Phosgen auf Derivate des Phenylhydrazins selbt dann nicht unter Bildung des Complexes

einwirkt, wenn es, wie im Falle des Dianilthiobiazolons

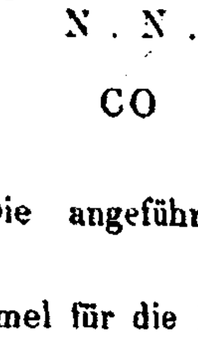


keine Gelegenheit zu einer Einwirkung im anderen Sinne hat.

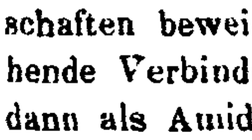
Diese Formel wird aber völlig dadurch widerlegt, dass es, wie im experimentellen Theil näher ausgeführt ist, gelingt, den Schwefel durch Oxydationsmittel aus der Verbindung zu eliminiren und so eine durchaus beständige, sehr schwach basische Verbindung



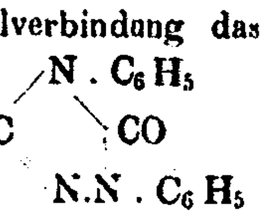
zu erhalten, welche nach der Formel



oder



constituirt sein muss. Die angeführten Eigenschaften beweisen aber, dass die erstere Formel für die in Rede stehende Verbindung nicht in Frage kommen kann. Dieselbe müsste dann als Amidin eine ausgesprochene Base, vor Allem aber gegen Wasser, Alkalien u. s. w. äusserst unbeständig sein, während das Gegentheil davon der Fall ist. Umgekehrt stehen die Eigenschaften der Verbindung mit der zweiten Formel durchaus in Einklang, so dass also diese Verbindung unter Zugrundelegung der Hantzsch'schen Nomenklatur als Diphenylimidobiazolon zu bezeichnen ist. Demnach stellt die diese Verbindung liefernde Schwefelverbindung das

Diphenilimidobiazolonyl-μ-mercaptan 

dar.

Wenn sich nun ein Körper von dieser Constitution nur aus dem α-Diphenylthiosemicarbazid bildet, die β-Verbindung dagegen glatt das Phenylanilthiobiazolon $C_6H_5NH.\overset{\ddot{N}}{C}\overset{S}{<}\overset{\dot{N}.C_6H_5}{CO}$ liefert, so ist damit der Nachweis erbracht, dass erstere Verbindung das Anti-diphenylthiosemicarbazid $HS.\overset{\dot{N}.NHC_6H_5}{C}.NHC_6H_5$, letztere dagegen das Syndiphenylthiosemicarbazid $C_6H_5NH.\overset{\ddot{N}.NHC_6H_5}{C}.SH$ darstellt. Man ersieht aus diesen Formeln leicht, dass die beiden Verbindungen zwar zwei verschiedene Jodmethylate, nicht aber zwei verschiedene Diphenylanilguanidine liefern konnten; denn ersetzt man in beiden Formeln die Hydrosulfürgruppe durch die Anilgruppe, so entsteht dasselbe Formelbild.

Im Vorstehenden habe ich gezeigt, dass die beiden Diphenylthiosemicarbazide als raumisomer aufgefasst werden müssen. Es bleibt mir noch die Frage zu erörtern, wie die beiden zur Erklärung der Stereoisomerie der Oxime und Hydrazone aufgestellten Theorien von Hantzsch und Werner einerseits und von V. Meyer und Auwers andererseits sich zu dieser neuen Stereoisomerie stellen. Indem ich beide Theorien als bekannt voraussetze, erinnere ich nur daran, dass nach der erstgenannten Hypothese unsere Isomerie im wesentlichen auf der räumlichen Lagerung der am Stickstoff haftenden Anilgruppe, nach der letztgenannten dagegen auf der räumlichen Lage des typischen Wasserstoffatoms dieser Gruppe beruhen müsste. Während also die Hantzsch'sche Theorie in den früher von mir benutzten Formeln zum Ausdruck gelangt, wird die Meyer'sche durch die Formeln $C_6H_5NHC.SH$ (H, $\ddot{N}$, $\dot{N}.C_6H_5$) bezw. $C_6H_5NH.\overset{\ddot{N}}{C}.SH$ ($\dot{N}$(H), $\dot{N}.C_6H_5$) wiedergegeben.

Die bisher mitgetheilten Thatsachen werden durch die eine wie durch die andere Hypothese gleich gut erklärt. Indessen sollte man nach der Hantzsch'schen Theorie erwarten, dass ebenso wie die Thiosemicarbazide auch die übrigen Thioharnstoffe in zwei isomeren Formen auftreten würden, dies ist indessen, wie oben gezeigt wurde, nicht der Fall, und diese Thatsache erregt dieselben Bedenken gegen diese Hypothese wie das von V. Meyer betonte Fehlen isomerer Aldehyd- und Ketonderivate der primären Basen. Eine weitere Aufklärung in dieser Richtung liess sich durch das Studium der aus asymmetrisch substituirten Phenylhydrazinen entstehenden Thiosemicarbazide erwarten. Nach der Hantzsch'schen Theorie müssten zwei Körper

von der Form $\begin{matrix} RNH\,.\,C\,.\,SH \\ \| \\ N\,.\,N\,(R')C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} RNH\,.\,C\,.\,SH \\ \| \\ C_6H_5\,.\,(R')\,.\,N\,.\,N \end{matrix}$ entstehen, nach der Meyer'schen dagegen nur ein Körper, da das Wasserstoffatom, auf welchem die Stereoisomerie der Thiosemicarbazide beruhend angenommen wird, in diesem Falle substituirt ist. Es sind nun bisher fünf Körper dieser Art, die im experimentellen Theil näher beschrieben sind, dargestellt worden, nämlich:

Triphenylthiosemicarbazid $C_6H_5NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,N(C_6H_5)_2$
Diphenylmethylthiosemicarbazid $CH_3NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,N(C_6H_5)_2$
Diphenylallylthiosemicarbazid $C_6H_5NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,N(C_3H_5)\,.\,C_6H_5$
Dimethylphenylthiosemicarbazid $CH_3NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,N\,(CH_3)\,.\,C_6H_5$
Diphenylmethylthiosemicarbazid $C_6H_5NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,N\,.\,(CH_3)\,.\,C_6H_5$

Sie wurden durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Senföle mit dem asymmetrischen Diphenylhydrazin, bezw. Allyl- oder Methylphenylhydrazin erhalten, erwiesen sich bei wiederholtem Umkrystallisiren als völlig einheitlich und liessen sich auch durch Schmelzen oder Behandeln mit Salzsäure nicht in Isomere überführen.

Diese Beobachtungen stehen also mit der Meyer'schen Theorie besser in Einklang wie mit der Hantzsch'schen. Immerhin bleibt aber auch in diesem Falle zu berücksichtigen, dass aus solchen negativen Resultaten bindende Schlüsse nicht gezogen werden können. Zur Vervollständigung dieser Untersuchungen wurde schliesslich noch ein Thiosemicarbazid aus dem symmetrischen Methylphenylhydrazin und Phenylsenföl dargestellt und nachgewiesen, was vorauszusehen war, dass auch dieser Körper von der Formel $C_6H_5NH\,.\,CS\,.\,N\,.\,(CH_3)\,.\,NHC_6H_5$ nur in einer Modification auftritt.

II. Experimenteller Theil.

Die niedriger schmelzenden α-Thiosemicarbazide werden stets beim Vermischen äquimolecularer Mengen des betreffenden Senföles und Hydrazins in alkoholischer Lösung erhalten, wobei bei Anwendung grösserer Mengen für gute Kühlung zu sorgen ist. Die höherschmelzenden Isomeren werden aus jenen Verbindungen durch Erhitzen oder durch kurzes Kochen der alkoholischen Lösung mit einem Tropfen Salzsäure erhalten.

Es wurden so dargestellt:

α-Diphenylthiosemicarbazid $C_6H_5\,.\,NH\,.\,C(SH):N\,.\,NHC_6H_5$ aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in heissem Alkohol, leicht in heissem Benzol und Aceton, Schmp. 139°. Geht beim Schmelzpunkt in die β-Verbindung über.

Ber. für $C_{13}H_{13}N_3S$		Gefunden
S	13.17	13.46 pCt.

β-Diphenylthiosemicarbazid. Schwerer löslich in allen Lösungsmitteln als die α-Verbindung. Schmp. 176°.

Ber. für $C_{13}H_{13}N_3S$		Gefunden
S	13.17	13.32 pCt.

E. Fischer[1]) giebt als Schmelzpunkt des Diphenylthiosemicarbazids 177° an.

α-Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid $C_7H_7NH.C(SH):NNHC_6H_5$ aus p-Tolylsenföl und Phenylhydrazin. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Benzol, leichter in den heissen Lösungsmitteln. Sintert gegen 150° zusammen, indem es in die β-Verbindung übergeht.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$		Gefunden
N	16.34	16.82 pCt.

β-Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid. Sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Aceton und Alkohol auch in der Hitze. Schmelzpunkt 176°.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$		Gefunden
S	12.45	12.10 pCt.

α-p-Tolylphenylthiosemicarbazid $C_6H_5NH.C(SH):NNHC_7H_7$ aus Phenylsenföl und p-Tolylhydrazin. Schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Schmelzpunkt 123°. Geht beim Schmelzpunkt in die β-Verbindung über.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$		Gefunden
S	12.45	12.95 pCt.

β-p-Tolylphenylthiosemicarbazid. Schwerer löslich als die isomere Verbindung. Schmelzpunkt 175°.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$		Gefunden
S	12.45	12.57 pCt.

α-Phenylmethylthiosemicarbazid, $CH_3NH.C(SH):N.NHC_6H_5$ aus Methylsenföl und Phenylhydrazin. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Chloroform, sehr leicht in den heissen Lösungsmitteln, etwas löslich in heissem Wasser. Schmelzpunkt 90—91°. Geht beim Schmelzpunkt nicht in die β-Verbindung über, wohl aber beim Erhitzen auf etwa 130°. Dieser Körper ist schon früher von Dixon[2]) erhalten worden, der den Schmelzpunkt bei 88—89° fand.

---

[1]) Ann. d. Chem. 190, 122.

[2]) Dixon, Chem. Soc. 1890, I, 261.

Ber. für $C_8H_{11}N_3S$	Gefunden
N 23.20	23.41 pCt

β-Phenylmethylthiosemicarbazid. Ziemlich leicht löslich in kaltem Aceton und Eisessig, weniger in Alkohol und Benzol, leicht in den heissen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 163—164°.

Ber. für $C_8H_{11}N_3S$	Gefunden
N 23.20	23.54 pCt.

Von den beiden letzteren Verbindungen wurde das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

I. α-Phenylmethylthiosemicarbazid. Angewandtes Lösungsmittel 22.95 g Eisessig. Erstarrungspunkt 3.568° (nach der willkürlichen Skala eines in hundertstel Grade getheilten Beckmann'schen Thermometers).

Mittel der gefundenen Moleculargew. 202
Berechnetes Moleculargew. 181

II. β-Phenylmethylthiosemicarbazid.

Mittel der gefundenen Moleculargew. 192
Berechnetes Moleculargew. 181

Einwirkung von Jodmethyl auf die beiden Diphenylthiosemicarbazide.

Wird das α-Diphenylthiosemicarbazid in heissem Aceton gelöst und mit Jodmethyl im Ueberschuss versetzt, so geht die Vereinigung nach mehrstündigem Stehen vor sich. Verdunstet man nunmehr das Aceton schnell, so hinterbleibt ein Syrup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Lässt man aber die Lösung in einem enghalsigen offenen Gefäss stehen, so dass sie sehr langsam abdampft, so scheiden sich nach einigen Tagen grosse, schwach gelbliche, zu Warzen vereinigte Krystalle ab. Dieselben sind in kaltem Alkohol wenig, in heissem und in Aceton leicht, in Benzol sehr schwer löslich. In Wasser lösen sie sich beim Kochen unter geringer Zersetzung auf. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmelzen die rein weissen Nadeln bei 164°. Die Jodbestimmung bewies, dass die erwartete Verbindung $C_6H_5NHC\begin{matrix}=NNHC_6H_5\\ \diagdown SCH_3\end{matrix}$. HJ vorlag.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_3SJ$	Gefunden
J 32.98	32.54 pCt.

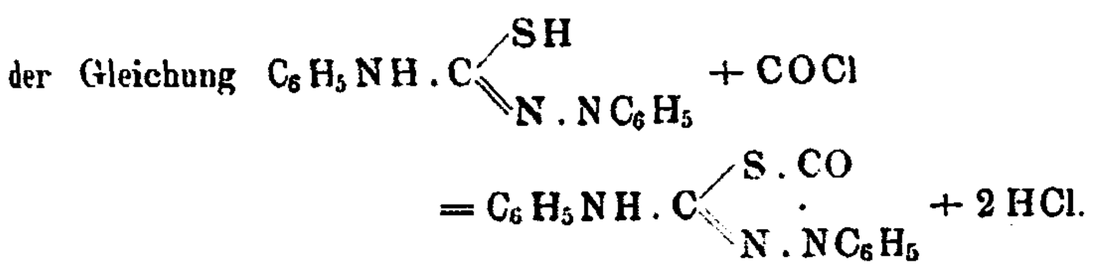
β-Diphenylthiosemicarbazid vereinigt sich unter gleichen Bedingungen mit Jodmethyl, doch ist das entstehende Salz noch schwerer und unvollkommener zur Krystallisation zu bringen. Es wird in weissen, bei 245° schmelzenden Krystallen erhalten, die in denselben Lösungsmitteln wie die α-Verbindung, jedoch erheblich schwerer löslich sind.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_3SJ$	Gefunden
J 32.98	32.62 pCt.

Es wurde vergeblich versucht, die α-Verbindung durch Schmelzen oder durch Kochen der alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure in die isomere Verbindung überzuführen. Aus beiden Körpern lässt sich leicht durch Erhitzen mit Alkali, ja schon durch Kochen mit Wasser Mercaptan abspalten. Die aus den Salzen abgeschiedenen Basen wurden als dickflüssige, nicht krystallisirende Oele erhalten, die nicht weiter untersucht wurden.

Einwirkung von Phosgen auf die Diphenylthiosemicarbazide.

Wird β-Diphenylthiosemicarbazid mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluollösung stehen gelassen, so erhält man glatt das a. a. O. von Freund beschriebene Phenylanilidothiobiazolon nach der Gleichung



Die einzige Abweichung, die dieser Körper von der dort gegebenen Beschreibung zeigt, ist seine Beständigkeit gegen alkalische Bleilösung. Er wird durch dieselbe nicht, wie Freund angiebt, entschwefelt, und dürfte die gegentheilige Beobachtung an einem Präparat gemacht sein, das nicht ganz frei von Diphenylthiosemicarbazid war.

Uebergiesst man α-Diphenylthiosemicarbazid mit Phosgenlösung, so tritt in gleicher Weise, wie bei der β-Verbindung, Reaction ein, die sich durch starke Erhitzung bemerkbar macht. Nach mehrstündigem Stehen lässt sich aus dem Reactionsproduct, nachdem das überschüssige Phosgen und das Toluol verdunstet ist, durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol in reichlichen Mengen ebenfalls das Phenylanilidothiobiazolon gewinnen. Wenn man aber das rohe Reactionsproduct mit Ammoniak oder Sodalösung auszieht, so

gehen geringe Mengen einer anderen Verbindung in Lösung, welche durch Säuren in weissen Flocken ausgefällt wird. Man erhält diesen Körper in reichlicher Ausbeute bis zur Hälfte des Gewichtes des angewandten Thiosemicarbazids, wenn man in überschüssige Phosgenlösung das α-Diphenylthiosemicarbazid unter guter Kühlung einträgt und alsdann wiederum einige Stunden stehen lässt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Phosgens und des Toluols zieht man den Rückstand unter starkem Durchschütteln mit wässerigem Ammoniak aus und filtrirt von dem ungelösten Phenylanilidothiobiazolon ab. Das Filtrat erstarrt beim Ansäuern mit Salzsäure zu einem weissen Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so weisse, bei 219—221° schmelzende Krystalle, die sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wenig, in Eisessig etwas mehr, in heissem Alkohol und Eisessig sehr leicht lösen. Die neue Verbindung ist, wie die folgenden Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen zeigen, mit dem Phenylanilidothiobiazolon isomer.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3OS$		Gefunden			
C	62.45	62.72	—	—	pCt.
H	4,09	4.43	—	—	»
N	15.61	—	15.89	—	»
S	11.90	—	—	12.05	»
O	5.95	—	—	—	»

Mittel der gefundenen Moleculargew. 280.5
Berechnetes Moleculargew. . . . . 269.

Aus den Erörterungen des theoretischen Theiles ergiebt sich, dass die Verbindung nach der Formel $HS.C.N.C_6H_5$ constituirt ist

$$\begin{matrix} \cdot\cdot & >CO \\ N.NC_6H_5 & \end{matrix}$$

und dass sie demnach als Diphenylimidobiazolonyl-μ-mercaptan bezeichnet werden kann. Auf den sauren Charakter der Verbindung ist schon hingewiesen. Ihre Lösung in Ammoniak giebt nach Verdunsten der überschüssigen Base mit den Lösungen vieler Schwermetallsalze unlösliche, selbst gegen verdünnte Mineralsäuren beständige Niederschläge. So entsteht mit Bleiacetat eine hellgelbe, krystallinische, mit Kupfersulfat eine schmutzig grüne, amorphe, mit Quecksilberchlorid zuerst eine goldgelbe, amorphe, bald aber hellgelb und krystallinisch werdende, mit Quecksilberoxydulnitrat eine schmutzig graue, amorphe Fällung. Das Silbersalz wird durch Silbernitrat als weisse, amorphe, schwammige Masse gefällt, die sich am Licht schnell violett färbt und

so hartnäckig Silbernitrat einschliesst, dass es zur völligen Reinigung wiederholt mit Wasser ausgekocht werden muss.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_3OSAg$		Gefunden
Ag	28.72	29.45 pCt.

Wird das Mercaptan in Chloroform- oder Alkohollösung mit Jodmethyl einen Tag lang stehen gelassen, so scheiden sich gelbliche Krystalle ab, die beim Waschen mit Aether rein weiss werden. Sie sind in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Alkohol leichter, in heissem Wasser sehr leicht, in Aether und Chloroform sehr wenig löslich und schmelzen bei 155—156°. Der Körper stellt, wie zu erwarten, das jodwasserstoffsaure Salz des Diphenylimidobiazolonyl-μ-methylsulfid, $CH_3S.C.N.CO.C_6H_5$, dar, ist aber
$$\begin{matrix} \cdot\cdot & >CO \\ N.N.C_6H_5 & \end{matrix}$$
nicht nach der Formel $C_{15}H_{13}N_3OS.HJ$, sondern nach der Formel $2(C_{15}H_{13}N_3OS).HJ$ zusammengesetzt, wie die folgenden Jodbestimmungen, von denen die erste mit aus Wasser umkrystallisirter Substanz die zweite mit dem Rohproduct ausgeführt wurde, beweisen.

Ber. für $2(C_{15}H_{13}N_3OS)HJ$		Gefunden	
J	18.30	18.20	18.50 pCt.

Die Base wird aus der wässerigen Lösung des Jodids durch starke Pottaschelösung in Form feiner, weisser Nädelchen abgeschieden, die durch Alkali besonders in der Hitze unter Abspaltung von Methylmerkaptan zersetzt werden. Sie ist in kaltem Wasser etwas, in heissem Wasser sehr löslich; ebenso verhält sie sich gegen Benzol, während sie sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig auch in der Kälte leicht auflöst. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt sie bei 185°.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3OS$		Gefunden		
C	63.60	63.63	—	— pCt.
H	4.59	4.80	—	— »
N	14.84	—	15.16	— »
S	11.31	—	—	11.01 »
O	5.66	—	—	— »

Wegen der auffallenden Zusammensetzung des Jodids und des alsbald zu beschreibenden Platinsalzes wurde die Formel der Base durch Moleculargewichtsbestimmungen in Benzol- und Eisessiglösung sichergestellt.

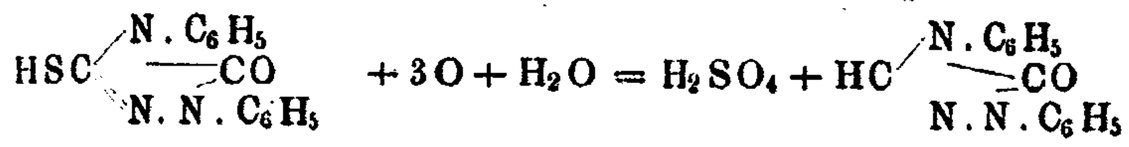
Mittel der gefundenen Mol.-Gew. 298.
Berechnetes Mol.-Gew. 283.

Die Base löst sich in Mineralsäuren auf, doch sind die Salze meist ziemlich schwer löslich. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, das in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich ist und aus der heissen, wässerigen Lösung langsam in orangerothen, bei 186° unter Zersetzung schmelzenden Prismen herauskommt. Auch dieses Salz besitzt nicht die normale Zusammensetzung, sondern ist nach der Formel $4(C_{15}H_{13}N_3OS) . H_2PtH_2PtCl_6$ zusammengesetzt.

Ber. für $4(C_{15}H_{13}N_3OS) . H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	12.62	12.80 pCt.

Wie im theoretischen Theil auseinander gesetzt ist, war es für die Erkenntniss der Constitution der vorliegenden Verbindungen von Wichtigkeit aus dem Diphenylimidobiazolonyl-μ-merkaptan den Schwefel zu eliminiren. Nun hatte ich schon früher gelegentlich der Untersuchung der μ-Mercaptane der Imidazolreihe beobachtet, dass die Verbindungen, welche den Atomcomplex $HS.C\begin{matrix}N.\\N:\end{matrix}$ enthalten, mit verdünnter Salpetersäure in der Regel so reagiren, dass sich neben Schwefelsäure der Atomcomplex $HC\begin{matrix}N.\\N:\end{matrix}$ bildet. Versuche, diese Reaction auf das in Rede stehende Mercaptan anzuwenden, zeigten indessen, dass schon beim Eintragen desselben in kalte, verdünnte Salpetersäure Nitrirung eintritt, die sich durch intensive Gelbfärbung der eingetragenen Substanz zu erkennen giebt. Erwärmt man nunmehr, so tritt eine heftige Reaction ein, indem sich Schwefelsäure bildet, daneben aber ein schmieriges Product, das zu weiterer Untersuchung nicht einlud. Die Oxydation musste daher mit einem anderen Mittel versucht werden, und es erwies sich Wasserstoffsuperoxyd als geeignet. Löst man das Mercaptan in überschüssiger Sodalösung auf und versetzt mit wenig mehr als der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxydlösung, so tritt allmählich eine geringe Erwärmung ein, während sich feine, hellgelbe Nadeln abscheiden. Die Reaction ist nach etwa einstündigem Stehen beendet, wenn das Filtrat mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr giebt. Man filtrirt dann ab und kann im Filtrat die Schwefelsäure nachweisen. Die auf dem Filter bleibenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt, und so in Form weisser Nädelchen erhalten, die bei 249° schmelzen und sich in Wasser nicht, in Aether, Benzol und Alkohol in der Kälte wenig, in

der Hitze etwas leichter, in Eisessig auch in der Kälte sehr leicht lösen. Die Analysen des Körpers, sowie die Moleculargewichtsbestimmung bewiesen, dass er sich nach der Gleichung



gebildet hatte.

	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$	Gefunden	
C	70.88	70.66	— pCt.
H	4.64	4.53	— »
N	17.72	—	18.10 »
O	6.75		

Mittel der gefundenen Mol.-Gew. 258
Berechnetes Mol.-Gew. 237

Diese Verbindung, die als Diphenylimidobiazolon zu bezeichnen ist, bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert; in wässerigen Mineralsäuren löst sie sich beim Erhitzen auf, kommt aber beim Erkalten unverändert heraus, besitzt also nur äusserst schwach basische Eigenschaften.

Thiosemicarbazide aus substituirten Phenylhydrazinen.

Aus oben angegebenen Gründen wurden einige Thiosemicarbazide aus substituirten Phenylhydrazinen und Senfölen dargestellt und festgestellt, dass sich bei ihnen keine Isomerien zeigten, dass sie sich weder beim Schmelzen noch bei der Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure veränderten. Diese Körper seien im Folgenden kurz beschrieben.

Triphenylthiosemicarbazid, $C_6H_5NH.CS.NH.N(C_6H_5)_2$, bildet sich bei mehrtägigem Stehen in der Kälte oder bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung von Phenylsenföl und *as*-Diphenylhydrazin. Es ist schwer löslich in Aether, Alkohol und kaltem Eisessig, leicht löslich in heissem Eisessig. Es schmilzt bei 181° und zersetzt sich beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt, so dass sich nur kleine Mengen durch vorsichtiges Schmelzen im Paraffinbade unzersetzt verflüssigen lassen.

	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3S$	Gefunden
S	10.03	10.21 pCt.

X. Diphenylmethylthiosemicarbazid, $CH_3NH.CS.NH.N(C_6H_5)_2$, bildet sich aus Methylsenföl und *as*-Diphenylhydrazin unter den gleichen Bedingungen wie der vorbeschriebene Körper. Es ist in

Aether, kaltem Alkohol und Eisessig schwer, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in heissem Eisessig leicht löslich und schmilzt bei 203—204°, in grösseren Mengen ebenfalls unter Zersetzung.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
S 12.45	12.33 pCt.

Diphenylallylthiosemicarbazid, $C_6H_5NH . CS . NH . N(C_6H_5)C_3H_5$, entsteht bei kurzem Stehen von Phenylsenföl und *as*-Allylphenylhydrazin in der Kälte. Dasselbe ist bereits von Michaelis und Claessen[1]) beschrieben worden, welche den Schmelzpunkt bei 103° fanden, während ich 108° beobachtete. Dieser Körper wurde erheblich über seinen Schmelzpunkt bis auf 160° erhitzt, doch fand auch hier keine Umwandlung in eine isomere Verbindung statt.

Ber. für $C_{16}H_{17}N_3S$	Gefunden
S 11.31	11.52 pCt.

Diphenylmethylthiosemicarbazid, $C_6H_5NH . CS . NH . N . (CH_3) . C_6H_5$, ist bereits von E. Fischer[2]) aus Phenylsenföl und *as*-Methylphenylhydrazin erhalten worden. Nach mehrstündigem Stehen der alkoholischen Lösung der Komponenten in der Kälte krystallisirt es aus und zeigt sofort scharf den von Fischer angegebenen Schmelzpunkt von 154°.

Dimethylphenylthiosemicarbazid, $CH_3NH . CS . NH . N . (CH_3) . C_6H_5$, bildet sich beim Vermengen der alkoholischen Lösungen von Methylsenföl und *as*-Methylphenylhydrazin nach mehrstündigem Stehen in der Kälte oder kurzem Kochen. Es krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die in kaltem Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Eisessig leichter, in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig sehr leicht löslich sind und bei 162.5° schmelzen.

Ber. für $C_9H_{13}N_3S$	Gefunden
S 16.41	16.32 pCt.

Dimethylphenylthiosemicarbazid, $C_6H_5NH . CS . N . (CH_3) . NHC_6H_5$, entsteht, wenn man Phenylsenföl und *s*-Methylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung zusammenbringt, wobei sich die Lösung sehr stark erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisirt beim Reiben der Gefässwände die neue Verbindung in weissen Nädelchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 175° schmelzen. Der Körper ist in kaltem Alkohol und Aether schwer, in Benzol etwas leichter, in heissem Alkohol und Benzol sehr leicht löslich.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2237.

[2]) Ann. d. Chem. 190, 166.

Dass ihm die angegebene und nicht die isomere Formel $C_6H_5NH.CS.N.(C_6H_5).NHCH_3$ zukommt folgt aus der Heftigkeit, mit welcher sich das *s*-Methylphenylhydrazin mit dem Senföl verbindet, da, wie bereits erwähnt worden ist und alsbald näher beschrieben werden wird, das Hydrazobenzol sich nur sehr träge mit Phenylsenföl vereinigt.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$		Gefunden
S	12.45	12.18 pCt.

Obwohl Hydrazobenzol keine basischen Eigenschaften zeigt, so vermag es doch mit Phenylsenföl unter Bildung eines Thioharnstoffs zu reagiren. Aber die Bildung dieser Verbindung von der Formel $C_6H_5NH.CS.N.(C_6H_5).NHC_6H_5$, die man als symmetrisches Triphenylthiosemicarbazid bezeichnen kann, vollzieht sich in der Kälte überhaupt nicht und beim Kochen der alkoholischen Lösung der Componenten erst nach mehreren Stunden vollständig.

Die neue Verbindung ist in Alkohol und Aether auch in der Hitze schwer, in siedendem Benzol, Toluol und Eisessig aber ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 173—174°. Sie verwandelt sich weder beim Schmelzen, noch beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure.

Ber. für $C_{19}H_{17}N_3S$		Gefunden
S	10.03	10.40 pCt.
N	13.17	13.57 »

Zum Beweise dafür, dass diese Verbindung nicht etwa ein Benzidinderivat der Formel $C_6H_5NH.CS.NHC_6H_4.C_6H_4NH_2$ darstelle, wurde sie mit der äquimolecularen Menge Phenylsenföl in alkoholischer Lösung gekocht. Es hätte sich dann der aus Benzidin und Phenylsenföl leicht entstehende Thioharnstoff [1]) $C_6H_4.NH.CS.NHC_6H_5$
$C_6H_4.NH.CS.NHC_6H_5$
bilden müssen, während thatsächlich keine Einwirkung stattfand.

Ich beabsichtige die Untersuchung der Thiosemicarbazide fortzusetzen und dieselbe auch auf ähnlich constituirte Hydrazinderivate auszudehnen.

---

[1]) Vergl. Schiff, diese Berichte XI, 833.

462. W. Marckwald und P. Wolff: Ueber das Diphenylanilguanidin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das Diphenylanilguanidin $C_6H_5NH \cdot C\begin{matrix}NNHC_6H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix}$ ist bisher von zwei Autoren auf verschiedenen Wegen dargestellt worden.

L. Marckwald [1]) erhielt dasselbe durch Einwirkung von Bleioxyd auf eine alkoholische Lösung von Diphenylthioharnstoff und Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$(C_6H_5NH)_2 : CS + NH_2 \cdot NHC_6H_5 + PbO = (C_6H_5NH)_2 : C : N \cdot NHC_6H_5 + PbS + H_2O.$$

Den Schmelzpunkt des Guanidins fand er bei 138—139°.

R. Wessel [2]) liess Phenylhydrazin in der Hitze auf Carbodiphenylimid einwirken und erhielt so nach der Gleichung:

$$(C_6H_5N)_2 : C + NH_2 \cdot NHC_6H_5 = (C_6H_5NH)_2 : C : N \cdot NHC_6H_5$$

einen Körper, dessen Beschreibung sich im Uebrigen mit der von L. Marckwald gegebenen völlig deckt, dessen Schmelzpunkt aber zu 204° angegeben ist.

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Isomerieerscheinungen, die sich bei den Thiosemicarbaziden zeigen, legten die Vermuthung nahe, dass es sich im vorliegenden Falle um eine analoge Erscheinung handle. Es wurde daher die Darstellung des Diphenylanilguanidins aus den beiden Diphenylthiosemicarbaziden in ganz ähnlicher Weise in Angriff genommen, wie es L. Marckwald aus dem Diphenylthioharnstoff erhalten hatte, indem äquimoleculare Mengen je eines der beiden Thiosemicarbazide mit Anilin in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Bleioxyd gekocht wurden. Nach längerem Kochen, sobald eine abfiltrirte Probe der Lösung beim Erhitzen mit Bleioxyd dieses nicht mehr schwärzte, wurde die durch Oxydation des gebildeten Guanidins rothgefärbte Lösung filtrirt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nahezu entfärbt und zur Krystallisation stehen gelassen. Das Guanidin schied sich, gleichgültig, welches der beiden Diphenylthiosemicarbazide als Ausgangsmaterial gedient hatte, als weisses, krystallinisches, bei 160° schmelzendes Pulver ab, das sich beim Stehen an der Luft röthlich färbte und sich in Benzol und

[1]) L. Marckwald, das Phenylhydrazin und seine Derivate, Inaug.-Diss., Berlin 1888.

[2]) Diese Berichte XXI, 2272.

Toluol ziemlich leicht, in Alkohol und Aether dagegen schwer löste. Die Analyse bewies, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NH.C\begin{cases}SH\\N.NHC_6H_5\end{cases} + NH_2C_6H_5 + PbO = C_6H_5NH.C\begin{cases}NHC_6H_5\\N.NHC_6H_5\end{cases} + PbS + H_2O$$

verlaufen war.

Ber. für $C_{19}H_{18}N_4$		Gefunden	
C	75.50	75.32	— pCt.
H	5.96	6.30	— »
N	18.54	—	18.34 »

Dass aus den beiden Diphenylthiosemicarbaziden ein und dasselbe Diphenylanilguanidin erhalten wird, kann nach den Auseinandersetzungen der vorstehenden Abhandlung nicht überraschen. Um so auffälliger musste es erscheinen, dass das so erhaltene Guanidin, während es im Uebrigen den von L. Marckwald und Wessel erhaltenen Körpern durchaus glich, einen von beiden völlig verschiedenen Schmelzpunkt zeigte. Es wurden daher die Versuche der genannten beiden Autoren wiederholt und dabei zeigte es sich, dass nach beiden Verfahren nicht nur unter sich identische Körper erhalten wurden, sondern dass auch die Schmelzpunkte der so dargestellten Guanidine bei 160° lagen. Dass L. Marckwald den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu niedrig fand, erklärt sich wohl daraus, dass er den Körper nicht völlig farblos, also auch nicht ganz rein erhalten hat. Auffallender muss es erscheinen, dass Wessel einen um 44° zu hohen Schmelzpunkt fand; doch ist zu berücksichtigen, dass die Untersuchungen dieses Autors nach seinem Tode veröffentlicht sind und also ein Versehen leicht untergelaufen sein kann.

Zur näheren Charakterisirung des Diphenylanilguanidins wurden einige Derivate dargestellt. Das Platindoppelsalz erhält man, wenn man die mit Alkohol übergossene Base mit concentrirter Salzsäure bis zur völligen Lösung versetzt, Platinchlorid zufügt und mit Wasser verdünnt. Das Salz scheidet sich alsdann als gelber, schnell grünlich werdender Niederschlag ab, der in absolutem Alkohol leicht löslich ist.

Ber. für $2(C_{19}H_{18}N_4)H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	19.15	19.18 pCt.

Zur Darstellung des Pikrats wurde eine Lösung des Guanidins in Toluol mit einer ebensolchen Lösung von Pikrinsäure in berechneter Menge versetzt. Das Salz schied sich in gelben Nädelchen aus, die in Alkohol, Aether und Aceton leicht, in Benzol und Toluol

schwer, in Wasser gar nicht löslich sind und bei 183° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{19}H_{18}N_4 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
C	56.49	56.79 pCt.
H	3.95	4.07 »
N	18.45	18.06 »

Die Rothfärbung, welche das Guanidin an der Luft erleidet, liess darauf schliessen, dass es durch Oxydation in eine Azoverbindung von der Formel $C_6H_5N:C<\begin{matrix}N:NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$ übergeführt wird. Die Bildung dieser Verbindung, deren Reindarstellung L. Marckwald nicht gelungen war, lässt sich leicht erklären, wenn man berücksichtigt, dass das Diphenylanilguanidin nach den bei anderen Guanidinen gemachten Erfahrungen im Sinne zweier tautomerer Formeln:

$$C_6H_5NH.C<\begin{matrix}N.NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5NH.C<\begin{matrix}NH.NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}$$

constituirt angenommen werden kann.

Die zweite dieser Formeln lässt die Bildung der oben formulirten Azoverbindung möglich erscheinen. Zu ihrer Gewinnung wurde das Guanidin in alkoholischer Lösung mit gefälltem Quecksilberoxyd so lange gekocht, bis eine abfiltrirte Probe, mit einer neuen Portion des Oxydes gekocht, keine durch Schwärzung desselben leicht erkenntliche Reduction mehr hervorrief. Nach dem Eindampfen der abfiltrirten, dunkelrothen Lösung schieden sich schmutzig braunrothe, zu Warzen vereinigte Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Es wurden so metallglänzende, hellrothe Nadeln erhalten, die sich in Wasser nicht, in den meisten übrigen Lösungsmitteln aber leicht lösen und bei 111° schmelzen. Die Verbindung löst sich in Säuren zu farblosen Lösungen, die sich beim Eindampfen zersetzen. Durch Reductionsmittel wird sie in das Diphenylanilguanidin zurückverwandelt, so z. B. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_4$		Gefunden
C	76.00	76.25 pCt.
H	5.33	5.11 »
N	18.67	— »

Es erübrigt nun noch, einen Versuch zu erwähnen, der angestellt wurde, um durch Erhitzen des Diphenylanilguanidins über seinen Schmelzpunkt eine Umlagerung in eine isomere Verbindung zu erzielen. Schmilzt man diese Verbindung über freier Flamme, so erhält man zuerst eine rothbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder das unveränderte Guanidin liefert. Erhitzt man aber etwas höher, so ver-

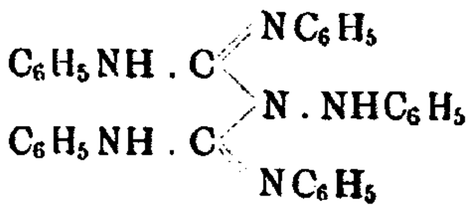
wandelt sich die Schmelze unter Aufschäumen in eine grüne Flüssigkeit, indem gleichzeitig Ammoniak, Benzol- und Phenylhydrazindämpfe entweichen. Wenn man nach dem Erkalten die Schmelze in siedendem Alkohol löst, so scheidet sich beim Abkühlen der Lösung ein weisses Krystallpulver aus, das bei 201° schmilzt und sich in allen Lösungsmitteln sehr schwer, relativ am leichtesten in Toluol löst. Wir glaubten anfänglich in dieser Verbindung das Guanidin von Wessel vor uns zu haben, die Analyse zeigte aber, dass sie mit einer anderen, von diesem Autor durch Erhitzen von Diphenylanilguanidin mit Carbodiphenylimid erhaltenen Verbindung identisch war. Diese Verbindung, die nach der Formel $C_{32}H_{28}N_6$ zusammengesetzt ist, war aus dem Diphenylanilguanidin durch Abspaltung von Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$2\,C_{19}H_{18}N_4 - C_6H_8N_2 = C_{32}H_{28}N_6$$

entstanden.

	Ber. für $C_{32}H_{28}N_6$	Gefunden
C	77.42	77.63 pCt.
H	5.65	5.77 »
N	16.93	17.48 »

Die Constitution dieser Verbindung dürfte der Formel



entsprechen. Damit steht in Einklang, dass sie nicht mehr zu einer Azoverbindung oxydirt werden kann.

Die Verbindung löst sich in Säuren und bildet ein krystallinisches Pikrat. Dasselbe scheidet sich beim Vermengen der Lösungen der Base und Pikrinsäure in Toluol als gelbes, bei 240° unter Zersetzung schmelzendes Pulver ab.

Ber. für $C_{32}H_{28}N_6 . C_6H_2(NO_3)_3OH$	Gefunden
N 17.38	17.68 pCt.

463. M. Jaffé: Ueber Di- und Tribenzamid.

(Eingegangen am 11. Oktober.)

Die Bildung secundärer und tertiärer Säureamide bei der Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf Säurechloride ist bisher nicht beobachtet worden.

Gleichwohl fand ich überraschender Weise, dass bei der Darstellung von Benzamid aus Benzoylchlorid und Ammoniumcarbonat nach der Gerhardt'schen Methode regelmässig neben Benzamid sich kleinere Mengen von Di- und namentlich Tribenzamid bilden.

Lässt man ein inniges Gemenge von 10 g Benzoylchlorid und 15 g trocknes Ammoniumcarbonat bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid (ca. 24 Stunden) stehen und löst dann das entstandene Benzamid in kochendem Wasser, so hinterbleibt ein darin ganz unlöslicher Rückstand. Derselbe ist in grösseren Mengen Alkohol erst bei längerem Erhitzen löslich und aus der Lösung krystallisiren sofort beim Erkalten feine, weisse, seidenglänzende Nadeln aus. — Die Analyse und die Eigenschaften der so isolirten Verbindung lassen über deren Identität mit Tribenzamid keinen Zweifel.

	Gefunden			Ber. für $(C_6H_5CO)_3N$
C	76.70	—	—	76.59 pCt.
H	4.50	—	—	4.56 »
N	4.3	4.28	4.3	4.25 »

Der Körper schmilzt constant bei 201—202° (corr.) und wird durch kochende Kalilauge in Ammoniak und benzoësaures Kali zerlegt. Derselbe stimmt demnach in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Curtius[1]) aus Benzamidnatrium und Benzoylchlorid zuerst dargestellten Tribenzamid überein.

Beim Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge hinterblieb ein öliger, bald krystallinisch erstarrender Rückstand. Derselbe löste sich schwer in viel heissem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in fächerartig verästelten feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 147° (corr.) bestimmt wurde. Der Körper stellt, wie seine Eigenschaften und seine Zerlegung beim Erhitzen mit verdünntem Alkali zeigen, das schon lange bekannte Dibenzamid dar.

Es ist zu bemerken, dass die Ausbeute an Di- und Tribenzamid 5 pCt. der angewandten Menge des Benzoylchlorids nie übersteigt. Auch hat eine Abänderung der oben angegebenen Mengenverhältnisse (10 g Benzoylchlorid, 15 g Ammoniumcarbonat) bis zur Verdreifachung der Menge des angewandten Benzoylchlorids keine erhebliche Erhöhung der Ausbeute an Di- und Tribenzamid zur Folge.

---

[1]) Curtius, diese Berichte XXIII, 3041.

Diese Bildung von Di- und Tribenzamid könnte man nach Analogie der Hofmann'schen Darstellung secundärer und tertiärer Amine zunächst dadurch zu erklären geneigt sein, dass Benzoylchlorid auf nascirendes Benzamid unter Salzsäureabspaltung weiter substituirend einwirkt. In Anbetracht der schlechten Ausbeute an secundärem und tertiärem Amid dürfte aber die Annahme der in den folgenden Gleichungen ausgedrückten, secundär verlaufenden Reactionen zutreffender sein:

I. $C_6H_5CONH_2 + C_6H_5COCl = C_6H_5CN + C_6H_5COOH + HCl.$
II. $C_6H_5CN + C_6H_5COOH = (C_6H_5CO)_2NH.$
III. $(C_6H_5CO)_2NH + C_6H_5COOH = (C_6H_5CO)_2O + C_6H_5CONH_2.$
IV. $(C_6H_5CO)_2O + C_6H_5CN = (C_6H_5CO)_3N.$

Schliesslich bemerke ich, dass sowohl käufliches Benzoylchlorid als ein aus reiner Benzoësäure und Phosphortri- und -pentachlorid von mir selbst dargestelltes Präparat mit Ammoniumcarbonat in gleichem Sinne reagirten.

Berlin. Chemisches Laboratorium von Dr. B. Kühn.

---

464. Loth. Meyer jun.: Ueber die Zerlegung der Phenyldibrompropionsäure in ihre optisch-activen Modificationen.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

In seiner interessanten Abhandlung: »Zur Kenntniss der Phenylbrenztraubensäure etc.« [1]) theilt E. Erlenmeyer jun. gelegentlich der von ihm ausgeführten Spaltung der Phenylbrommilchsäure in ihre optisch-activen Bestandttheile beiläufig (l. c. S. 160) mit, dass ihm die gleiche Spaltung auch des Zimmtsäuredibromids gelungen sei. Näheres über die Art wie er die letztere Spaltung bewirkt, hat Erlenmeyer bisher nicht angegeben, bezüglich des Drehungsvermögens der activen Zimmtsäuredibromide giebt er aber noch an, dass es etwa so stark wie das der Weinsäure sei.

In einer auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann im vergangenen Sommersemester begonnenen Untersuchung über die Salze des Zimmtsäuredibromids mit Alkaloïden, bin ich zu demselben Resultat wie Erlenmeyer gelangt, und zwar unter Anwendung des Strychninsalzes [2]).

[1]) Ann. d. Chem., 271, 137.

[2]) Mit Versuchen zur Zerlegung des Fumarsäuredibromids in seine optische Active bin ich beschäftigt. Liebermann.

Die Darstellung des Salzes geschieht aus den Komponenten in alkoholischer Lösung; nach einiger Zeit und bei freiwilligem Verdunsten eines Theils des Alkohols über Schwefelsäure scheidet sich dann zuerst das in Alkohol schwerlösliche Salz des linksdrehenden Zimmtsäurebromids aus, während das Salz der rechtsdrehenden Säure in Alkohol leicht löslich ist und in der Mutterlauge bleibt.

Um bei der grossen Schwerlöslichkeit des Strychnins in Alkohol (100 Theile Alkohol lösen nur 0,94 Theile Base) zu grosse Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, verfährt man besser so, dass man sehr fein vertheiltes, am besten frisch gefälltes, Strychnin [1]) (1 Mol.) mit seinem zwanzigfachen Gewicht 92 procentigen Alkohols anreibt, und dann 1 Molekül in Alkohol gelöstes Zimmtsäuredibromid hinzufügt. Hierbei geht Alles in Lösung, aus der nach kurzer Zeit die Salzausscheidung beginnt. In diesem Falle sind die ausgeschiedenen Krystalle zwar wasserklar und gut ausgebildet, aber sehr klein; bei Anwendung von mehr Alkohol erhält man aber schön glänzende, messbare Krystalle.

Das in der Mutterlauge befindliche Salz der rechtsdrehenden Säure krystallisirt weniger gut, ja bleibt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung zuweilen syrupförmig.

Strychninsalz der Links-Phenyldibrompropionsäure,
$C_{21}H_{22}N_2O_2, C_9H_8Br_2O_2$.

Das aus Alkohol angeschossene Salz ist wie aus den unten angegebenen Analysenzahlen folgt, wasserfrei. Bei erhöhter Temperatur lässt es sich nicht trocknen, da die Krystalle alsbald trübe, ja bei 80° allmählich ganz porös werden, indem ein Dampf entweicht, dessen Geruch ihn als Bromstyrol kennzeichnet. Die Verbindung wurde daher nur ½ Stunde im Exsiccator getrocknet.

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_9H_8Br_2O_2$
Br	24.07	24.89	24.92 pCt.
N	4.62	—	4.36 «

Das Salz ist in Wasser fast unlöslich. Man zerlegt es zweckmässig durch Anreiben mit stark verdünnter Salzsäure bis die unlöslich zurückbleibende Säure jede Spur Strychninreaction (mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure) [2]) verloren hat. Die Reinheit der Säure lässt

[1]) Auffallend ist, dass die Lösung von Strychnin in Salzsäure beim Zusatz von überschüssigem Ammoniak oft zuerst längere Zeit klar bleibt und erst beim Anregen der Krystallisation durch Reiben mit dem Glasstab die Base ausfällt. Die Verzögerung der Abscheidung dauert um so länger, je mehr überschüssige Salzsäure vorher vorhanden war.

[2]) Diese Reaction ist hier noch empfindlicher als die elementare Stickstoffprobe.

sich auch an ihrer vollkomenen Aetherlöslichkeit erkennen. Man krystallisirt sie dann vorsichtig aus Alkohol um.

Links-Phenyldibrompropionsäure.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_8Br_2O_2$
Br	51.44	51.84	51.95 pCt.

Die Säure zeigt ganz die Eigenschaften der gleichnamigen inactiven Säure, mit Ausnahme des bei ihr auftretenden Drehungsvermögens.

1.096 g Substanz in abs. Aether zu 12 ccm gelöst drehten im 2 dm-Rohr = — 2.4, woraus sich α_D = — 13.1 ergiebt.

Rechts-Phenyldibrompropionsäure.

Aus dem Mutterlaugensalz wie oben dargestellt, zeigte es einen um etwa 20° niedrigeren Zersetzungs- (Schmelz-) Punkt als die inactive Säure. Dies scheint indessen an einer geringen Verunreinigung zu liegen, die übrigens die Analysenzahlen nicht wesentlich beeinflusste.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_8O_2Br_2$
Br	51.70	51.94	51.95 pCt.

1.1997 g Substanz in abs. Aether zu 12 ccm gelöst, drehten in 2 dm-Rohr + 2.8, woraus sich α_D = + 14.0 ergiebt.

Das Drehungsvermögen beider Säuren ist also gleich und entgegengesetzt. Es stimmt auch mit der ungefähren Angabe von Erlenmeyer (»etwa so stark wie Weinsäure«) gut überein. Doch möchte ich diese Rotationsangaben noch nicht ganz bestimmt als richtig bezeichnen, zumal einigemal auch niedere Zahlen erhalten wurden, welche ich aber einer in diesen Fällen nicht vollständig stattgehabten Trennung der beiden optisch entgegengesetzten Modifikationen zuschreiben zu dürfen glaube.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

465. G. Merling: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen.

(Eingegangen am 12. October.)

Vor etwa Jahresfrist habe ich Versuche über das Verhalten von Piperidinbasen gegen Wasserstoffsuperoxyd begonnen, die aber, da ich inzwischen andere, zeitraubende Experimentaluntersuchungen in Angriff genommen, nur langsam gefördert wurden.

R. Wolffenstein's Abhandlung über die »Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd« im letzten Heft dieser Berichte

(S. 2777) veranlasst mich, ohne dass ich damit das Recht der Weiteruntersuchung für mich allein in Anspruch nehmen will, die Resultate meiner Versuche, soweit dieselben gediehen, schon jetzt zu veröffentlichen.

Radziszewsky[1]) hat bekanntlich gezeigt, dass Nitrile durch Wasserstoffsuperoxyd in Säureamide übergeführt werden. In der Hoffnung, so auch an doppelt gebundene Kohlenstoffatome Wasser anlagern zu können, liess ich Wasserstoffsuperoxyd auf Tropidin einwirken; ich erwartete, dass dasselbe hierbei in Tropin oder ein Isomeres des Tropins übergehen würde. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt.

Ich fand, dass Tropidin, $C_8H_{13}N$, durch Wasserstoffsuperoxyd in eine feste, dem Tropidin ähnliche Base $C_8H_{13}ON$ verwandelt wird, die zum Tropidin offenbar in derselben Beziehung steht, wie das von Pinner und Wolffenstein[2]) aus Nicotin und Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Oxynicotin zum Nicotin. — Im Anschluss hieran habe ich einige andere Piperidinbasen in gleicher Richtung untersucht und gefunden, dass, wie Tropidin, so auch Tropin, Hydrotropidin[3]), Methyl-α- und β-Pipecolin,

$$\left.\begin{matrix}(C_5H_9,\ CH_3)\\ CH_3\end{matrix}\right\}N$$ [4]), und Methylpiperidin, $$\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})\\ CH_3\end{matrix}\right\}N,$$

durch Wasserstoffsuperoxyd in Oxybasen übergeführt werden. Die Umwandlung erfolgt leicht, wenn man je einen Theil der genannten Basen mit je 15 Theilen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds unter öfterem Umschütteln einige Tage bei Zimmertemperatur in Berührung lässt. Die mit Wasser nicht mischbaren Basen gehen hierbei allmählich in Lösung. Nach dem Abdampfen der Lösungen im Wasserbad bleiben die Oxybasen als farblose, meist sehr zerfliessliche und nicht unzersetzt destillirbare Krystallmassen von schwach alkalischer Reaction zurück. Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf höhere Temperatur (140—170°) verändert dieselben nicht[5]). Das aus Hydrotropidin entstehende Oxyhydrotropidin, $C_8H_{15}ON$, ist verschieden sowohl vom Tropin, als auch von Liebermann's ψ-Tropin, woraus

[1]) Diese Berichte XVIII, 355.

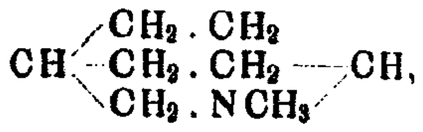
[2]) Diese Berichte XXIV, 63 und XXV, 1428.

[3]) Hydrotropidin lässt sich, besser als durch Ladenburg's Verfahren (diese Berichte XVI, 1408), durch Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf das leicht zu beschaffende bromwasserstoffsaure α-Tropidinhydrobromid Einhorn's (diese Berichte XXIII, 2891) darstellen.

[4]) Die Darstellung des bis dahin unbekannten Methyl-β-Pipecolins (Sdp. 124 bis 126°. Spec. Gew. 0.818 (15°)) wird an anderer Stelle beschrieben werden.

[5]) Das Verhalten des Oxytropins gegen Salzsäure ist nicht geprüft worden.

folgt, dass das Sauerstoffatom in keine der vier in β- und γ-Stellung befindlichen Methylengruppen des Hydrotropidins,



tritt. Wenn, was hiernach wohl anzunehmen, das Sauerstoffatom auch in den anderen oben genannten Piperidinbasen die β-Stellungen und die γ-Stellung meidet, so bleibt nur die Möglichkeit, dass das Hydroxyl der Oxypiperidinbasen sich in α-Stellung zum Stickstoff befindet oder ein Atom Wasserstoff des mit dem Stickstoff verbundenen Methyls ersetzt. Die Thatsache, dass meine Oxybasen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure kein Wasser abspalten, ist mit der ersteren Auffassung schwer vereinbar. Ich glaube deshalb annehmen zu dürfen, dass hier Oxymethylpiperidinbasen mit dem Complex $HO.CH_2.N<$ vorliegen. Zu Gunsten dieser Vorstellung spricht auch der Umstand, dass secundäre Piperidinbasen durch Wasserstoffsuperoxyd nicht hydroxylirt werden. α- und β-Pipecolin, $\left.\begin{matrix}(C_5H_9, CH_3)\\ H\end{matrix}\right\}N$, erleiden, wie ich gefunden habe, durch Wasserstoffsuperoxyd, ähnlich dem Piperidin (Wolffenstein, diese Berichte XXV, 2777) tiefgehende Veränderungen.

Die Lösungen des Oxytropidins und des Oxymethylpiperidins in concentrirter Jodwasserstoffsäure färben sich schon bei mässigem Erwärmen unter Ausscheidung schwarzer öliger Perjodide intensiv braunroth. Nach dem Entfernen des Jods durch schweflige Säure scheidet Natronlauge ölige Basen ab, die, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und getrocknet, an ihren Siedepunkten und sonstigen Eigenschaften als Tropidin und Methylpiperidin erkannt wurden. Diese ausserordentlich leichte Reducirbarkeit, die vermuthlich sämmtlichen durch Wasserstoffsuperoxyd erzeugten Oxybasen gemein ist, darf wohl als ein weiteres Argument für die denselben hier zugesprochene Constitution betrachtet werden.

Die Eigenschaft, durch Wasserstoffsuperoxyd hydroxylirt zu werden, kommt den tertiären Piperidinen nicht allein zu. Ich habe gefunden, dass das von mir[1]) als α-Methyltropidin, $C_9H_{15}N$, beschriebene und als Dihydrobenzyldimethylamin erkannte Spaltungsproduct des Tropidins durch Wasserstoffsuperoxyd unter den angegebenen Versuchsbedingungen ebenfalls in eine Oxybase, $C_9H_{15}ON$, verwandelt wird. Das Oxydihydrobenzyldimethylamin unterscheidet sich von den Oxymethylpiperidinbasen durch seine Unbeständigkeit.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3108.

Schon beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung zersetzt es sich unter Ausscheidung eines in Säuren nicht löslichen Oeles von stechendem Geruch (Dihydrobenzaldehyd?) und Entwicklung einer flüchtigen, ammoniakalisch riechenden Base (Dimethylamin?).

Die Zusammensetzung der, wie vorstehend beschrieben, aus tertiären Piperidinbasen und α-Methyltropidin dargestellten Oxybasen wurde durch die Analyse ihrer gut charakterisirten Platindoppelsalze festgestellt.

Oxytropidinplatinchlorid, $(C_7H_{10}N.CH_2.OH,HCl)_2PtCl_4$. Schwer löslicher Niederschlag. Aus heissem Wasser grosse, glänzende, orangegelbe Blätter, die gegen 220° unter Zersetzung schmelzen. Verliert neben Schwefelsäure nicht an Gewicht.

Ber für $(C_8H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	27.94	28.08 pCt.
H	4.07	4.45 »
Pt	28.32	28.45 »

Oxytropinplatinchlorid, $(C_7H_{12}ON.CH_2.OH,HCl)_2PtCl_4$, $2H_2O$. Leicht lösliche, harte, orangegelbe Tafeln, die an der Luft verwittern. Gewichtsverlust beim Stehen neben Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	4.74	4.81 pCt.

Ber. für $(C_8H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	26.91	26.13 pCt.

Oxyhydrotropidinplatinchlorid, $(C_7H_{12}N.CH_2.OH,HCl)_2PtCl_4$. Leicht lösliche, orangegelbe, glänzende Prismen, die bei 228° unter Zersetzung schmelzen. Verliert neben Schwefelsäure nicht an Gewicht.

Ber. für $(C_8H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	27.78	28.01 pCt.
H	4.63	4.76 »
Pt	28.16	28.26 »

Oxymethyl-α-pipecolinplatinchlorid, $(C_6H_{12}N.CH_2.OH,HCl)_2PtCl_4\,2H_2O$. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. Aus heissem Wasser gut ausgebildete orangegelbe Krystalle. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Gewichtsverlust beim Stehen neben Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	5.12	5.11 pCt.

Ber. für $(C_7H_{15}ON,HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	25.18	25.18 pCt.
H	4.79	4.93 »
Pt	29.17	29.19 »

Oxymethyl-β-pipecolinplatinchlorid, $(C_6H_{12}N.CH_2.OH, HCl)_2PtCl_4$. Leicht lösliche, orangerothe Prismen[1]). Die neben Schwefelsäure getrocknete Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 196—197° und gab folgende Zahlen.

Ber. für $(C_7H_{15}ON,HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	25.18	25.21 pCt.
H	4.79	4.93 »
Pt	29.17	28.97 »

Oxymethylpiperidinplatinchlorid, $(C_5H_{10}N.CH_2.OH, HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. Aus heissem Wasser prachtvolle, orangerothe Prismen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 194° unter Zersetzung.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	5.33	5.25 pCt.

Ber. für $(C_6H_{13}ON,HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	22.54	22.79 pCt.
H	4.38	4.51 »
Pt	30.45	30.28 »

Oxydihydrobenzyldimethylaminplatinchlorid, $(C_9H_{15}ON,HCl)_2PtCl_4$. Blassgelber, blättrig krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser sich schwärzt und verharzt. Die ausgewaschene, lufttrockne Verbindung verliert neben Schwefelsäure nicht an Gewicht.

Ber. für $(C_9H_{15}ON,HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	30.21	30.05 pCt.
H	4.47	4.73 »
Pt	27.21	26.92 »

Hannover, im October 1892.

---

[1]) Ich habe leider versäumt, festzustellen, ob das Salz Krystallwasser enthält.

466. A. Bernthsen: Ueber *m*-Amidodialkyl-*o*-toluidine $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{N}R_2)(\overset{5}{N}H_2)$ und deren Ueberführbarkeit in Methylenblaufarbstoffe.

(Eingegangen am 14. October.)

Schwefelhaltige Farbstoffe der Thioningruppe (Methylenblau etc.) sind aus Paradiaminen bekanntlich nach mehreren verschiedenen Verfahren darstellbar. Das älteste derselben besteht in der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf Paradiamine (Lauth'sche Reaction) und ist sowohl auf *p*-Phenylendiamin[1]) und die Paraamidoderivate von Dimethylanilin und anderen tertiären Aminen[2]), als auch auf diejenigen secundärer aromatischer Amine, wie Monoäthyl-*p*-phenylendiamin[3]) und Monoäthyl-*p*-toluylendiamin[4]),

$$C_6H_3(CH_3)(NHC_2H_5)(NH_2)\ 1:2:5$$

angewendet worden.

Die neueren Verfahren bestehen im Wesentlichen darin, dass man gleiche Moleküle eines Paradiamins, eines Monamins und eines Hyposulfits mit Oxydationsmitteln in geeigneter Weise behandelt[5]) (»Thiosulfonsäureverfahren«). Die wissenschaftliche Bearbeitung der hierbei stattfindenden Vorgänge, über welche ich vor einigen Jahren berichtet habe[6]), ergab, dass zunächst die Paradiamine mit einem Molekül unterschwefliger Säure unter dem oxydirenden Einfluss eines Atoms Sauerstoff zu Thiosulfonsäuren, z. B. Amidodimethylanilinthiosulfonsäure,

$$C_6H_3\begin{cases} N(CH_3)_2 & (1)\\ NH_2 & (4)\\ S.SO_3H & (3)\end{cases}$$

zusammentreten, dass diese Verbindungen, gleich schwefelfreien Paradiaminen, bei gemeinsamer Oxydation mit Monaminen grüne Indamine, z. B. Tetramethylindaminthiosulfonat,

$$N\begin{cases} C_6H_3<\begin{matrix}NR_2\\S.SO_3\end{matrix}\\ C_6H_4.NR_2\end{cases} > \quad \text{bezw.} \quad N\begin{cases} C_6H_3<\begin{matrix}NR_2\\S.SO_3\end{matrix}\\ C_6H_4:NR_2\end{cases} >$$

[1]) Lauth, diese Berichte (1876) IX, 1035.

[2]) H. Caro, D. R.-P. No. 1886.

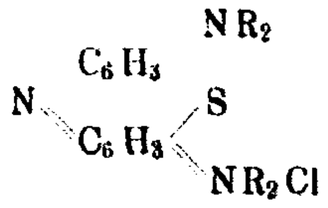
[3]) D. R.-P. No. 12932 (K. Oehler); Bernthsen und Goske, diese Berichte XX, 924.

[4]) E. Kock, Ann. Chem. Pharm. 243, 307.

[5]) C. Roth, D. R.-P. No. 38573, Engl. Patent No. 43 (1886); D. R.-P. No. 45839; D. R.-P. No. 46805 und Zusätze.

[6]) A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 251, 1.

liefern, und letztere dann weiter durch Oxydation unter geeigneten Bedingungen in die blauen Farbstoffe, z. B. Methylenblau,



übergehen.

Aus der Erkenntniss der chemischen Vorgänge haben sich auch die Vorbedingungen ergeben, unter welchen allein eine Thioninfarbstoffbildung eintreten kann. Unter den Paradiaminen sind offenbar nur diejenigen verwendbar, welche noch eine freie, nicht alkylirte Amidogruppe besitzen, also diejenigen von der Formel

$$X<^{NH_2}_{NH_2},\quad X<^{NHR}_{NH_2}\quad \text{und}\quad X<^{NR_2}_{NH_2}.$$

Das Tetramethyl-*p*-phenylendiamin vermag daher, wie früher gezeigt, keine Thioninfarbstoffe mehr zu geben. Die zweite Amidogruppe der Paradiamine kann hingegen der Theorie nach beliebig frei oder mono- oder dialkylirt sein. Ein Gleiches gilt von der Amidogruppe des zu verwendenden Monamins, für welches theoretisch nur die Beschränkung besteht, dass die Parastellung zu dieser Amidogruppe nicht besetzt sein darf.

Es war somit ohne Weiteres vorauszusehen, dass die gleichen Reactionen sich auch in der homologen Tolylreihe verwirklichen lassen würden. Thatsächlich waren bereits im D. R.-P. No. 38573 bezw. dem entsprechenden englischen Patente No. 43 (1886) unter den reactionsfähigen Diaminen Paratolylendiamin und seine alkylirten Derivate namhaft gemacht und unter den Monaminen das *o*-Toluidin und dessen Methyl- oder Aethylderivate als verwendbar bezeichnet worden.

Eine Ausdehnung der wissenschaftlichen Untersuchung auf dieses Gebiet erschien daher damals nicht erforderlich.

Neuerdings hat nun Hr. A. Weinberg[1]) das Verhalten des »*p*-Amidodialkyl-*o*-toluidins« untersucht und giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, aus *p*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin mit Thioschwefelsäure und Chromat eine Thiosulfonsäure zu erhalten. Hiernach würden also daraus auch keine Thioninfarbstoffe darstellbar sein.

Dieses negative Ergebniss steht mit meinen eigenen Erfahrungen auf diesem Gebiete nicht im Einklang, indem ich bereits vor einiger Zeit gefunden habe, dass das *m*-Amido-dimethyl-*o*-toluidin ($CH_3 : N(CH_3)_2 : NH_2 = 1 : 2 : 5$) sich bei der gemeinsamen Oxydation mit Hyposulfit anstandslos in die zugehörige Thiosulfonsäure

[1]) Diese Berichte XXV, 1610.

und weiter durch Zusammenoxydiren mit Dimethylanilin etc. in einen dem Methylenblau sehr ähnlichen Farbstoff überführen lässt, und seither noch besonders constatirt habe, dass auch das *m*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin sich gleichartig verhält.

Angesichts dieses Widerspruchs halte ich es für angezeigt, hier etwas ausführlicher die Ergebnisse meiner diesbezüglichen unter Mitwirkung von Hrn. Dr. B. Beyer, Chemiker an der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen a. Rh. ausgeführten Untersuchungen zu beschreiben.

Das erforderliche, bis jetzt noch nicht beschriebene Amido-dimethyl-*o*-toluidin, sowie die entsprechende Aethylverbindung wurden nicht auf dem von Weinberg gewählten Wege (Weiteralkylirung des Monoalkyldiamins), sondern in der Art dargestellt, dass das Nitro-*o*-toluidin vom Schmelzpunkt 129°.5 ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:2:5$) alkylirt, die Dialkylverbindung von mitgebildeter Monoalkylverbindung getrennt, und erstere dann reducirt wurde. Das leicht rein zu erhaltende Amidodimethyl-*o*-toluidin liefert mit Thiosulfat und Chromat in vortrefflicher Ausbeute eine gut charakterisirte Thiosulfonsäure,

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(N[\overset{2}{C}H_3]_2)(\overset{5}{N}H_2)(S\,.\overset{4\text{ od. }6}{S}O_3H),$$

diese mit Dimethylanilin das grüne unlösliche Indaminthiosulfonat

$$\begin{matrix} & & C_6H_2(CH_3).N(CH_3)_2 \\ & N\diagup & \diagdown S\,.\,SO_3\diagdown \\ & N\diagdown & \diagup C_6H_4 : N(CH_3)_2\diagup \end{matrix}>,$$

und dies bei weiterer Verarbeitung das »Homomethylenblau«,

$$\begin{matrix} & & C_6H_2(CH_3).N(CH_3)_2 \\ & N\diagup & \diagdown S \\ & N\diagdown & \diagup C_6H_3\diagup N(CH_3)_2Cl \end{matrix}>.$$

Aehnlich verhält sich das Amidodiäthyl-*o*-toluidin.

Ausser den besprochenen ist auch das isomere Dimethyl-*p*-toluylendiamin, *o*-Amido-dimethyl-*m*-toluidin,

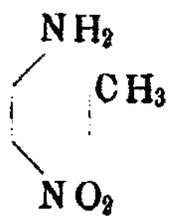
$$(CH_3 : N(CH_3)_2 : NH_2 = 1:3:6),$$

welches Wurster und Riedel 1879[1]) aus *m*-Toluidin dargestellt haben, einer erneuten Prüfung unterworfen worden. Hierbei hat sich die Angabe des englischen Patentes No. 43 (1886) über die Ueberführbarkeit dieser Base in blaue schwefelhaltige Farbstoffe (Thiosulfonsäuremethode) als völlig zutreffend erwiesen. Es verdient Erwähnung, dass die zwei isomeren Dimethyltoluylendiamine sich u. a. dadurch unterscheiden, dass nur das letztere nach der Lauth'schen Reaction Blau liefert.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1801.

m-Nitro-o-toluidin,



ist zuerst von Beilstein und Kuhlberg[1]) durch Nitriren von Aceto-toluid dargestellt worden; Lellmann und Würthner[2]) geben für dasselbe den Schmelzpunkt 129.5° an. Dass in dieser Verbindung thatsächlich die Nitro- und die Amidogruppe sich zu einander in *p*-Stellung befinden, ergiebt sich daraus, dass das durch Reduction erhaltene Toluylendiamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid einen violetten Thioninfarbstoff liefert, und dass es beim Erhitzen mit Eisenchloridlösung den charakteristischen Chinongeruch entwickelt (vgl. R. Nietzki, diese Berichte XII, 2237). Die Reinheit der verwendeten Substanz wurde sowohl durch Schmelzpunkt als auch Analyse controlirt.

	Ber. für $C_7H_8N_2O_2$	Gefunden
C	55.26	55.36 pCt.
H	5.26	5.20 »
N	18.42	18.34 »

Die Methylirung des *m*-Nitro-*o*-toluidins wurde im Wesentlichen entsprechend der von Noelting[3]) für die Alkylirung des *m*-Nitranilins gegebenen Beschreibung ausgeführt. Es wurden demgemäss z. B. 60 g Nitrotoluidin mit 150 g Jodmethyl, 35 g Aetznatron und 180 ccm Methylalkohol in einem Autoklaven 8—10 Stunden lang auf die Temperatur eines gesättigten Kochsalzbades erhitzt. Es entsteht trotz des angewandten Ueberschusses von Jodmethyl ausser der gewünschten Dimethylverbindung in reichlicher Menge Monomethylnitrotoluidin. Die Reindarstellung der ersteren wurde auf verschiedene Weise bewirkt.

a) Das Gemisch der alkylirten Nitrotoluidine wurde mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid einen halben Tag am Rückflusskühler erhitzt, die Masse alsdann in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destillirt (vergl. Noelting, diese Berichte XIX, 550). Das Dimethyl-nitro-toluidin geht hierbei langsam als hellgelbes Oel über, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, während die Acetverbindung des Monomethyl-nitro-toluidins (s. u.) zurückbleibt.

[1]) Ann. d. Chem. 158, 345.
[2]) Annalen 228, 239.
[3]) Diese Berichte XIX, 550.

b) Das Gemisch der alkylirten Nitrotoluidine wird zunächst mit etwa 200—250 ccm einer verdünnten Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.15 in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen gut verrieben. Hierbei bleibt die Monomethylverbindung fast völlig ungelöst, während die Dimethylbase in Lösung geht; erstere kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in reiner Form erhalten werden. Die schwefelsaure Lösung wird mit Wasser und überschüssigem verdünntem Alkali gefällt, die abgeschiedene Base nach dem Erkalten und Erstarren in etwa der achtfachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.15 kalt gelöst und die Lösung unter guter Kühlung vorsichtig mit Natriumnitritlösung bis zum beginnenden Auftreten freier salpetriger Säure versetzt. Die vorhandene Monomethylverbindung wird auf diese Weise in eine sich ölig ausscheidende Nitrosoverbindung übergeführt, welche durch öfteres Ausschütteln der Lösung mit Aether oder durch Schütteln mit Chloroform entfernt wird; alsdann wird wiederum unter Abkühlung mit Alkali übersättigt. Die ausgefallene Nitroverbindung wird dann aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt und diese Operation erforderlichenfalls mehrfach wiederholt.

m-Nitro-monomethyl-*o*-toluidin,

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(N\overset{2}{H}CH_3)\overset{5}{N}O_2.$$

Das Monomethyl-nitro-toluidin ist in Alkohol weit weniger löslich als die Dimethylverbindung und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen gelben Täfelchen vom Schmelzpunkt 137°. Es ist in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich und krystallisirt auch aus einer stark mit verdünnter Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung nicht als Sulfat, sondern in freier Form wieder aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	57.83	57.65 pCt.
H	6.03	6.14 »
N	16.87	16.98 »

Die oben erwähnte Nitrosoverbindung,

m-Nitro-methyl-*o*-tolyl-nitrosamin,

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{N}{<}\overset{NO}{CH_3})\overset{5}{N}O_2,$$

scheidet sich beim Nitrosiren der salzsauren Lösung des Nitromonomethyltoluidins wie auch der dasselbe enthaltenden Basengemische zunächst in öliger Form ab. Es hinterbleibt beim Abdunsten der Chloroformlösung als fast ungefärbtes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Das anscheinend schwer noch weiter zu

reinigende Product zeigte nach dem Abpressen den Schmelpunkt 65° und gab bei der Analyse zur Theorie stimmende Zahlen:

Ber. für $C_8H_9N_3O_3$		Gefunden
N	21.54	21.23 pCt.

Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt es die Liebermann'sche Reaction. Mit alkoholischer Salzsäure wird die Monomethylbase leicht regenerirt.

m-Nitromethyl-*o*-acettoluid,

$$C_6H_3(CH_3)(N\overset{C_2H_3O}{\underset{CH_3}{}})NO_2.$$

hinterbleibt beim Einhalten der sub a gegebenen Vorschrift als braungelbe Masse. Leichter erhält man es in reiner Form durch Behandlung der Nitromonomethylverbindung mit Essigsäureanhydrid. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in schwach gelblich gefärbten rhomboëderähnlichen Krystallen, welche bei 97° schmelzen. In Alkohol ist es sehr leicht löslich.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
N	13.46	13.52 pCt.

m-Nitrodimethyl-*o*-toluidin,

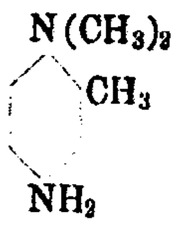
$$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(N[\overset{2}{C}H_3]_2)\overset{5}{N}O_2.$$

Das *m*-Nitrodimethyl-*o*-toluidin ist in Alkohol, zumal in der Wärme, sehr leicht löslich und scheidet sich aus concentrirter Lösung zunächst leicht in öliger Form ab. Es krystallisirt in kleinen Tafeln oder auch wohl Nadeln und besitzt den Schmelzpunkt 47.5°. Auch in verdünntem Alkohol und in den üblichen anderen organischen Lösungsmitteln, wie Aether etc. ist es sehr leicht, in heissem Wasser gleichfalls etwas löslich; beim Erkalten dieser letzteren Lösung krystallisirt es in hellgelben Blättchen wieder aus. Die wässerige Lösung ist gelb gefärbt, die ätherische nahezu farblos. In nicht zu verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist die Verbindung ziemlich leicht schon in der Kälte löslich, die Lösungen dissociiren beim Verdünnen mit Wasser.

Die Analyse ergab zur Theorie stimmende Zahlen.

Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$		Gefunden:
C	60.00	59.98 pCt.
H	6.67	6.77 »
N	15.55	15.54 »

m-Amidodimethyl-*o*-toluidin, (Dimethyl-*p*-toluylendiamin)



Die Reduction der dimethylirten Nitroverbindung verläuft in normaler Weise, indem man dieselbe in Salzsäure vom spec. Gew. 1.15 löst und in die Lösung allmählich unter Umrühren und Kühlung mit Eis, unter zeitweiliger Zugabe kleiner Eisstückchen, Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung einträgt. Man übersättigt mit Natronlauge, nimmt mit Aether auf und stellt entweder zunächst das Sulfat der Base in der für Amidodimethylanilin [1]) bekannten Weise dar oder reinigt die Base direct durch Destillation. Dieselbe siedet sehr constant bei 253 bis 254° C. (kleines Zincke'sches Thermometer bis zu 240° im Dampf) und bildet zunächst ein fast farbloses Oel, welches sich an der Luft schnell zu bräunen beginnt. Bei starker Abkühlung erstarrt dasselbe zu einer festen Krystallmasse vom Schmp. 47°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Ber. für $C_9H_{14}N_2$	Gefunden
C	72.00	71.73 pCt.
H	9.33	9.73 »

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit der für ein halbes Molekül berechneten Menge Schwefelsäure erhält man das Sulfat in schönen weissen Krystallnädelchen, welche in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Dieselben entsprechen der Formel:

$$(C_9H_{14}N_2)_2H_2SO_4.$$

	Berechnet	Gefunden
S	8.04	8.10 pCt.
N	14.07	14.10 »

Eine verdünnte neutrale Lösung dieses Salzes zeigt folgende Reactionen: Eisenchlorid giebt sogleich eine intensive bläulichrothe Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure violetter wird; beim Erhitzen tritt Chinongeruch auf. Bichromat giebt eine ähnliche purpurrothe, desgleichen Jod eine rothe Färbung. Mit einer alkalischen Lösung von *α*-Naphtol und etwas Ferridcyankalium versetzt, giebt sie die intensive schön blaue Indophenolreaction. Bei Zusatz von Bichromat zu der mit der berechneten Menge salzsauren Dimethylanilins versetzten Lösung entsteht ein tief grünes Indamin, dessen Farbe aber nur in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung hervortritt und bereits durch Essigsäurezusatz in ein schmutziges Braun umschlägt.

[1]) E. Fischer, diese Berichte XVI, 2235.

Mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in salzsaurer Lösung giebt die völlig reine Base, wie sie aus der nach a gereinigten Nitroverbindung erhalten wird, keinen Thioninfarbstoff.

Dimethyl-*p*-toluylendiamin-thiosulfonsäure,

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(N[\overset{2}{C}H_3]_2)(\overset{5}{N}H_2)(S.SO_3H).$$

Die Ueberführung des Dimethyl-*p*-toluylendiamins in die zugehörige Thiosulfonsäure wird ganz in der gleichen Weise bewirkt wie dies von mir früher für Dimethyl-*p*-phenylendiamin beschrieben worden ist[1]). Die Reaction ist bei Gegenwart von Essigsäure eine nahezu quantitative und die sich in reichlicher Menge abscheidende Thiosulfonsäure wird sogleich in sehr reiner Form erhalten. Zur völligen Reinigung genügt es, sie nach dem Auswaschen in kaltem Wasser unter Zusatz von ein wenig Ammoniak aufzulösen und die filtrirte Lösung mit Essigsäure anzusäuern, oder auch die Säure aus viel heissem Wasser umzukrystallisiren. Sie scheidet sich in beiden Fällen in Form kleiner dicker Prismen aus, welche gewöhnlich schwach gefärbt sind und dem mono- oder triklinischen System anzugehören scheinen.

In kaltem Wasser ist die Verbindung nahezu gar nicht, in heissem etwas reichlicher löslich; in Salzsäure löst sie sich leichter auf als in Wasser. Sie schmilzt unscharf unter Zersetzung bei etwa 240°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_9H_{14}N_2S_2O_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	41.22	40.95 pCt.
H	5.34	5.0 »
N	10.69	10.48 »
S	24.43	24.87 »

In wässeriger Lösung, erhalten durch Lösen in wenig verdünntem Ammoniak und Versetzen mit Essigsäure bis zum schwachen Vorwalten, zeigt die Säure ganz ähnlichen Klassencharakter wie die Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, welcher besonders in der Ueberführbarkeit in Indaminsulfonsäure und Blau hervortritt; im Uebrigen weichen ihre Farbreactionen von denjenigen der genannten Säure etwas ab, indem sie z. B. die purpurne Anfangsfärbung der letzteren mit Eisenchlorid oder Bichromat nicht zeigt. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht ein öliges, beim Erkalten in langen, gelblichen Nadeln anschiessendes Product, wahrscheinlich das Bisulfid des Amidodimethyl-*o*-toluidins; beim Reduciren mit Zinkstaub und Salzsäure erhält man das zugehörige Mercaptan, wohl $C_6H_2(CH_3)(N[CH_3]_2)(NH_2)(SH)$, welches als Zinksalz abscheidbar ist und gleich wie das Bisulfid mit

[1]) Ann. d. Chem. 251, 50; D. R.-P. 45839.

Dimethylanilin ein im Wasser leicht lösliches Indaminsulfid liefert. Letzteres geht beim Aufkochen seiner Lösung in den entsprechenden Thioninfarbstoff über. Diese Reactionen entsprechen daher ganz den für die analogen Derivate des Dimethylanilins beschriebenen.

Tetramethylhomoindaminthiosulfonat.

Beim Zusammenoxydiren der vorbeschriebenen Thiosulfonsäure mit Dimethylanilin und Bichromat entsteht das entsprechende grüne, in Wasser unlösliche Indaminthiosulfonat, welches um CH_3 reicher ist als das in Ann. d. Chem. **251**, 69 ff. beschriebene Product und daher wie oben bezeichnet werden kann. Zu seiner Darstellung geht man zweckmässig direct vom 1 : 2 : 5-Amidodimethyl-*o*-toluidin aus und führt dasselbe in Thiosulfonsäure über, wartet indess die Abscheidung der letzteren nicht ab, sondern versetzt nach einigen Minuten Stehens direct mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Dimethylanilin und der für zwei Sauerstoffatome berechneten Menge Chromat. Die Reaction verläuft etwas langsamer als beim Amidodimethylanilin; nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem dicken Brei von feinen grünen messingglänzenden Nadeln, welche meist büschelförmig vereinigt sind und dem Tetramethylindaminthiosulfonat völlig gleichen. Da das Umkrystallisiren aus heissem Wasser Schwierigkeiten bot, so wurde der mit verdünnter Essigsäure gewaschene, aber noch Spuren von Chromhydroxyd enthaltende Niederschlag direct analysirt. Die Verbindung enthält anscheinend ein Mol. Krystallwasser und besitzt nach dem Trocknen bei 90—95° die Formel $C_{17}H_{21}N_3S_2O_3$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.53	4.91 pCt.
N	11.08	11.52 [1]) »
S	16.89	16.47 [1]) »

Seine Ueberführung in das entsprechende Thionin:

Homomethylenblau, $C_{17}H_{20}N_3SCl$,

wird in vollkommen gleicher Weise bewirkt wie dies für Methylenblau im D. R.-P. 46805 beschrieben worden ist. Der blaue Farbstoff ist dem Methylenblau durchaus ähnlich und insbesondere auch gleich letzterem dadurch charakterisirt, dass die verdünnte wässerige Lösung beim Versetzen mit etwas Ammoniak zunächst unverändert bleibt und dass auch beim darauffolgenden Durchschütteln mit Aether der Farbstoff der Hauptsache nach in der wässerigen Lösung bleibt (Unterschied vom Thionin der Monoalkyl-*o*-toluidinreihe). Zur Analyse

[1]) Substanz bei 90—95° getrocknet; unter Berücksichtigung des Aschengehaltes berechnet.

diente das in üblicher Weise dargestellte jodwasserstoffsaure Salz, welches in kleinen Nädelchen krystallisirt und in Wasser sehr schwer löslich ist. Dasselbe enthält anscheinend ein Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen auf 115° abweicht.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_3SJ$		Gefunden
J	29.68	29.50 pCt.

Aethylirung des *m*-Nitro-*o*-toluidins.

Die Aethylirung des *m*-Nitro-*o*-toluidins wird in gleicher Weise wie die Methylirung ausgeführt. Während auch hier die Bildung der Monoäthylverbindung leicht erfolgt, wird dem Eintritt der zweiten Aethylgruppe ein grösserer Widerstand entgegengesetzt, sodass die Alkylirungsproducte selbst bei grossem Ueberschuss an Jodäthyl nur wenig Diäthylverbindung enthalten. Die Trennung derselben von der Monoäthylverbindung wird zweckmässig in der Art bewirkt, dass zunächst das rohe Product der Aethylirung in das Basengemisch verwandelt und dieses aus wenig heissem Alkohol krystallisirt wird, wobei die Monoäthylverbindung beim Erkalten grösstentheils auskrystallisirt, während die Diäthylverbindung in Lösung bleibt. Nach dem Verjagen des Alkohols wird letztere alsdann durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. s. w. gereinigt, in gleicher Weise wie dies oben für die entsprechende Dimethylverbindung beschrieben worden ist.

Nitro-monoäthyl-*o*-toluidin, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{N}HC_2H_5)(\overset{5}{N}O_2)$ krystallisirt aus Alkohol, in welchem es in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in grossen oft gezähnten dunkelgelben Blättern vom Schmp. 98°.

	Berechnet	Gefunden
C	60.00	59.88 pCt.
H	6.67	6.89 »
N	15.55	15.89 »

In verdünnter Schwefelsäure von 1.15 spec. Gew. ist es nahezu unlöslich, leichter in Salzsäure von 1.15 spec. Gew.

m-Nitro-monoäthyl-acet-*o*-toluid,

$$C_6H_3(CH_3)\left(N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right)(NO_2)$$

wird aus der vorigen Verbindung mittels Essigsäureanhydrid erhalten und hinterbleibt bei der oben besprochenen Reinigung der Diäthylverbindung als erstarrendes Oel. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen oft gestreiften Tafeln oder Prismen vom Schmp. 96—97°.

	Berechnet	Gefunden
N	12.61	12.93 pCt.

m-Nitrodiäthyl-*o*-toluidin, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(N[\overset{2}{C}_2H_5]_2)(\overset{5}{N}O_2)$ wird durch Destilliren mit Wasserdämpfen als klares gelbes Oel erhalten, welches in Wasser sehr wenig löslich ist. Es ist noch nicht in fester Form beobachtet worden.

	Berechnet	Gefunden
N	13.46	13.40 pCt.

In mässig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ist es leicht löslich.

m-Amidodiäthyl-*o*-toluidin (*o*-Diäthyl-*p*-toluylendiamin),
$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(N[\overset{2}{C}_2H_5]_2)(\overset{5}{N}H_2)$.

Die Darstellung entspricht völlig derjenigen der analogen Dimethylverbindung. Die rohe Base wurde nach einmaliger Destillation zur weiteren Reinigung in das Sulfat verwandelt. Letzteres ist ganz besonders durch sein Krystallisationsvermögen ausgezeichnet und wurde aus der alkoholischen mit Schwefelsäure versetzten Lösung in grossen farblosen Tafeln krystallisirt erhalten. Dasselbe enthält entsprechend einer Angabe Weinberg's[1]) auf 1 Molekül Schwefelsäure ein Molekül Base, und unterscheidet sich hierin vom Sulfat der Dimethylverbindung, welches nur die Hälfte Schwefelsäure enthält. Die Zusammensetzung entspricht also der Formel: $C_{11}H_{18}N_2, H_2SO_4$:

	Berechnet	Gefunden
N	10.14	10.08 pCt.
S	11.59	11.58 »

Die aus dem Sulfat regenerirte freie Base bildete ein farbloses, sich schnell färbendes Oel vom Siedepunkt 266—267°[2]) (Zincke'sches Thermometer, bis 240° in Dampf); sie ist bis jetzt noch nicht fest erhalten worden.

Die verdünnte wässerige Lösung des Sulfats zeigt folgende Reactionen: mit Eisenchlorid entsteht anfänglich keine, allmählich beim Stehen oder schneller beim Erwärmen eine purpurrothe Färbung; mit Bichromat gleichfalls allmählich eine rothe Färbung. Mit einer alkalischen Lösung von α-Naphtol und einem Tropfen Ferricyankalium versetzt, entsteht eine violetrothe Färbung bezw. Fällung. Mit salzsaurem Dimethylanilin und Bichromat entsteht eine schmutzig rothbraune Färbung; die Bildung eines grünen Indamins wurde bisher nicht beobachtet. Auch die Ueberführung in die entsprechende

---

[1]) Ein directer Vergleich der Verbindung mit der nach A. Weinberg's Vorschrift darzustellenden bleibt vorbehalten.

[2]) Der Siedepunkt des *m*-Amidomonoäthyl-*o*-toluidins lag unter gleichen Umständen bei 282—282½°.

vollzog sich minder elegant als bei der Methylverbindung. Die Säure schied sich erst nach längerem Stehen des ziemlich concentrirt zu haltenden essigsauren Gemisches der berechneten Mengen von schwefelsaurem Salz, Natriumthiosulfat und Bichromat ab, und die Ausbeute an Thiosulfonsäure liess zu wünschen übrig. Dieselbe lässt sich in üblicher Weise rein erhalten und krystallisirt in prächtigen fast farblosen kleinen Prismen. Schmelzpunkt 210 — 215°.

Ber. für $C_{11}H_{18}N_2S_2O_3$	Gefunden
S 22.07	22.41 pCt.

Mit Natronlauge zeigt sich Bisulfid-, mit Zink und Salzsäure Mercaptanbildung. Sowohl Thiosulfonsäure als Mercaptan lassen sich mit salzsaurem Dimethylanilin und Chromat in entsprechende Indamine überführen, deren Bildung verhältnissmässig langsam, besser bei gelindem Erwärmen vor sich geht. Dieselben liefern, in der üblichen Weise weiter behandelt, blaue Thioninfarbstoffe mit den für diese Farbstoffklasse charakteristischen Eigenschaften.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass ein principieller Unterschied zwischen Amidodimethylanilin und den homologen Verbindungen der Tolylreihe in Bezug auf ihre Ueberführbarkeit in Thioninfarbstoffe nicht vorhanden ist. Ich kann daher auch der Hypothese Weinberg's über die gewissermaassen quaternäre Natur der dialkylirten *p*-Tolylendiamine und die »pseudotertiäre Natur« des *m*-Amidomonoalkyl-o-toluidins nicht zustimmen.

Ludwigshafen a./Rh., den 12. October 1892.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 14, S. 2469 Z. 10—13 lies: »2. machte ich folgenden Versuch: ich löste 0.2 g Nitrobenzoësäure zusammen mit 0.1 g Acetylamidobenzoësäure in der genügenden Menge Wassers, andererseits 0.1 g Nitrobenzoësäure und 0.2 g Acetylamidobenzoësäure« u. s. w.

Jahrg. XXV, No. 14, S. 2666 Z. 17 v. o. lies: »Cl 30.31« statt »N 30.31«.

» » » » » » Z. 8 v. u.

lies: $\begin{matrix} C_6H_5.\ddot{C}.Cl \\ CO_2H.\ddot{C}.Cl \end{matrix}$ statt $\begin{matrix} C_5H_5—\ddot{C}—Cl \\ CO_2H—\ddot{C}—Cl \end{matrix}$

Nächste Sitzung: Montag, 24. October 1892, Abends 7½ Uhr,
übernächste Sitzung: Montag, 14. November 1892, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 24. Oktober 1892.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 12. October 1892.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Schatzmann, Dr. Paul, Plattenhof, Zürich-Fluntern.
Funk, Robert, Grossbeerenstrasse 43, Berlin SW.
Reuter, Baptist,
Sprengfelder, Julius,
Hippmeier, Wilhelm,
Erbstein, Karl,
Harrs, Louis,
Schmidt, Julius,
} Universitäts-Laboratorium, Jena.
Roberts, Prof. Ch. J., Wellesley, Mass., U. S. A.
Thomas, Ernst,
Trachmann, Otto,
Foersterling, H. A.,
Kronthal, W.,
Koch, Franz,
Döring, K.,
} Chemisches Institut, Kiel.
Wischin, Dr. K., Hessstr. 15, München.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Meyenberg, Alex., Arcisstr. 1, München (durch A. Einhorn und E. Bamberger);
Schlossmann, Dr. Th., Brandenburgstr. 1., Berlin S. (durch J. F. Holtz und R. Daum);
Mehrländer, Dr. H., Berthastr. 18, Hamburg-Barmbeck (durch R. Schulze und P. Galewsky);
Kauffmann, H., Schlossstr. 57 B., Stuttgart (durch L. Gattermann und K. Knorr).

Der Vorsitzende: E. Fischer. Der Schriftführer: W. Will.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 12. October 1892.

Anwesend die Herren: H. Landolt, E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, G. Krämer, A. Kossel, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, O. N. Witt.

1. Der Schriftführer macht die erfreuliche Mittheilung, dass Ihre Majestät die Kaiserin und Königin Friedrich die Gnade gehabt haben, das Protectorat über das zu begründende Hofmann-Haus anzunehmen. Der Vorstand beschliesst das aus diesem Anlass an Ihre Majestät zu richtende Dankschreiben.

2. Der Vorstand trifft Bestimmungen über die Versendung des Aufrufs zur Begründung eines Hofmann-Hauses.

3. Der Vorstand stellt das Programm für die am 12. November, dem Tage des 25jährigen Bestehens der Gesellschaft, stattfindende Gedenkfeier fest, welches den Mitgliedern in einem besonderen, direct zu versendenden und den Berichten beizugebenden Anschreiben mitgetheilt werden soll.

4. Die ordentliche Generalversammlung 1892 soll am Freitag, den 16. December, abends präcise 8 Uhr stattfinden.

5. Die Sitzungstage der Gesellschaft im Jahre 1893 werden wie folgt festgesetzt:

Januar	am	9.	und	23.
Februar	»	13.	»	27.
März	»	13.	»	27.
April	»	10.	»	24.
Mai	»	15.	»	29.
Juni	»	12.	»	26.
Juli	»	10.	»	24.
October	»	9.	»	23.
November . . .	»	13.	»	27.
December . . .	»	11.	»	—

6. Auf dem Umschlage jedes zur Ausgabe gelangenden Heftes der Berichte sind hinfort die beiden nächsten Sitzungstage der Gesellschaft anzugeben.

7. Die Mitglieder-Verzeichnisse der Gesellschaft sind in Zukunft mit Umschlag versehen, geheftet und beschnitten zur Versendung zu bringen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Landolt.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

467. Aug. Bischler: Ueber eine neue Synthese von Pyrazolderivaten.

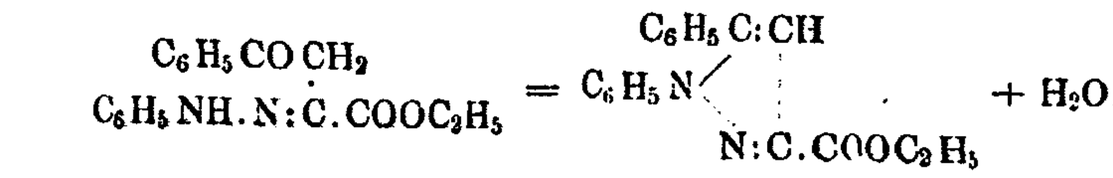
(Eingegangen am 12. October.)

Wie aus den Mittheilungen von V. Meyer[1]), R. Meyer, Japp und Klingemann[2]) zu ersehen ist, erzeugen Diazobenzolsalze mit Acetessigester resp. Malonsäureester nicht die zu erwartenden Azoverbindungen, sondern Hydrazone. Die Tendenz der Bildung von Hydrazonen ist bei dieser Reaction so gross, dass bei Monoalkylderivaten des Acetessigesters die Acetylgruppe eliminirt wird, um die Entstehung eines Hydrazons zu ermöglichen. Man konnte deshalb mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass Diazobenzolsalze auch mit anderen substituirten Acetessigestern im gleichen Sinne reagiren würden.

Interessant waren in dieser Beziehung solche Acetessigesterderivate, für die, nach der Vollziehung der primären Reaction-Hydrazonbildung, eine Gruppirung erfolgt, für welche man Ringschliessung erwarten konnte. Diesen Bedingungen würde z. B. Phenacylacetessigester genügen. Analog wie beim Methylacetessigester, sollte Diazobenzolchlorid sich mit ihm nach folgender Gleichung umsetzen:

$$C_6H_5N{:}NCl + CO\,CH_3.HC.COOC_2H_5 + H_2O = C_6H_5NHN{:}C.COOC_2H_5 + HCl + CH_3COOH.$$

Das Condensationsproduct wäre das Hydrazon eines β-Diketons, welche bekanntlich bei ihrer Entstehung gleich Wasser abspalten und Pyrazolabkömmlinge liefern, was auch hier natürlich eintreten müsste:



Ich habe vorläufig nur die eine hier skizzirte Reaction mit Diazobenzolchlorid und Phenacylacetessigester genauer verfolgt und dabei meine Voraussetzungen bestätigt gefunden.

Die von mir auf diese Weise dargestellten Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den von L. Claisen und C. Beyer[3]) aus Ben-

[1]) Diese Berichte XXI, 11.
[2]) Ann. d. Chem. 247, 190.
[3]) Diese Berichte XX, 2186.

zoylbrenztraubensäureester nnd Phenylhydrazin erhaltenen Pyrazolderivaten. Das oben vermuthete Hydrazon eines β-Diketons wäre ja auch das primäre Condensationsproduct von Benzoylbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin.

Bei meinen Versuchen habe ich das von Japp und Klingemann für die Reaction zwischen Methylacetessigester und Diazobenzolchlorid angegebene Verfahren benutzt. Zu der mit 2.3 g Natrium (Alkoholat) versetzten alkoholischen Lösung des aus 19.9 g Phenacylbromid, 2.3 g Natrium (als Alkoholat) und 13 g Acetessigester nach Angaben von Paal[1]) gewonnenen Phenacylacetessigesters, wurde eine conc. wässrige Lösung aus 9.3 g Anilin dargestellten Diazobenzolchlorids langsam unter Kühlung hinzugegossen. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv roth und schied gegen Ende der Operation ein dunkelrothes Oel ab; nach halbstündigem Stehenlassen wurde sie mit einem grösseren Quantum Wasser vermischt, um so das Reactionsproduct vollständig auszufällen. Es war hierbei ein starker Geruch nach Essigester wahrzunehmen; die Acetylgruppe spaltete sich jedenfalls als Essigäther ab.

Nach 24 Stunden wurde die klare Flüssigkeit von dem dunkelrothen zähen Oel abgegossen und dasselbe mit Wasser ausgewaschen. In diesem Oel war der Ester der Diphenylpyrazolcarbonsäure zu suchen; da es nicht leicht erstarren wollte, wurde es in Alkohol aufgenommen und verseift. Bei der Zugabe von Natronlauge trat mässig starke Erwärmung ein; nach viertelstündigem Digeriren löste sich eine Probe in Wasser ziemlich klar auf. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung von wenig harzigen Producten abfiltrirt, schied beim Neutralisiren mit Salzsäure einen öligen Körper aus, der nach dem Waschen mit Wasser fest wurde. Aus Alkohol krystallisirte er in zu unregelmässigen Gruppen vereinigten stark glänzenden gelben Nadeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 185°.

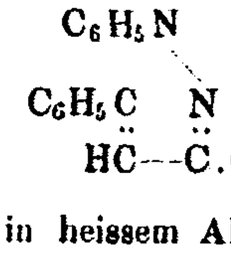
Da die Krystalle an der Luft unter Verlust von Krystallalkohol verwitterten, wurden sie für die Elementaranalyse bis zum constanten Gewicht bei 140° getrocknet. Beim Erhitzen von 10 g der noch nicht verwitterten Substanz im Fractionskolben, konnte der dabei entweichende Alkohol durch den Siedepunkt 80° und Geruch bestimmt werden.

Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	72.73	72.75 pCt.
H	4.54	4.82 »

[1]) Diese Berichte XVII, 2756.

Sowohl die Daten der Analyse, wie auch Schmelzpunkt, Krystallalkohol und alle andere Eigenschaften stimmen für die von C. Beyer und L. Claisen beschriebene Diphenylpyrazolcarbonsäure von der Constitution:



Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem Alkohol oder Wasser; ferner wird sie sowohl von concentrirter Salzsäure wie Alkalien leicht aufgenommen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sich die Säure unter Kohlendioxyd-Abgabe und Bildung des

1.5-Diphenylpyrazols, $C_6H_5.C_3H_2N(NC_6H_5)$.

Eine grössere Menge der Diphenylpyrazolcarbonsäure wurde im Fractionskolben über freier Flamme so lange als noch Kohlendioxyd entwich, erhitzt; das restirende dunkelgelbe Oel destillirte bei etwa 340° über (Claisen und Beyer fanden den Siedepunkt bei 335—336°).

Nach mehrstündigem Stehen erstarrte das destillirte Oel zu einer blassgelben Masse. Sowohl aus einer wässrig-alkoholischen Lösung als auch einer conc. salzsauren Lösung, die mit Wasser verdünnt war, krystallisirten concentrisch gruppirte, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 53—54°.

Elementaranalyse der frisch destillirten Substanz:

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$	Gefunden
C	81.82	81.61 pCt.
H	5.45	5.72 »

Das Diphenylpyrazol ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser; in concentrirter Salzsäure löst es sich leicht, wird aber durch Wasser vollständig ausgefällt.

Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von wässrigem Platinchlorid ein krystallinisches Platindoppelsalz aus, das aus wenig heissem Alkohol in grossen undeutlich ausgebildeten Rhomben krystallisirt.

Die Platinbestimmung gab für die Formel $(C_{15}H_{12}N_2)_2.H_2PtCl_6$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.89	22.81 pCt.

Das Chlorplatinat ist in heissem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol und spärlich in Wasser.

Die hier beschriebene Pyrazolsynthese soll nach zwei Richtungen erweitert werden: 1. An Stelle des Phenacylbromids andere α-Halogenketone, resp. auch α-Halogenfettsäureester anzuwenden, 2. Diazobenzolsalze auch mit der Phenacylacetessigsäure zu combiniren. Für den zweiten Fall sind gemischte Ketone der Pyrazolreihe vorauszusehen.

Universitätslaboratorium, Zürich.

Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

468. C. Graebe: Ueber einen rothen Kohlenwasserstoff, Dibiphenylenäthen.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Wie aus verschiedenen Publicationen über Farbstoffe hervorgeht, wird die Existenz farbiger Kohlenwasserstoffe entweder verneint oder als zweifelhaft angesehen. Hierzu hat wohl wesentlich der Umstand beigetragen, dass es gelungen war, ursprünglich als gefärbt beschriebene Kohlenwasserstoffe, wie das Chrysen, bei weiterer Reinigung farblos zu erhalten. Bestimmt bewiesene Angaben über das Gefärbtsein von Kohlenwasserstoffen liegen nun in der That wenig vor. Für das rothbraune Carotin nahm freilich schon Zeise an, dass es ein Kohlenwasserstoff sei, doch wurde es später auf Grund einer Untersuchung von Husemann als sauerstoffhaltig angesehen und erst neuerdings ist durch die Arbeiten von Arnaud nachgewiesen worden, dass in der That der rothe Farbstoff der Mohrrüben ein Kohlenwasserstoff ist.

Beim Ueberleiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd hatten de la Harpe und van Dorp [1]) einen Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{16}$, entdeckt, von dem sie angeben, dass er eine rothe Farbe besitze und dass es nicht gelungen sei, ihn zu entfärben. Vor einigen Jahren wurde nun von einem meiner Schüler, Hrn. Dr. v. Mantz [2]), die Beobachtung gemacht, dass Brom bei einer Temperatur von 240—300° das Fluoren in einen schön rothen Körper verwandelt, der dieselbe Zusammensetzung hat wie der durch Bleioxyd erhaltene. Er fand ferner, dass er auch beim Einleiten von Chlor in auf 280—290° erwärmtes Fluoren und beim Erhitzen des letzteren mit Schwefel ent-

[1]) Diese Berichte VIII, 1048.

[2]) Dissertation, Genève 1892.

steht. de la Harpe und van Dorp folgern aus der Bildung ihres Kohlenwasserstoffs die Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix} > C : C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix}$$

Folgende Beobachtungen, welche von Mantz gemacht hat, beweisen, dass dieselbe in der That als richtig anzunehmen ist:

1. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich leicht und unter Erwärmen mit 2 Atomen Brom oder Chlor.

2. Bei der Oxydation bildet sich als Hauptproduct Biphenylenketon.

3. Beim Glühen mit Zinkstaub wird wieder Fluoren regenerirt.

4. Dass er durch Wasserstoffaufnahme leicht in einen farblosen Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{18}$, übergeht, hatten schon de la Harpe und van Dorp beobachtet. Mantz erhielt ihn auch beim Erwärmen des Bromadditionsproductes mit alkoholischem Kalihydrat. Eine Molecularbestimmung nach Raoult bestätigte die Formel, $C_{26}H_{16}$, für den rothen Kohlenwasserstoff.

Die Namenbildung für denselben lässt sich am besten bewerkstelligen, wenn man den von dem internationalen Congress für Chemie im Jahre 1889 in Paris angenommenen Vorschlag annimmt, dass die Vorsilbe bi für Körper zu benutzen sei, die durch Verdoppelung der Radicale gebildet sind, und die Vorsilbe di dagegen für doppelte Substitution. Der Atomcomplex, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix}$, wäre daher als Biphenylen zu bezeichnen, wie dies auch in den letzten Supplementheften des Dictionnaire de Chimie von Wurtz durchgeführt ist. Da obiger Kohlenwasserstoff als ein Aethylen oder Aethen, entsprechend den in diesem Frühjahr in Genf gefassten Beschlüssen, angesehen werden kann, indem zweimal das Radical Biphenylen eingetreten ist, so ergiebt sich der Name Dibiphenylenäthen für den rothen Kohlenwasserstoff.

Ich habe nun die Untersuchung dieses Körpers selbst aufgenommen, um erstens zu ermitteln, ob der von de la Harpe und van Dorp aufgefundene Kohlenwasserstoff mit dem von v. Mantz dargestellten identisch ist, weil letzterer dies unentschieden liess und zweitens, um womöglich zweifellos festzustellen, dass er roth gefärbt ist.

Die nach beiden Methoden dargestellten Körper stimmen genau in ihren Eigenschaften überein; vollkommen rein bilden sie intensiv gelblich rothe Nadeln und Säulen, die bei 187 — 188° (corr.) schmelzen. Man beobachtet hierbei, dass die rothe Farbe um so schöner wird, je reiner der Kohlenwasserstoff ist, und man erhält dann auch bei der Analyse richtige Zahlen, während von Mantz bei dem weniger

sorgfältig gereinigten Körper nur 99.1—99.6 pCt. für Kohlenstoff und Wasserstoff fand.

Von folgenden Analysen bezieht sich die erstere auf Dibiphenylenäthen, welches mit Brom, und die zweite auf ein Präparat, welches mit Bleioxyd dargestellt wurde.

	Ber. für $C_{26}H_{16}$	Gefunden		
C	95.12	95.08	94.71	94.80 pCt.
H	4.88	5.07	5.15	4.98 »

Zur Darstellung des rothen Kohlenwasserstoffs eignet sich am besten die Einwirkung von Bleioxyd auf Fluoren, aber anstatt letzteres über das zur schwachen Rothgluth erhitzte Oxyd zu destilliren, erwärmt man zweckmässiger beide Oxyde in einer in einem Oelbad befindlichen Retorte anfangs bis zum Siedepunkt des Fluorens und dann noch kurze Zeit auf 350°. Man zieht den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff aus und reinigt durch Krystallisation aus Alkohol und Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Genauere Angaben werde ich mittheilen, nachdem die Methode noch besser ausgearbeitet ist. Alle Versuche, durch Krystallisation, Behandeln mit Schwefelsäure, Reinigen der Pikrinsäureverbindung, den Kohlenwasserstoff zu entfärben, führten nur zu dem Resultat, dass die Farbe um so schöner wird, je reiner der Kohlenwasserstoff ist. Für das Gefärbtsein des Dibiphenylenäthens scheint mir nun folgender Versuch durchaus beweisend. Das Bromadditionsproduct, $C_{26}H_{16}Br_2$, lässt sich vollkommen farblos erhalten. Durch Erwärmen desselben mit Natrium und einer zur Lösung genügenden Menge Toluol wird es in den rothen Kohlenwasserstoff zurückverwandelt. Man beobachtet dabei, dass die anfangs vollkommen farblose Lösung roth wird und die Färbung um so intensiver auftritt, je weiter die Bromabspaltung fortschreitet. Durch Umkrystallisiren kann man ein vollkommen bromfreies Product erhalten, welches in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit dem sorgfältig gereinigten Dibiphenylenäthen übereinstimmt. Die Farbe der Krystalle ist genau dieselbe intensiv gelblichrothe, welche etwa zwischen der von Kaliumbichromat und von Chromsäure in der Mitte steht. Die Krystalle haben Aehnlichkeit mit dicken und in Folge dessen stark gefärbten Alizarinkrystallen. Die dritte der obigen Analysen bezieht sich auf den aus der Bromverbindung regenerirten Kohlenwasserstoff.

Für das Gefärbtsein des Dibiphenylenäthens ist offenbar die Gruppe $>C=C<$ wesentlich, da sowohl das Bromadditionsproduct, wie der durch Reduction entstehende Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{18}$, farblos sind. Letzterer ist jedenfalls als Dibiphenylenäthan aufzufassen. Die Atomgruppirung des rothen Kohlenwasserstoffs zeigt Analogie mit derjenigen des Azobenzols, nur haben die doppelt gebundenen

Kohlenstoffatome auf die Färbung einen geringeren Einfluss wie die Stickstoffatome, da sowohl Diphenyläthen wie Tetraphenyläthen farblos sind. Damit eine Färbung auftritt, ist eine weitere Kohlenstoffcondensation nöthig, wie sie in den Biphenylengruppen vorhanden ist. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bekanntlich bei dem stark gefärbten Biphenylenketon im Vergleich mit dem farblosen oder nur äusserst schwach gefärbten Benzophenon.

Die Untersuchung der Derivate des Dibiphenylenäthens ist in Angriff genommen, um zu sehen, welchen Einfluss die substituirten Elemente auf die Färbung ausüben.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

---

469. Otto N. Witt, E. Noelting und E. Grandmougin: Ueber Abkömmlinge des Indazols.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. October.)

Vor einiger Zeit[1]) berichteten wir über einige aus dem Nitroorthodiazotoluolchlorid erhaltene Indazolverbindungen. Seitdem hatten wir Gelegenheit einige dieser Verbindungen in grosser Menge darzustellen, auch zur besseren Charakterisirung dieser Derivate einige neue Körper zu den schon beschriebenen hinzuzufügen. Ueber dieselben möchten wir hier kurz berichten.

Das Acetylnitroindazol, $C_7H_4.N_2(COCH_3).NO_2$

ist nach der früher angegebenen Methode[2]) leicht in grösseren Mengen mit theoretischer Ausbeute darstellbar. Aus verdünnten alkoholischen Lösungen erhält man es in grossen, mehrere Centimeter langen flachen Nadeln, die bei 140° schmelzen. (N gef. 20.79 pCt., ber. 20.48 pCt.) Durch Reduction dieses Derivates hofften wir zu dem im Indazolkern acetylirten Amidoindazol:

$$C_6(NH_2)H_3{<}^{CH}_{N}{>}N.COCH_3$$

zu gelangen.

Die Versuche scheiterten aber an der leichten Verseifbarkeit der Verbindung. Schon beim Zusatz von wenig Ammoniak zur alkoholischen Lösung trat Braunfärbung ein, und die mit Schwefelwasserstoff

[1]) Diese Berichte XXIII, 3635.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3638.

ausgeführte Reduction ergab uns das bei 210° schmelzende Amidoindazol, $C_7H_5N_2.NH_2$ [1]). Acetylamidoindazole sind auch durch Acetiliren von Amidoindazol erhältlich, das erwähnte Derivat konnte aber hierbei nicht aufgefunden werden.

Monoacetylamidoindazol, $C_7H_5N_2.NH(COCH_3)$.

Dieses Monoacetylderivat bildet sich beim Erhitzen des Amidoindazols mit Eisessig, auch scheint es sich zu bilden, wenn man Nitroindazol in essigsaurer Lösung reducirt.

Man erhitzt 2.6 g Amidoindazol mit 20 g Eisessig während 10 bis 12 Stunden etwa in solcher Weise, dass das in der Reaction gebildete Wasser abdestilliren kann, der Eisessig aber zurückfliesst.

Der erstarrte Krystallkuchen wird mit verdünnter Salzsäure verrieben, in welcher das Product sich zunächst löst, sich dann aber sofort wieder abscheidet. Das abfiltrirte Product ist von der Base verschieden und löst sich viel schwerer in siedendem Wasser als diese.

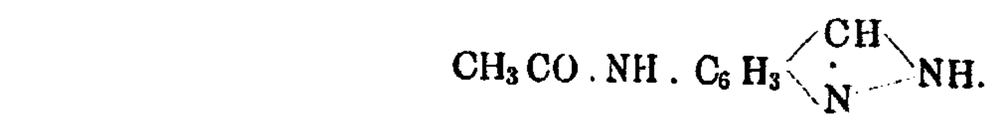
Aus Wasser erhält man die Verbindung in körnigen prismatischen Krystallen. In Alkohol ist sie leicht löslich, am zweckmässigsten krystallisirt man sie aus verdünntem Alkohol mit etwas Thierkohle um, wobei das Product in vollständig weissen, centimeterlangen Nadeln erhalten wird. In Lösung oxydirt sich die Verbindung ziemlich rasch und wird roth.

Das Product wurde bis zur Erzielung eines constanten Schmelzpunktes umkrystallisirt; derselbe wurde bei 248° gefunden.

Die folgenden Analysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung.

	Ber. für $C_9H_9N_3O$	Gefunden	
N	24.00	24.05	24.03 pCt.

Seinen sämmtlichen Reactionen nach enthält das vorliegende Product das Acetyl in der Amidogruppe und kommt ihm daher folgende Constitutionsformel zu:



Das fein pulverisirte Product löst sich in verdünnter Salzsäure auf, scheidet sich aber nach wenigen Augenblicken wieder ab, welche Erscheinung man am besten bemerkt, wenn die rohe Acetylirungsmasse in verdünnte Salzsäure eingetragen wird. In starker Salzsäure hingegen löst sich das Product leicht und fällt beim Verdünnen mit Wasser nicht aus, diese Lösung mit Nitrit versetzt, giebt mit R-Salz auch nicht die geringste Färbung, es genügt aber, dieselbe kurze Zeit zum Sieden zu erwärmen, um sofort nach Copulirung der diazotirten

[1]) Diese Berichte XXIII, 3641.

Lösung mit R-Salz die charakteristische Rothfärbung zu erhalten. Ebenso genügt kurzes Erhitzen mit Natronlauge zur Verseifung; das Product geht in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Amidoindazol in charakteristischen Blättchen ab, die in Säuren gelöst nach Zugabe von Nitrit und R-Salz sofort die rothe Lösung erzeugen.

Das Monoacetylamidoindazol ist unzersetzt flüchtig.

Diacetylamidoindazol, $C_7H_4N_2(COCH_3)NH.COCH_3$.

Obgleich Essigsäureanhydrid auf Amidoindazol mit der grössten Heftigkeit einwirkt und sich das Gemisch bis zum Sieden erwärmt, so ist doch die vollständige Acetylirung schwer und erfordert andauerndes Kochen.

Der erstarrte Krystallkuchen wurde mit Wasser verrieben und das entstandene Product fractionirt aus diesem Löungsmittel krystallisirt.

Auf diese Weise scheidet man die Diacetylverbindung ab, die aus Wasser in feinen verfilzten Nadeln erhalten wird; dieselben sind so fein und so verwirrt, dass die Lösung anscheinend gerinnt. Auch aus verdünntem Alkohol wird es in Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen constant bei 184—185°. Bei weiterem Erhitzen destillirt das Product unzersetzt.

In den Mutterlaugen findet sich wenig von der bei 248° schmelzenden Monacetylverbindung.

Die Diacetverbindung ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_2$			Gefunden	
C	132	60.83	61.12 —	pCt.
H	11	5.07	5.49 —	»
N	42	19.35	— 19.69	»
O	32	14.95		
	217	100.00		

Das Product ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, löst sich aber in starker Salzsäure und scheidet sich, wenn nur wenig verwendet wurde, nach einigen Augenblicken, eventuell nach Zusatz weniger Wassertropfen wieder ab, bleibt aber in überschüssiger starker Salzsäure gelöst und fällt auf Wasserzusatz nicht aus. Diese Lösung lässt sich nicht diazotiren. Bei längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Erhitzen der salzsauren Lösung, verseift sich das Product, wie durch Diazotiren und Copuliren nachweisbar.

Eine Acetylgruppe befindet sich daher in der Amidogruppe, die andere wahrscheinlich im Indazolkern und sehr wahrscheinlich an Stickstoff gebunden, sodass dem Diacetylamidoindazol folgende Constitutionsformel zukäme:

$$CH_3 . CO . NH . C_6 H_4 \begin{cases} CH \\ | \\ N \end{cases} N . COCH_3,$$

denn dass beide Acetylgruppen in die Amidogruppe eingetreten sind, ist trotz der schwach basischen Eigenschaften der Verbindung höchst unwahrscheinlich, obgleich solche Verbindungen bekannt sind[1]).

In dem früher beschriebenen[2]):

Bromnitroindazol, $C_7H_4BrN_2.NO_2$,

ergab eine Stickstoffbestimmung:

Ber. für $C_7H_4BrN_2NO_2$		Gefunden
N	17.35	17.5 pCt.

Oxyindazol, $C_7H_5N_2.OH$.

Dasselbe ist ebenfalls schon früher beschrieben worden[3]). Bei der Darstellung desselben empfiehlt es sich, ziemlich concentrirt zu arbeiten. Zweckmässig ist es, nach dem Kochen der Diazolösung vor dem Ausschütteln mit Aether die saure Flüssigkeit zu neutralisiren. Das durch Abdestilliren des Aethers erhaltene Product wird aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält es so in schönen glänzenden Blättchen, die bei 215—216°, also wie das sublimirte Product schmelzen[4]).

Das reine Product ist geruchlos, sein Dampf besitzt aber wie der aller dieser Indazolverbindungen einen eigenthümlichen charakteristischen Geruch.

Das Oxyindazol ist in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen leicht löslich, in Aether löst es sich schwer, krystallisirt aber daraus in sehr schöner Form, ebenso löst es sich in kaltem Alkohol und in Eisessig.

Seiner chemischen Natur entsprechend löst sich das Oxyindazol in verdünnter Natronlauge, die alkalische Lösung giebt mit Diazosulfanilsäure eine orangerothe Färbung. Ebenso ist es in verdünnten Säuren löslich.

Dass ausser den wenigen beschriebenen Derivaten des Indazols, die mittels des aus dem Nitrotoluidin Schmp. 107° erhältlichen Nitroindazol dargestellt wurden, noch eine grosse Reihe anderer zugänglich waren, liegt auf der Hand.

---

[1]) Gerber, diese Berichte XXI, 747; Wallach, Ann. d. Chem. 258, 331—335.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3639.

[3]) Diese Berichte XXIII. 3642.

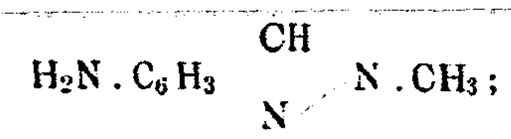
[4]) In diesen Berichten XXIII, 3642 ist der Schmelzpunkt durch einen Druckfehler entstellt, es soll 215°—216° heissen.

So wurde schon früher angeführt, dass durch Kochen des Nitroindazols mit alkoholischer Kalilauge ein Azoxyderivat entsteht[1]).

Das Methylnitroindazol:

lässt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure zur entsprechenden Amidoverbindung reduciren.

Das krystallisirte Chlorhydrat gab die aus demselben durch Destillation mit trockenem Natriumcarbonat erhaltene Amidobase:



dieselbe ist zunächst flüssig, erstarrt aber bald krystallinisch. Sie zeigt sämmtliche Reactionen einer primären Aminbase: Diazotirbarkeit u. s. w.

Uns kam es nur darauf an, die merkwürdige Reaction der Zersetzung des Nitroorthotoluoldiazochlorids aufzuklären, wobei eine Reihe von Verbindungen natürlich dargestellt werden mussten. Wir gedenken nicht deren Studium weiter zu verfolgen.

Was die Bildung der Indazolverbindungen aus Diazoverbindungen selbst anbelangt, so beschränkt sich dieselbe bis jetzt auf den einzigen Fall des Nitrotoluidins vom Schmp. 107°. Einige andere in dieser Hinsicht untersuchte Amine lieferten ein negatives Resultat.

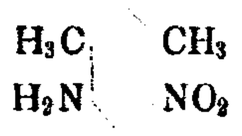
So ist schon der Versuch mit dem Orthotoluidin erwähnt worden[2]). Ein zweiter mit grösseren Mengen ausgeführter Versuch ergab dasselbe negative Resultat.

Da nach den Angaben von Fischer, Kuzel und Tafel[3]) die Salze des Indazols durch Wasser dissociirt werden und andererseits das Indazol mit Wasserdampf flüchtig ist, musste zunächst untersucht werden, ob das Indazol aus saurer Lösung mit den Wasserdämpfen abdestillirt. Dem ist nun nicht so. Aus 12procentiger Salzsäure destillirt mit Wasserdampf nur eine Spur Indazol über, der grösste Theil bleibt gelöst und scheidet sich beim Neutralisiren der sauren Lösung mit Ammoniak in Blättchen ab[4]).

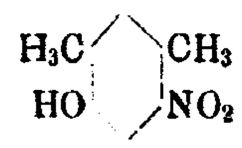
[1]) Diese Berichte XXIII, 3838.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3644.
[3]) Ann. d. Chem. 221, 26 l.; 227, 303.
[4]) Die betreffenden Versuche wurden von Hrn. Zündel ausgeführt.

Dementsprechend wurde auch das Indazol in der rückständigen sauren Flüssigkeit nach Abblasen des Kresols mit Wasserdampf gesucht, aber nicht gefunden.

Das dem Nitrotoluidin vom Schmp. 107° ganz analog constituirte Nitrometaxylidin vom Schmelzpunkt 123°:[1])



giebt beim Erhitzen seiner Diazoverbindung keine Spur eines Indazolderivates. Das erhaltene Product gab auch bei der peinlichsten fractionirten Krystallisation nur das längst bekannte, von Pfaff[2]) beschriebene Nitrometaxylenol:

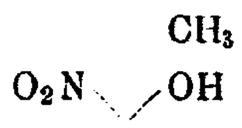


dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben Pfaff's bei 95—96° gefunden wurde. Auch eine Analyse des Productes zeigt, dass hier nichts anders als Nitroxylenol vorliegen kann.

Ber. für $C_8H_9O_3N$		Gefunden
N	8.38	8.67 pCt.

Auch das in dieser Richtung übrigens nur oberflächlich untersuchte Nitroorthotoluidin:

Schmelzpunkt 127—128°, scheint nur das entsprechende, bereits von Nevile und Winther[3]) beschriebene Nitrokresol,



welches in trockenem Zustande bei 94—95° schmilzt, zu liefern.

Die Bildung von Binitroorthokresol haben wir nicht beobachtet und findet eine solche, wenn mit der theoretisch nöthigen Menge Nitrit gearbeitet wird, wohl nicht statt. Beim Diazotiren dieses Nitrotoluidins und des Nitroxylidins wurde in ähnlicher Weise gearbeitet wie beim Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 107°.

---

[1]) Noelting und Collin, diese Berichte XVII, 265.
[2]) Pfaff, diese Berichte XVI, 616, XVI, 1137.
[3]) Diese Berichte XV, 2978.

Eine neue Bildungsweise von Indazolverbindungen ist letzthin von Fr. Heusler veröffentlicht worden[1]) und zwar erhält er dieselben durch Spaltung der Diazoverbindungen mit Essigsäureanhydrid, wobei die Indazolverbindung und das Acetylderivat des der Diazoamidoverbindung zu Grunde liegenden Amins erhalten wird.

Heusler hat sich darauf beschränkt das Orthotoluidin in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Dieselbe Reaction hatten wir gefunden und waren mit deren Studium begriffen als die betreffende Arbeit von Heusler erschien.

Wir studirten nämlich die Diazoamidoverbindung des Nitrotoluidins vom Schmelzpunkt 107° und fanden, dass dieselbe beim Kochen mit Eisessig schon anscheinend glatt in Nitroindazol und in Nitrotoluidin gespalten wird.

Ob auch in anderen Fällen Eisessig an Stelle von Essigsäureanhydrid die Spaltung bewirkt oder ob dies nur in dem speciellen vorliegenden Falle geschieht, wo ja das Nitrotoluidin zur Bildung von Indazolverbindungen gewissermaassen prädisponirt ist, können wir nicht sagen; wir wollen hier nur kurz die von uns gemachten Versuche anführen.

Die Diazoamidoverbindung des Nitrotoluidins Schmp. 107°,

$$O_2N . C_7H_6 . N : N . NH . C_7H_6 . NO_2$$

ist leicht und in grossen Mengen darstellbar.

Man löst 31 g Nitrotoluidin in 400 ccm Eisessig auf, kühlt durch Zugabe einiger Eisstücke und lässt nach und nach eine Lösung von 7 g Natriumnitrit einfliessen. Bald beginnt die Abscheidung der Diazoamidoverbindung, die man durch Zugabe von Wasser vollendet. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltrirt und gut mit siedendem Wasser gewaschen, hierauf auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute ist beinahe theoretisch und das Product ist sofort rein.

Die Diazoamidoverbindung ist in Wasser und Ligroïn vollständig unlöslich, in den meisten anderen Lösungsmitteln nur wenig löslich und scheidet sich aus ihren Lösungen in schönen verfilzten Nadeln wieder ab.

Am besten lässt sie sich aus Eisessig umkrystallisiren, was aber mit einiger Vorsicht geschehen muss. Das gut gepulverte Product wird mit nicht zu viel Eisessig übergossen und unter Rühren erhitzt, bis die Lösung gerade anfängt zu sieden und dann rasch filtrirt. Die filtrirte Lösung erstarrt dann zu verfilzten gelben Nadeln, die nach dem Waschen mit Alkohol in trocknem Zustande bei 200—201° unter Gasentwicklung schmelzen.

[1]) Diese Berichte XXIV, 4156.

Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung:

Ber. für $C_{14}H_{13}N_5O_4$		Gefunden
N	22.22	22.43 pCt.

Während die Verbindung beim Erhitzen mit Säuren unter Stickstoffentwicklung in Nitrotoluidin und Nitrokresol (mit etwas Nitroindazol) gespalten wird, erleidet sie beim Erhitzen mit Eisessig die schon erwähnte Spaltung.

Man schlämmt 2 g der Diazoamidoverbindung in 10 g Eisessig auf und erhitzt unter beständigem Rühren. Unter geringem Aufschäumen und mässiger Gasentwicklung geht das Product nach einigem Kochen in Lösung. Aus der gelbbraunen Lösung scheiden sich gelbliche Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren vollständig weiss sind und bei 177—178° schmelzen, also fast reines Nitroindazol darstellen. Das Nitrotoluidin wird aus der essigsauren Mutterlauge durch Zusatz von Wasser ausgefällt und als solches mit Leichtigkeit charakterisirt.

Die Spaltung kann noch mit einer geringeren Menge Eisessig geschehen, schon 6 g Eisessig für 2 g Diazoamidoverbindung genügen, um dieselbe hervorzurufen. In diesem Falle krystallisirten aber Nitroindazol und Nitrotoluidin zusammen aus, das erste in Nadeln, das zweite in dicken grossen Krystallen, deren Trennung und Charakterisirung leicht war.

Bei Anwendung von mehr Eisessig krystallisirt nur wenig des Nitroindazols heraus, der grösste Theil bleibt mit dem Nitrotoluidin in Lösung; wenn schliesslich zu viel Eisessig verwandt wurde, resultirte nur eine braune Lösung.

Die Spaltung scheint so glatt zu erfolgen, dass das Verfahren wohl den bequemsten Weg zur Darstellung des Nitroindazols bieten dürfte.

Diazoamidoverbindungen anderer Basen haben wir in dieser Hinsicht nicht untersucht, sehr wahrscheinlich werden auch hier interessante Resultate zu erzielen sein.

Wir gedenken auf dieses uns ferner liegende Arbeitsgebiet um so weniger einzugehen, als die Bearbeitung desselben wohl durch Hrn. Heusler geschehen wird.

Berlin und Mülhausen i. Els., im October 1892.

470. G. Lunge: Verbesserungen am Gasvolumeter.

(Eingegangen am 14. October.)

An diesem durch meine früheren Mittheilungen in diesen Berichten (1890, 440) und sonst wohl genügend bekannten Apparate zur Vornahme beliebiger, mit dem Messen von Gasen verknüpfter Operationen ohne Benutzung des Thermometers und Barometers habe ich wieder einige Verbesserungen angebracht.

Den wichtigsten Theil des Apparates, das »Reductionsrohr«, welches ein bei 0° und 760 mm Druck im trocknen Zustande genau den Raum von 100 ccm einnehmendes Luftvolum einschliesst, hatte ich früher vorgeschlagen, entweder mit einem Gashahne oder noch besser mit einer nach der Einstellung zuzuschmelzenden Capillare abzuschliessen. Ich musste mich bald überzeugen, dass keiner der gewöhnlichen Glashähne, auch nicht die verschiedenen neuen Formen von »Patenthähnen« u. dergl., wenn sie auch für die gewöhnlichen gasanalytischen Operationen genügen, einen dauernd luftdichten Abschluss gewährt, und bei den starken Druckveränderungen, wie sie z. B. bei der von Neuberg und mir ausgearbeiteten Dampfdichte-Bestimmungsmethode unter vermindertem Druck, oder bei der von Marchlewski und mir herstammenden Methode zur Bestimmung von gebundener Kohlensäure und von Kohlenstoff im Eisen etc. nothwendig sind, würde bei den besten gewöhnlichen Glashähnen kaum auf Sicherheit des Reductionsrohres während mehrmaligen Gebrauches zu rechnen sein. Da nun der ganze Vortheil des Gasvolumeters darauf beruht, dass die einmalige Einstellung des Reductionsrohres für eine unendlich grosse Zahl von Gasmessungen ausreicht, wenn das in diesem Rohre eingeschlossene Luftvolum wirklich unveränderlich bleibt, aber doch eben nur in diesem Falle, so hatte ich späterhin empfohlen, von einer Abschliessung durch einen Hahn ganz abzusehen und sich einer, nach erfolgter Einstellung zuzuschmelzenden, Capillare zu bedienen, um so mehr als selbst bei an und für sich absolut dicht schliessenden Hähnen, falls solche überhaupt erhältlich wären, die Gefahr einer Störung durch unbemerkte oder gar böswillige Drehung des Hahnes immer vorhanden ist.

Bei längerem Gebrauche haben aber auch die Capillaren verschiedene Unbequemlichkeiten gezeigt. Bei Anfängern kommt hin und wieder eine Erwärmung des Luftgefässes und natürlich dadurch erfolgende Ausdehnung der Luft während des Zuschmelzens trotz des vorgeschriebenen Pappschildes vor; auch bricht bei ungeschickter Manipulation wohl einmal eine Capillare, trotzdem diese sehr dick im Glase gehalten sind, ab. Beim Evacuiren, wie es ja bei den oben erwähnten Methoden regelmässig ausgeführt werden muss, kann

es, wenn auch nur durch ein grobes Versehen, vorkommen, dass etwas Luft aus dem Reductionsrohr ausgesaugt wird. Wenn man die Gasbürette behufs Reinigung abnehmen muss, oder wenn man sonst eine Aenderung vornimmt, bei der es erforderlich ist, das Reductionsrohr durch Abklemmen des Schlauches zu isoliren, so kann es immerhin vorkommen, dass eine Luftblase ein- oder austritt. In allen diesen Fällen muss man die Capillare öffnen und wieder zuschmelzen, und bei mehrmaliger Wiederholung dieser Operation werden dann recht merkliche Ungenauigkeiten entstehen, da man dann schwerlich immer wieder genau auf 100.00 ccm kommen wird.

Es drängte sich mir demnach als äusserst wünschenswerth auf, einen Verschluss für das Reductionsrohr zu construiren, der einerseits absolut gasdicht auch bei stark vermindertem oder vermehrtem Drucke ist, der aber andererseits beliebig geöffnet und wieder geschlossen werden kann. Ich habe diese Aufgabe auf zwei verschiedenen Wegen zu lösen gesucht, von denen ich den einen als genügend, den anderen sogar als vollkommen gelungen hinstellen kann.

Die erste dieser Formen ist in Fig. 1 gezeigt. Das Gefäss des Reductionsrohres läuft oben in eine Thermometerrohr-Capillare aus, die oben vollkommen abgeschliffen, und auf die ein gleich dicker, massiver Glasstab genau aufgeschliffen ist. Dieser, sowie auch die Capillare, sind zur besseren Dichtung für das Kautschukröhrchen, das sie verbinden soll, mit einer kleinen Anschwellung versehen, und wird in gewöhnlicher Weise die Dichtung durch Umschnürung mit feinem Eisendraht verstärkt, worauf das Kautschukröhrchen noch mit einem guten Lack überzogen wird. Selbstverständlich befindet sich der Nullpunkt der Theilung an der Mündung der Capillare. Behufs der Einstellung wird auf die Capillare das Gummiröhrchen aufgesteckt und festgeschnürt, so dass die eine Hälfte desselben über die Capillare herausragt; das Niveaurohr wird in bekannter Weise so eingestellt, dass das Quecksilber im Reductionsrohr das Volum anzeigt, welches 100 ccm trockene Luft beim Thermometer- und Barometerstand des Tages einnehmen würden; dann giesst man in das Kautschukröhrchen ein Tröpfchen Quecksilber, welches nicht in die Capillare eindringt, setzt nun den Glasstab ein und bindet auch diesen fest. Wenn dies in richtiger Weise geschieht, wenn der Schliff gut ausgeführt ist und das Kautschukröhrchen gut lackirt ist, so hält der beschriebene Verschluss genügend sicher, selbst bei starken Druckwechseln, und kann doch immer wieder ohne Beschädigung des Apparates gelöst und erneuert werden.

Ich ziehe aber der eben beschriebenen Construction die in Fig. 2 in $^2/_3$ Naturgrösse gezeigten Abschluss bei weitem vor, da er nicht nur leichter einzustellen und wieder zu öffnen ist, sondern auch unvergleichlich grössere Sicherheit gewährt. Das Reductionsrohr ist hier

oben zu einem Becher erweitert, und der Uebergang zwischen beiden durch einen starkwandigen Hals vermittelt. In den letzteren ist ein etwas konischer, dünner Glasstopfen recht gut eingeschliffen. Der Stopfen wird mit Paraffin oder Vaselin eingefettet, damit er auch nach längerer Zeit wieder leicht gedreht werden kann; auch wird er dann natürlich von vornherein dichter schliessen. Eine senkrechte Rinne zieht sich zur einen Hälfte in dem Stopfen, zur anderen in dem

Fig. 3.

Fig. 1.

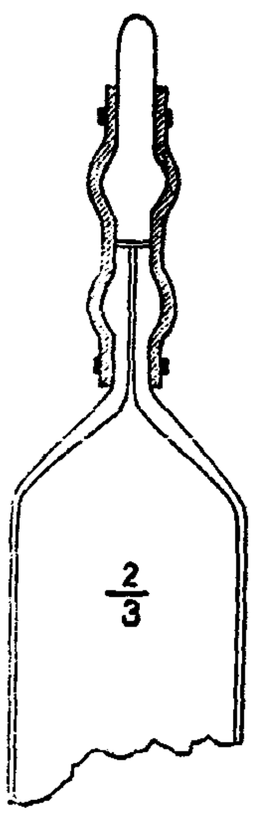
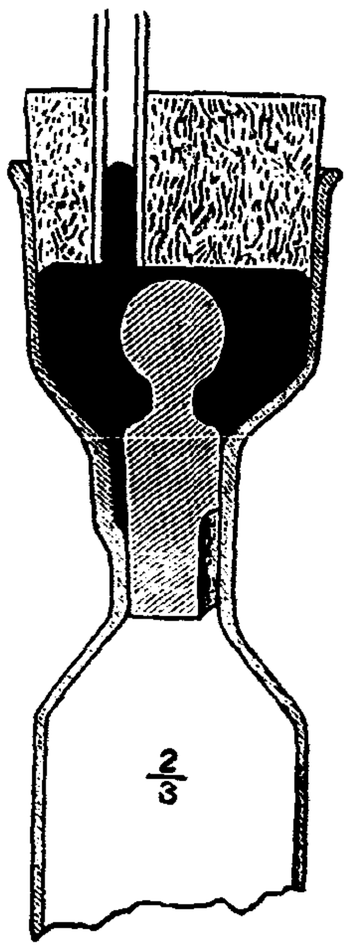


Fig. 2.



(an dieser Stelle etwas verdickten) Halse entlang, so dass ein Luftkanal entsteht, wenn beide Hälften der Rinne übereinander fallen, aber bei Drehung des Stopfens sofort Verschluss eintritt. Die vollkommene Sicherung dieses Verschlusses wird dadurch bewirkt, dass man in den Becher Quecksilber giesst, welches bis 1 cm unter den Rand reicht. Es ist von vornherein klar, dass bei dieser Art des

Verschlusses auch bei der tiefsten Senkung des Niveaurohres nie Luft eingesaugt werden kann; vorher müsste ja alles Quecksilber aus dem Becher eintreten. Aber der Versuch hat gezeigt, dass ebenso auch bei mehreren Wochen ununterbrochen fortgesetztem extremen Ueberdrucke (durch Hochstellung des Niveaurohres) keine Spur von Luft austritt, und die Luftmenge im Reductionsrohr vollkommend unverändert bleibt Trotzdem begnüge ich mich nicht mit der durch das Quecksilber gewährten Dichtung an sich, sondern verschliesse den Becher noch mittelst eines Korkes oder Kautschukstopfens, der bis zu dem Glasstopfen herabreicht und auf diesen drückt; um dem Quecksilber im Becher Spielraum zur Volumveränderung bei Temperaturwechsel zu geben, ist in den Kautschukstopfen ein Glasröhrchen eingesetzt, in das das Quecksilber eben eintritt. Hierdurch schützt man sich auch vor Verschütten des Quecksilbers bei Bewegung des Apparates, und ist jedenfalls nunmehr eine geradezu vollkommene Unveränderlichkeit des Verschlusses gegen zufällige Störung verbürgt. Will man sich auch noch gegen böswillige Manipulationen oder Spielereien Unberufener schützen, so kann man ja den Kautschukstopfen an dem Becher anbinden und versiegeln.

Bei dieser Einrichtung ist die Einstellung, der Abschluss und eine beliebige Correction des Reductionsrohres nach etwa vorgekommenen Störungen selbst jedem Anfänger ohne weiteres möglich; dabei kostet sie, wie ich mich überzeugt habe, nur ganz unbedeutend mehr (etwa 40 Pf.) als die Einrichtung Fig. 1 oder die früher angewendete Capillare, und möchte ich mithin jedem Benutzer des Gasvolumeters empfehlen, bei Neuanschaffungen nur den »Becherhahn-Verschluss«, wie ich ihn nennen will, zu wählen.

Ich lasse die Reductionsröhren jetzt aber noch in einer anderen Beziehung etwas anders als früher machen. Statt den Punkt 100 ccm gerade unterhalb des erweiterten Theiles anzubringen und die Theilung bis 130 ccm fortzusetzen, lasse ich jetzt den verengten Theil bei 95 ccm anfangen, die Theilung bis 125 ccm fortsetzen (was für alle gewöhnlichen Fälle vollkommen ausreicht, aber im Nothfalle ja leicht überschritten werden kann) und lasse den Durchmesser dieses verengerten Theiles so wählen, das 1 ccm darin so nahe wie möglich gerade 10 mm Höhe einnimmt (was bei einer lichten Weite von 11.3 mm genau eintreffen würde, aber eben nur annähernd der Fall sein braucht). Hierdurch wird folgender Vortheil gewonnen. Bei manchen Operationen werden die Gase im feuchten, bei anderen im trocknen Zustande gemessen. Ersteres ist der häufigere Fall; aber der zweite Fall tritt gerade bei einer sehr wichtigen Klasse von Analysen ein, nämlich bei den eigentlichen »nitrometrischen« Bestimmungen, wo man freie oder gebundene Salpetersäure oder salpetrige Säure durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und Queck-

silber in Stickoxyd überführt und durch Messen des letzteren bestimmt. Hierher gehört die Analyse der »Nitrose«, des Salpeters, des Dyamits, des Pyroxylins u. s. w. Da wo man ein Gasvolumeter ausschliesslich für den eben erwähnten Zweck benutzt, wird man das Reductionsrohr nach der gleich anfangs von mir gegebenen Vorschrift durch Einbringen eines Tröpfchens concentrirter Schwefelsäure gleich auf trockene Gase einstellen; umgekehrt da, wo man immer nur feuchte Gase zu messen hat, wie bei Dampfdichte-Bestimmungen, Stickstoffbestimmungen, Kohlensäurebestimmungen u. s. w., wird man das Reductionsrohr gleich darauf einstellen. In recht vielen, vor allem in Hochschul- und Handelslaboratorien, wird man aber sehr gern ein und dasselbe Instrument für beide Arten von Gasen verwenden wollen, und vor allem muss man dies bei dem von mir anderwärts zu beschreibenden Universalgasvolumeter mit mechanischer Einstellung thun können. Ich habe zwar nun schon länget darauf hingewiesen, dass und wie man das thun kann, nämlich indem man ein feuchtes Reductionsrohr für Messung von trockenen Gasen niedriger und ein trockenes Rohr für Messung von feuchten Gasen höher als sonst normal stellt und zwar um so viel Millimeter, als die Wasserdampfspannung bei der betreffenden Temperatur beträgt; dies ist aber immerhin, da man dabei einen Maassstab anbringen muss, eine gewisse Erschwerung der Ablesung, die bei der nun getroffenen Einrichtung ganz fortfällt. Will man z. B. mittels eines feuchten Reductionsrohres ein trockenes Gas bei der Temperatur 15° messen, bei der die Wasserdampfspannung = 12.7 mm ist, so stellt man das Niveaurohr erst wie gewöhnlich so ein, dass das Quecksilber im Reductionsrohre auf 100° steht, bringt aber nun das Quecksilber im Gasmessrohre nicht mit diesem Punkte, sondern mit dem Theilstriche 98.7° des Reductionsrohres ins Niveau, was mit Hülfe des von mir beschriebenen »Einstellungslineales« (diese Berichte 1891, 3948) besonders leicht angeht. Man hat nun im Gasmessrohre eine Quecksilberhöhe von 13 mm über derjenigen, die im Reductionsrohre steht; man comprimirt also das trockene Gas in dem ersteren weniger als das feuchte Gas in dem letzteren, und zwar um den der Spannung des Wasserdampfes entsprechenden Betrag, so dass demnach die Reduction in normaler Weise ausgeführt ist. Selbstredend verfährt man genau umgekehrt, wenn man ein feuchtes Gas mit einem trockenen Reductionsrohr messen will; man muss dann das Niveau im Gasmessrohr nicht auf das, immer bei 100° verbleibende Niveau im Reductionsrohr, sondern um so viel Zehntel-Kubikcentimeter d. h. Millimeter **niedriger** einstellen, als der gerade herrschenden Wasserdampfspannung entspricht. Es kommt übrigens auf dasselbe heraus, wenn man das Quecksilber im Reductionsrohre selbst um so viel tiefer oder höher als 100° stellt, als der Wasserdampftension ent-

spricht und dann das Quecksilber im Gasmessrohre mit dem Theilstriche 100 im Reductionsrohr ins Niveau bringt.

In vielen Fällen kann man allerdings diese Abänderung der Einstellung dadurch umgehen, dass man das Reductionsrohr für feuchte Gase einstellt und dann die Gase auch immer feucht misst, selbst wenn sie ursprünglich in trockenem Zustande entwickelt worden waren. Wenn man z. B. eine Nitrose-, Salpeter-, Dynamituntersuchung nicht in dem Gasmessrohre selbst, sondern in einem besonderen, nicht eingetheilten Reactionsgefässe vornimmt und das Stickoxydgas zur Messung in das Gasmessrohr überführt, was ich gerade bei Anwendung des Gasvolumeters besonders dringend empfohlen habe, so braucht man nur in das Gasmessrohr vorher ein Tröpfchen Wasser einzusaugen, um das übertretende Gas zu befeuchten. Hierbei erspart man also die Beobachtung des Thermometers und die oben beschriebene Abänderung bei Einstellung der Quecksilberniveaus.

Wenn man sich nur für den eben erwähnten Zweck einrichten will, so genügt es vollkommen, die Theilung des Reductionsrohres bei 95 ccm anfangen zu lassen, da man nie mit mehr als 30 mm Dampfspannung zu rechnen haben wird; auch braucht man dann nicht über 125 ccm zu gehen. Mancher wird aber gern das Gasvolumeter auch in der von Japp vorgeschlagenen Weise benutzen wollen, bei der man im Stande ist, statt der Gasvolumina direct Gewichte abzulesen (Journ. Chem. Soc. Trans. 1891, 894). Man braucht dann nicht, wie Japp es vorgeschlagen hat, ein bürettenförmiges Reductionsrohr mit gleichförmiger Theilung von 0—50 ccm anzuwenden und das zur Reduction dienende Luftvolum auf 25 ccm zu beschränken, was die Genauigkeit der Reduction wesentlich geringer macht (vergl. diese Berichte 1891, 1656). Man muss zu diesem Zwecke die Theilung des Reductionsrohres bei 90 ccm beginnen und bis 150 ccm verlängern, und dann wie folgt verfahren. Bei der ersten Einstellung wird wie gewöhnlich eine dem reducirten Volum von 100 ccm gleiche Luftmenge eingeschlossen und natürlich in allen gewöhnlichen Fällen nach meinen früheren Vorschriften verfahren. Will man aber statt Cubikcentimeter gleich Milligramm ablesen, so stellt man das Quecksilber im Reductionsrohre auf die Litergewichte der betreffenden Gase $\times 100$ ein, also z. B.

für atmosphärische Luft	auf	129.4
» Sauerstoff	»	143.0
» Stickstoff	»	125.5
» Stickoxyd	»	134.3.

Wo die Theilung nicht dazu ausreicht, wird man sich anderweitig helfen können, also z. B. für Kohlensäure nicht auf 196.6, sondern auf 98.3 einstellen und dann jedes Cubikcentimeter im Gasmessrohre $= 2$ mg rechnen. Man kann dieses Princip sogar noch weiter aus-

dehnen, indem man nicht das Litergewicht des wirklich vorhandenen Gases, sondern das diesem entsprechende Gewicht der Substanz, die man durch die Analyse schliesslich ermitteln wollte, ansetzt. So wird man z. B. bei der von mir vorgeschlagenen Analyse von Chlorkalk durch Wasserstoffsuperoxyd, wo ja für Cl_2 im Chlorkalk immer O_2 entwickelt werden, ein Drittel des Litergewichtes von Chlor = 105.6 einsetzen und dann jedes Cubikcentimeter des entwickelten Gases = 3 mg rechnen. Bei der azotometrischen Bestimmung des Stickstoffs wird man diesen nicht mit seinem wirklichen Litergewichte, sondern, entsprechend dem constanten Fehler bei dieser Methode, um $2^1/_2$ pCt. höher ansetzen, also das Reductionsrohr auf $\frac{125.5 \times 100}{97.5} = 128.7$ einstellen; oder noch bequemer, um sofort Ammoniak (corrigirt für jenen Fehler) abzulesen, auf $\frac{125.5 \times 17 \times 100}{14 \times 97.5} = 156.3$; für Harnstoff mit der Correction 92 pCt., aber dividirt durch 2, um jedes Cubikcentimeter Gas = 2 mg zu rechnen $= \frac{125.5 \times 60 \times 100}{28 \times 92 \times 2} = 146.2$.

Um statt CO_2 gleich $CaCO_3$ abzulesen, setzt man $\frac{196.6 \times 100}{44 \times 4} = 111.7$, wo dann jedes Cubikcentimeter Gas = 4 mg Calciumcarbonat ist; oder um CO_2 gleich auf Kohlenstoff (im Eisen u. dgl.) abzulesen, $= \frac{196.6 \times 12 \times 2}{44} = 107.2$, wo dann jedes Cubikcentimeter Gas = 0.5 mg Kohlenstoff zu setzen ist u. s. f. Es wird wohl aber selten für lohnend erachtet werden, zu solchen Zwecken eine für die weitaus zahlreicheren Fälle nicht so zweckdienliche (weil unbequem lange) Form des Reductionsrohres zu wählen, da man für die eben ausgeführten Fälle noch schneller zum Ziele kommt, wenn man nach meinem Vorschlage (Zeitschr. für angew. Chem. 1890, 143) bestimmte Substanzmengen anwendet und dann gleich Procentzahlen ablesen kann, während man in anderen Fällen, wie bei der Dampfdichte-Bestimmung nach Neuberg und mir oder der Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen (diese Berichte 1890, 446) so wie so besondere Instrumente anwenden muss, denen man dann gleich eine besondere Theilung statt der Cubikcentimeter-Scala geben wird.

Eine weitere Verbesserung des Gasvolumeters bezieht sich auf das Niveaurohr, dem ich nun die in Fig. 3 in $^1/_3$ Naturgrösse gezeichnete Form gebe, die bedeutend an Quecksilber erspart und sich leichter als die überall gleich weite Form einspannen lässt.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich nach längeren Versuchen ein sehr bequemes eisernes Stativ construirt habe, bei dem das Niveaurohr und Reductionsrohr in einer Doppelklammer, in der sie wieder einzeln verstellbar sind, mittels eines dünnen Stahlseiles, einer Rolle,

Seiltrommel und Kurbel auf- und abbewegt werden können, wobei ein Zahnrad mit Sperrklinke für die grobe, und eine einfache Spannvorrichtung für die feine Einstellung angebracht sind. Dieser Apparat, der sich am meisten da empfiehlt, wo das Gasvolumeter zugleich als Luftpumpe gebraucht wird, z. B. bei den schon im Eingang erwähnten Verfahren zur Dampfdichte- und zur Kohlensäure-Bestimmung, der aber auch sonst die Arbeit mit dem Gasvolumeter in allen seinen anderen Anwendungen ungemein erleichtert, soll an einem anderen Orte abgebildet und ausführlicher beschrieben werden, und möchte ich hier nur anführen, dass er von Hrn. Mechaniker Albert Jöge, Rämistrasse, Zürich (ohne Belastung durch irgend welche Patentgebühr u. dgl.) genau nach meiner Anweisung geliefert wird; auch Hr. C. Desaga in Heidelberg kann ihn aus dieser Quelle besorgen. Hr. Jöge liefert übrigens nur das eiserne Stativ mit Zubehör, nicht die Glastheile des Gasvolumeters selbst, die ja überall im Handel zu haben sind.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

471. L. Claisen: Ueber die Condensation des Acetaldehyds mit Aceton.

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

(Eingegangen am 25. October.)

Während die Vorgänge bei der Condensation einerseits des Acetaldehyds und andererseits des Acetons durch die Arbeiten von Lieben, Kekulé, Wurtz, v. Baeyer und anderen Chemikern eingehend untersucht und vollständig aufgeklärt worden sind, liegen über die Producte, welche bei der Einwirkung condensirender Agentien auf ein Gemisch von Aldehyd und Aceton entstehen, nur dürftige Angaben vor. Nach den Gesetzmässigkeiten, wie ich sie durch frühere Untersuchungen[1]) bezüglich der Wechselwirkung zwischen Aldehyden und Ketonen festgestellt habe, würde dabei zunächst die Bildung eines Aethylidenacetons,

$$CH_3 . CH : CH . CO . CH_3,$$

also eines Crotonsäure-Methylketons, zu erwarten sein. Bereits vor 10 Jahren[2]) habe ich versucht, diesen zwischen Crotonaldehyd und

[1]) Diese Berichte XIV, 349, 2460, 2468, 2472; Ann. d. Chem. 218, 121; 223, 137.

[2]) Diese Berichte XIV, 2467.

Mesityloxyd intermediären Körper durch Sättigung eines Aldehyd Aceton-Gemisches mit Salzsäuregas zu gewinnen, aber ohne rechten Erfolg, da ich so wenig wie später C. Beyer[1]) das entstandene Aethylidenaceton von anderen gleichzeitig gebildeten Producten zu trennen vermochte. Dass indess die Condensation — und sogar viel ausschliesslicher als ich damals glaubte — den angenommenen Verlauf nimmt, ergiebt sich aus den späteren Untersuchungen von C. Beyer[2]) und von Knorr[3]). Der erstere erhielt, indem er die mit Salzsäure gesättigte Mischung von Aldehyd und Aceton mit salzsaurem Anilin erhitzte, $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin, während Knorr durch Behandlung des condensirten Gemenges mit Phenylhydrazin Phenyldimethylpyrazolin gewann. Die Bildung dieser beiden Basen setzt die vorherige Entstehung von Aethylidenaceton oder einer entsprechenden aldolartigen Verbindung voraus und kann also als ein indirecter Beweis für den von mir angenommenen Condensationsmodus gelten, wie dies auch schon von Beyer und Knorr des Weiteren ausgeführt worden ist.

Bei Versuchen, welche ich im vergangenen Semester durch meinen Assistenten, Herrn Dr. Bodewig, anstellen und später durch Herrn Niegemann fortsetzen liess, hat sich gezeigt, dass es recht schwer, wenn nicht unmöglich ist, aus dem Aldehyd-Aceton-Gemisch durch Einwirkung wasserentziehender Mittel direct Aethylidenaceton auch nur in annähernd reinem Zustande zu gewinnen. Es scheint dies weniger an der früher angenommenen gleichzeitigen Bildung von Crotonaldehyd und Mesityloxyd zu liegen als an der nicht zu verhindernden Entstehung von Paraldehyd, welcher, wie aus dem Folgenden hervorgeht, fast denselben Siedepunkt hat wie das Aethylidenaceton und daher durch fractionirte Destillation nicht beseitigt werden kann. Dagegen lässt sich auf folgendem Umwege leicht zu dem gewünschten Ziel gelangen.

Aceton und Acetaldehyd verbinden sich bei Gegenwart alkalischer Agentien (verdünnter Alkalien, Kaliumcarbonat, Cyankalium[4]) u. s. w.) ziemlich leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu dem Additionsproduct[5])

$$CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CO . CH_3,$$

---

[1]) C. Beyer, Journ. prakt. Chem. 33, 397.

[2]) ibidem 32, 126; 33, 393.

[3]) Knorr, diese Berichte XX, 1105.

[4]) Ueber condensirende Wirkungen des Cyankaliums vergl. Knoevenagel, diese Berichte XXV, 295.

[5]) Ein Trichlorderivat dieses Ketoalkohols ist das vor einem halben Jahre von Königs durch Vereinigung von Aceton und Chloral dargestellte Chloralaceton, $CCl_3 . CH(OH) . CH_2 . CO . CH_3$. (Diese Berichte XXV, 794.)

einer Verbindung, welche intermediär ist zwischen dem Wurtz'schen Aldol und dem von Heintz[1]) aus Aceton dargestellten Diacetonalkohol.

Dieser Körper, für den ich den Namen Hydracetylaceton vorschlage, ist eine ketonartig riechende Flüssigkeit von glycolartiger Consistenz, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und unter einem Druck von 19 mm bei 77—78° siedend; ihr specifisches Gewicht (bei 15°) beträgt 0.978.

Vom Aldol unterscheidet sich das Hydracetylaceton dadurch, dass es auch bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destillirbar ist; es siedet dann ohne merkliche Wasserabspaltung bei 176—177°. Auffallend ist, dass bei der Reihe: Aldol, $C_4H_8O_2$, Hydracetylaceton, $C_5H_{10}O_2$, und Diacetonalkohol, $C_8H_{12}O_2$, der Siedepunkt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nicht steigt, sondern sinkt; Aldol ist die höchstsiedende, Diacetonalkohol die niedrigstsiedende Verbindung, der Siedepunkt des Hydracetylacetons liegt in der Mitte.

Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Ketoalkohol leicht zu einem krystallinischen, bei 86—87° schmelzenden Phenylhydrazon.

Zur Ueberführung des Hydracetylacetons in Aethylidenaceton braucht ersteres nur mit Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht zu werden. Destillirt man dann die Mischung, entfernt die Essigsäure durch Schütteln mit Potaschelösung und rectificirt, so erhält man das Aethylidenaceton als eine farblose, bei 122° siedende Flüssigkeit von ähnlichem, aber doch nicht so scharf stechendem Geruch wie demjenigen des Crotonaldehyds. Das specifische Gewicht (bei 15°) beträgt 0.861.

In Gemeinschaft mit Hrn. Niegemann bin ich damit beschäftigt, auch die Einwirkung des Formaldehyds auf Aceton zu untersuchen. Lassen sich auch hier die correspondirenden Producte (Methylenaceton, $CH_3.CO.CH:CH_2$ und Hydroformylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2(OH)$) gewinnen, so würden damit die Acetylverbindungen der wichtigsten Aethanderivate, der Essigsäure, des Acetaldehyds, des Aethylalkohols, des Aethylens und des Aethans selbst, bekannt sein:

1) $CH_3.CO.CH_2.COOH$. Acetylirte Essigsäure.
2) $CH_3.CO.CH_2.COH$ . . Acetylirter Aldehyd[2]).
3) $CH_3.CO.CH_2.CH_2(OH)$ Acetylirter Alkohol (noch unbekannt).
4) $CH_3.CO.CH:CH_2$ . . Acetylirtes Aethylen (noch unbekannt).
5) $CH_3.CO.CH_2.CH_3$ . . Acetylirtes Aethan (Methyläthylketon).

[1]) Ann. d. Chem. 178, 346.

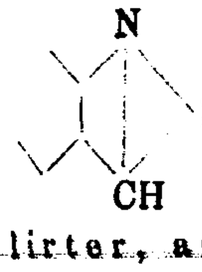
[2]) Vergl. Claisen und Stylos, diese Berichte XXI, 1144 und spätere Mittheilungen; nach neueren Untersuchungen nur in der tautomeren Form des Acetvinylalkohols, $CH_3.CO.CH:CH(OH)$ existenzfähig (vergl. diese Berichte XXV, 1776).

472. C. Paal und E. Fritzweiler: Ueber das 2-(*n*)-*p*-Tolylindazol.

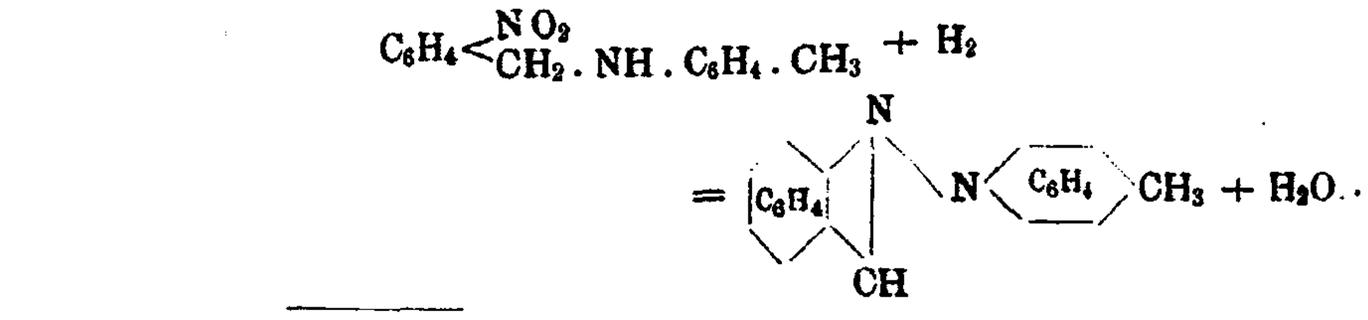
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. October.)

Vor ungefähr einem Jahre berichtete der Eine von uns [1]) über eine neue Synthese von Indazolderivaten vom Typus:



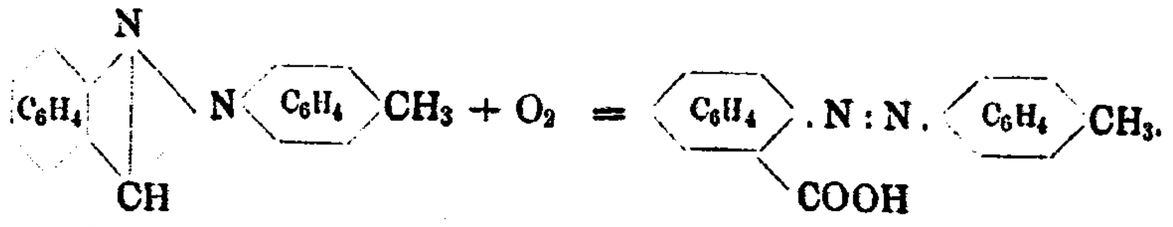
N . R, welche sich auf die Reduction *o*-nitrobenzylirter, aromatischer Amine gründet. Es wurden bisher *o*-Nitrobenzylanilin, *o*-Nitrobenzyl-*p*-chlor- und *p*-bromanilin und *o*-Nitrobenzyl-*p* phenetidin in die entsprechenden Indazolderivate übergeführt (l. c.). Letztere zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, durch Behandlung mit Chromsäure nahezu quantitativ zu *o*-Azocarbonsäuren oxydirt zu werden, die sich ihrerseits durch Reduction je nach den Versuchsbedingungen in *o*-Hydrazo- bezw. Benzidincarbonsäuren überführen lassen. Diese Reactionen sind bisher nur bei der vom 2-(*n*)-Phenylindazol derivirenden *o*-Azobenzolcarbonsäure näher studirt worden (l. c.). Aus dem *p*-Chlor- und *p*-Bromphenylindazol wurden die betreffenden *o*-Azocarbonsäuren dargestellt und diese zu Hydrazosäuren reducirt. Eine Umlagerung der letzteren in Benzidinderivate erscheint ausgeschlossen, da in den erwähnten Säuren je eine *p*-Stelle des einen Benzolkernes durch Chlor resp. Brom besetzt ist. In welcher Art bei diesen *p*-substituirten Azosäuren die Reduction in saurer Lösung verläuft, konnte zur Zeit wegen Mangel an Material noch nicht festgestellt werden. Um dieser Frage näher treten zu können, suchten wir ein besonders leicht zugängliches, in der Seitenkette *p*-substituirtes Indazol auf synthetischem Wege darzustellen. Wir gingen von dem schon durch Lellmann und Stickel [2]) erhaltenen, leicht beschaffbaren *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin aus und unterwarfen dasselbe der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure. Hierbei entsteht das leicht isolirbare 2-(*n*)-*p*-Tolylindazol in guter Ausbeute:



[1]) Diese Berichte XXIV, 959 und 3058.

[2]) Diese Berichte XIX, 1604.

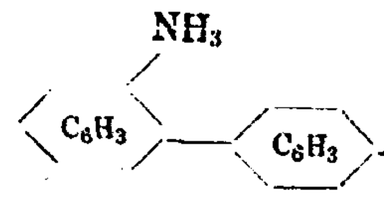
Dieses liefert bei der Oxydation mit Chromsäure die *p*-Toluol-*o*-azobenzoësäure:



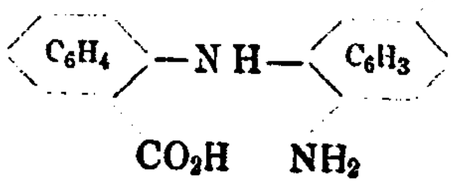
Durch Reduction derselben in ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erhielten wir die entsprechende Hydrazosäure:

$$COOH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH_3 + H_2 = COOH.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4CH_3.$$

Anders verläuft die Reduction bei Gegenwart von Mineralsäuren. Eine Umlagerung der Hydrazosäure in ein Derivat des Benzidins war hierbei ausgeschlossen, wohl aber konnte eine Spaltung in *p*-Toluidin und *o*-Amidobenzoësäure eintreten. Es ist uns aber nicht gelungen, diese Verbindungen unter den Reductionsproducten nachzuweisen, dagegen entsteht in reichlicher Menge eine mit der Toluolhydrazobenzoësäure isomere, basische Säure $C_{14}H_{14}N_2O_2$. Eine Spaltung des Moleküls hat nicht stattgefunden. Es bleibt demnach nur die Möglichkeit, dass die Azosäure bei der Reduction in mineralsaurer Lösung entweder in ein Derivat des Diphenylins von folgender Constitution:



übergegangen sei, oder dass jene eigenthümliche Umlagerung stattgefunden habe, wie sie in neuester Zeit von P. Jacobson und W. Fischer[1]), O. N. Witt und C. Schmidt[2]) und von E. Täuber[3]) beobachtet wurde, welche von *p*-substituirten Azoverbindungen zu Abkömmlingen des *o*-Amidodiphenylamins führt. In unserem Falle musste sich nach Analogie der von den eben erwähnten Forschern gemachten Erfahrungen aus der bei der Reduction intermediär erstandenen *p*-Toluolhydrazobenzoësäure eine Carbonsäure des *o*-Amidotolylphenylamins von der möglichen

Formel:  bilden.

[1]) Diese Berichte XXV, 992.
[2]) Diese Berichte XXV, 1013.
[3]) Diese Berichte XXV, 1019.

Wenn auch der Schluss des Sommersemesters uns verhindert hat, den sicheren Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen, so können wir zur Stütze derselben wenigstens anführen, dass die neue Säure im Gegensatz zur Benzidincarbonsäure (l. c.), welche zwei Moleküle Salzsäure bindet, nur ein Monochlorhydrat liefert. Wäre die fragliche Säure eine methylirte Diphenylincarbonsäure, so müsste man erwarten, dass diese zwei Amidogruppen enthaltende Verbindung ebenso wie die Benzidincarbonsäure ein Bichlorhydrat bilden würde. Von einer *o*-Amidotolylphenylamincarbonsäure lässt sich dagegen nur die Existenz eines beständigen, einfach sauren Salzes voraussetzen, weil die in derselben vorhandene Imidgruppe, welche die beiden aromatischen Kerne verknüpft, infolge ihrer geringen Basicität Salzsäure nicht zu binden vermag. In der That bilden auch die von Jacobson und Fischer (l. c.) und O. N. Witt und Schmidt (l. c.) beschriebenen Verbindungen ebenso wie unsere Säure nur Monochlorhydrate.

2-(*n*)-*p*-Tolylindazol[1]), $C_6H_4 \begin{cases} N \\ | \\ CH \end{cases} > N . C_6H_4 . CH_3$.

Zur Darstellung desselben wird *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin (1 Th.) in wenig absolutem Alkohol gelöst, granulirtes Zinn (1 Th.) zugegeben und die Flüssigkeit unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure rückfliessend gekocht, bis fast alles Zinn in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten krystallisirt das Zinndoppelsalz des Indazols in warzenförmigen, aus feinen weissen Nadeln bestehenden Gebilden aus. Die vom Doppelsalz abgesogene Mutterlauge enthält nun noch geringe Mengen des Indazols neben *p*-Toluidin, das seine Entstehung einem nebenbei verlaufenden Spaltungsprocesse verdankt. Zur Gewinnung des freien Tolylindazols wurde das Zinndoppelsalz mit überschüssigem gelben Schwefelammon innig verrieben, einige Zeit schwach erwärmt, mit Wasser verdünnt und der Niederschlag, welcher die freie Base neben wenig Schwefelzinn enthält, abfiltrirt.

Durch Auskochen mit absolutem Alkohol wird dem Rückstande das Tolylindazol entzogen, das aus der eingeengten Lösung in schönen, langen, weissen Spiessen krystallisirt. Es schmilzt bei 105° und

[1]) Die Bezeichnung der Stellung der Seitenketten im Indazolkern geschieht nach folgendem Schema:

destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Die Base ist leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Essigäther, Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$
C	80.97	80.77 pCt.
H	6.01	5.77 »
N	13.38	13.46 »

Das *p*-Tolylindazol besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Es löst sich in heisser, concentrirter Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in weissen Nadeln aus. Wasser dissociirt das Salz vollkommen.

p-Toluol-*o*-azobenzoësäure, $CH_3 . C_6H_4 . N : N . C_6H_4 . CO_2H$.

p-Tolylindazol (1 Mol.) wurde in Eisessig gelöst, Chromsäure (2 Mol.) in essigsaurer Lösung eingetragen, die Mischung bis zur deutlichen Grünfärbung gekocht und nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt. Das Oxydationsproduct wird dadurch als krystallinisch erstarrendes Oel abgeschieden. Zur Reinigung behandelt man die fest gewordene Masse mit verdünntem Ammoniak, filtrirt und fällt die Azosäure durch Zusatz von Salzsäure.

Hat man zur Oxydation nur die theoretische Menge von Chromsäure angewendet, so bleibt ein nicht unbeträchtlicher, in Ammoniak unlöslicher Rückstand von unangegriffenem Tolylindazol. Man nimmt daher zweckmässig einen Ueberschuss des Oxydationsmittels. Das Auftreten einer durch weitergehende Oxydation eventuell entstandenen Azodicarbonsäure konnte hierbei nicht nachgewiesen werden.

Die reine *p*-Toluolazobenzoësäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, rothen, bei 115° schmelzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, lösen. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
C	69.98	70.00 pCt.
H	5.19	5.00 »
N	11.62	11.66 »

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich. In der neutralen, wässrigen Lösung des Ammonsalzes erzeugen Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalze keine Fällungen. Aluminiumchlorid bewirkt einen rothen, flockigen Niederschlag, der sich in Wasser beim Erhitzen nicht löst, dabei aber zu einer rothen Masse zusammenschmilzt. Kupferacetat erzeugt eine hellgrüne, flockige Fällung. Das

Silber- und Bleisalz bilden orangegefärbte Niederschläge. Ersteres ist in heissem Wasser etwas löslich. Das Quecksilberoxydsalz stellt einen rothen, harzigen Niederschlag dar.

p-Toluolhydrazo-o-benzoësäure, $CH_3 . C_6H_4 . NH . NH . C_6H_4 . CO_2H$.

Löst man die Azosäure in verdünntem Ammoniak und giebt unter gelindem Erwärmen Zinkstaub hinzu, so wird die ursprünglich orange gefärbte Lösung in kürzester Zeit farblos. Sie enthält nun das Ammonsalz der Hydrazosäure, welche auf Zusatz von Mineralsäuren in weissen, krystallinischen Flocken ausfällt. Ebenso glatt geht die Reduction der Azosäure in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub und Essigsäure vor sich. Man braucht die farblos gewordene Lösung nur in Wasser zu filtriren, um die neue Säure als krystallinische Fällung zu erhalten. Sie ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in grossen, schwach gelblich gefärbten Blättern vom Schmelzpunkt 144°. Wie alle Hydrazoverbindungen ist auch diese Säure leicht oxydirbar. In Lösung geht sie schon durch den Sauerstoff der Luft unter Rothfärbung allmählich in die Azosäure über.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$
C	69.18	69.42 pCt.
H	6.07	5.78 »

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung auf Zusatz von concentrirter Natronlauge in glänzenden Blättchen ab, welche sich beim Erwärmen in Oeltröpfchen verwandeln.

Die neutrale wässrige Lösung eines Alkalisalzes der Säure giebt mit Chlorbaryum einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich in der Hitze löst.

Zink- und Bleisalze erzeugen, erstere eine weisse, gallertige, letztere eine pulverige Fällung. Das Silbersalz bildet im Augenblicke des Entstehens einen weissen Niederschlag, der sich sogleich schwarz färbt. Das Quecksilberoxydsalz stellt einen gelblichen, das Kupfersalz einen dunkelgrünen flockigen Niederschlag dar.

Isomere Säure $C_{14}H_{14}N_2O_2$.

Erhitzt man *p*-Toluolazobenzoësäure in Alkohol gelöst mit Zinn und concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschusse auf dem Wasserbade, so macht sich die rasch verlaufende Reduction durch heftiges Aufsieden der Flüssigkeit bemerkbar. Damit die Reaction nicht zu stürmisch werde, darf die Salzsäure nur in kleinen Antheilen zugegeben werden.

Schon im Beginne der Reduction scheidet sich das Zinndoppelsalz der Säure in weissen Nadeln aus, bis schliesslich die ganze Flüssigkeit zu einem steifen Krystallbrei gesteht. Das durch Absaugen von der Mutterlauge getrennte Salz wird in Wasser gelöst und mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzt, welches die Abscheidung der freien Säure in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlages bewirkt. Die Fällung wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung getrocknet und abdestillirt. Die neue Säure hinterbleibt als krystallinische Masse, welche man am besten aus Essigäther umkrystallisirt. Wir erhielten so kurze, zu Büscheln vereinigte weisse Nadeln vom Schmp. 198°, die sich bei längerem Liegen an der Luft durch Oxydation oberflächlich braun färben und sich in verdünnten Mineralsäuren, Aether, Alkohol, Essigäther, Aceton und Benzol lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$
C	69.58	69.42 pCt.
H	5.98	5.78 «

Die Säure bildet in Wasser leicht lösliche Alkalisalze, die sich auf Zusatz von concentrirten Alkalilaugen krystallinisch abscheiden. Eine Lösung des Natronsalzes wird durch Chlorbaryum weiss, flockig, durch Chlorzink gallertig, durch Bleiacetat weiss, pulverig gefällt. Das Silbersalz stellt einen weissen, schweren Niederschlag dar, der sich beim Erhitzen unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2 . HCl$, erhielten wir durch Auflösen der Säure in heisser Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in weissen Nadeln ab, die bei 245° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen. Es ist fast unlöslich in concentrirter Salzsäure, leichter löst es sich in heissem Wasser und Alkohol.

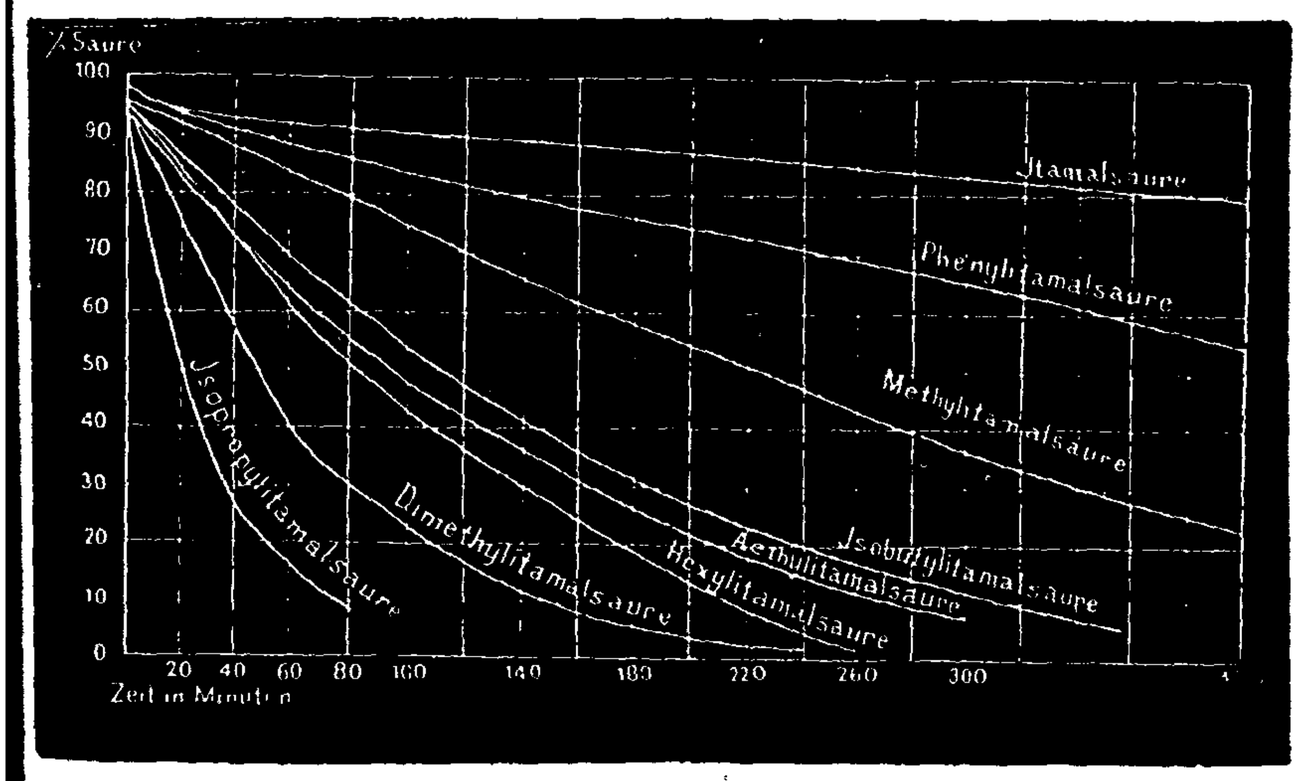
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2HCl$
HCl	13.17	13.11 pCt.

Mit Versuchen zur Feststellung der Constitution der neuen Säure sind wir beschäftigt.

473. Ed. Hjelt: Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Lactonbildung bei zweibasischen γ-Oxysäuren.

(Eingegangen am 19. October, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Anschluss an meine früheren Bestimmungen der relativen Lactonbildungsgeschwindigkeit bei einfachen γ-Oxysäuren[1]) habe ich eine Anzahl lactongebender zweibasischer Säuren in nämlicher Hinsicht untersucht. Ein verhältnissmässig leicht zugängliches Material für solche Bestimmungen boten die Alkylitamalsäuren bezw. Alkylparaconsäuren, welche nach Fittig's Methode[2]) durch Condensation zwischen Aldehyden und Bernsteinsäure dargestellt wurden. Die Versuchsanordnung war die früher beschriebene. Nur wurde statt 0.0055 Mol. die Hälfte oder 0.00275 Mol. in Grammen zu jeder Versuchsreihe genommen. Da die Lactonbildung bei den zweibasischen Säuren bei 100° überhaupt allzu schnell verläuft, um sie gut verfolgen zu können, mussten die Bestimmungen bei einer niedrigeren Temperatur gemacht werden. Zur Untersuchung kamen Itamalsäure, Methylitamalsäure, Aethylitamalsäure, Diateribinsäure (Dimethylitamalsäure), Isopropylitamalsäure, Isobutylitamalsäure, Hexylitamalsäure und Phenylitamalsäure.



Die Versuchszahlen sind an anderer Stelle veröffentlicht[3]). Ich gebe hier nur eine graphische Zusammenstellung des Reactionsverlaufes bei den verschiedenen Säuren.

[1]) Diese Berichte XXIV, 1236.
[2]) Ann. d. Chem. 255, 1.
[3]) Acta. Soc. Scient. fennic. XIV, 13.

Bei allen Säuren, ausser der einfachen Itamalsäure, zeigen die nach der für Reactionen zweiter Ordnung gültigen Formel ausgerechneten Coëfficienten einen Zuwachs bei fortschreitendem Process. Die Ursache dieses Zuwachses, welcher auch bei der Phtalidbildung beobachtet wurde, liegt nach Untersuchungen von Collan[1]) in dem bei Verlauf des Processes zunehmenden Dissociationsgrad der »autokatalysirenden« Säure, welcher, um Reactionsconstanten zu erhalten, in der Formel berücksichtigt werden muss. Bei den zweibasischen Säuren gestaltet sich der Vorgang noch complicirter, weil das Reactionsproduct selber eine Säure (einbasische) ist.

Bei den jetzt untersuchten Säuren geht die Lactonbildung viel schneller von statten als bei den einbasischen Oxysäuren. Eintritt von Carboxyl in das Molekül begünstigt somit die innere Wasserabspaltung. Einen directen Vergleich in der Hinsicht lassen die Zahlen indessen nicht zu, da die Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen (55° und 100°) ausgeführt sind.

Vergleicht man die verschiedenen Säuren unter sich, so findet man, dass die Reactionsgeschwindigkeiten bei der Lactonbildung sehr verschieden sind. Wie die γ-Oxybuttersäure bedeutend träger als ihre Homologen in ihr Lacton übergeht, so findet die Reaction auch bei der dieser entsprechenden einfachen Itamalsäure verhältnissmässig langsam statt.

Eintritt von Alkylen beschleunigt auch hier den Process, die verschiedenen Alkyle wirken aber sehr verschieden. Die Grösse des Alkyls ist hierbei nicht bestimmend, so nämlich, dass überhaupt bei zunehmender Moleculargrösse der Säure die Lactonbildungsgeschwindigkeit zunähme. Ordnet man die Radicale nach ihrem beschleunigenden Einfluss, so erhält man folgende Reihe:

Phenyl, Methyl, Isobutyl, Aethyl, Hexyl, Dimethyl und Isopropyl. Zum Beispiel 50 pCt. der Oxysäuren werden (bei 55°) in folgenden Zeiten in Lactonsäuren übergeführt:

		Berechnet
Itamalsäure	circa	1.900 Min.
Phenylitamalsäure		475 »
Methylitamalsäure		222 »
Isobutylitamalsäure		110 »
Aethylitamalsäure		100 »
Hexylitamalsäure		82 »
Dimethylitamalsäure		49 »
Isopropylitamalsäure		22 »

Phenyl übt somit den kleinsten Einfluss aus, es erhöht die Geschwindigkeit viermal, Methyl erhöht acht- und Isobutyl circa sechzehn-

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. X, 1 (vergl. auch Henry, ibidem).

mal. Zwischen dem Einfluss des Isobutyls und Aethyls ist die Verschiedenheit eine ganz geringe, doch liegt sie wohl ausserhalb des Gebietes der Versuchsfehler. Bemerkenswerth ist die grosse Verschiedenheit zwischen der isomeren Aethyl- und Dimethylitamalsäure (vergl. *n*-Oxycapronsäure und Oxyisocapronsäure [1]), indem bei letzterer die Wasserabspaltung doppelt schneller geht als bei ersterer. Isopropyl übt den grössten Einfluss aus.

Es würde von grossem Interesse sein, die Affinitätscoëfficienten der betreffenden Oxysäuren durch Ermittelung ihres elektrolytischen Dissociationsgrades zu bestimmen. Dies wird aber mit Hinsicht auf die Unbeständigkeit der Säuren kaum auszuführen sein. Aus den Bestimmungen Walden's [2]) der Affinitätscoëfficienten der monoalkylsubstituirten Bernsteinsäuren geht indessen hervor, dass die Alkyle in verhältnissmässig geringem Grade auf die Grösse der Coëfficienten einwirken und gar nicht nach derselben Reihe wie oben angegeben.

Die Ursache dieses verschiedenen Einflusses der Radicale in Bezug auf Lactonbildungsgeschwindigkeit muss wohl auf räumlichen Configurationsverhältnissen beruhen. Es wäre aber noch zu früh, in dieser Hinsicht irgend welche Speculationen zu machen.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

---

474. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure.

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

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Die bei der Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf verschiedene Fettkörper mit leicht ersetzbaren Wasserstoffatomen, namentlich auf 1.3-Diketoverbindungen, sich abspielenden Vorgänge sind noch in ein gewisses Dunkel gehüllt, weil man nach den vorliegenden Erfahrungen nicht vorhersagen kann, ob dabei Hydrazone oder gemischte Azoverbindungen entstehen.

Die Erkenntniss naher Beziehungen zwischen beiden Körperschaften datirt von der wichtigen Entdeckung R. Meyer's [3]), dass

---

[1]) loc. cit.
[2]) Zeitschr. für phys. Chem. VIII.
[3]) Diese Berichte XXI, 118; XXIV, 1241.

die Benzolazomalonsäure aus Malonsäure und Diazobenzol identisch ist mit dem Mesoxalsäure-phenylhydrazon aus Mesoxalsäure und Phenylhydrazin. Diese Verbindung wird, obwohl der strenge Beweis dafür noch aussteht, allgemein als ein Hydrazon aufgefasst, und mit Recht, denn sie giebt nicht nur die Bülow'sche Reaction, sondern wird auch, wie ich gesehen habe, in Form ihres sauren Esters beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid leicht acetylirt, was mit der Hydrazonformel $C_6H_5NH.N:C(COOH)_2$, nicht aber mit der Azoformel $C_6H_5N:N.CH(COOH)_2$ in Einklang zu bringen ist.

Wie R. Meyer betont, erhält man dieses Hydrazon aus Malonsäureester nur bei Einhaltung gewisser Bedingungen. Unter davon abweichenden Umständen entsteht, wie ich vor einem Jahr beiläufig mittheilte[2]), ein anderer, in rothen Nadeln krystallisirender Körper. Da demnach die Reaction zwischen Malonsäure und Diazobenzol je nach den Versuchsbedingungen verschieden ausfällt, war sie möglicherweise besonders geeignet, die bei der Einwirkung von Diazobenzol auf 1.3-Diketoverbindungen stattfindenden Vorgänge aufzuklären. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde das Verhalten der Malonsäure gegen Diazobenzol eingehender studirt.

Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Malonester liegen ausser der bekannten Arbeit von R. Meyer nur eine Beobachtung von P. Griess[3]) und eine Notiz von v. Richter und Münzer[4]) vor. Das Verhalten der freien Malonsäure scheint noch nicht untersucht worden zu sein.

Ich liess daher zunächst äquivalente Mengen von Diazobenzolchlorid und Malonsäure in essigsaurer Lösung auf einander wirken, bekam dabei aber statt des erwarteten Mesoxalsäure-hydrazons einen in feinen rothen Nädelchen sich abscheidenden Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4$ (Schmp. 116—119°). Als hierauf die Natriumverbindung des Malonesters in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Diazobenzolchlorid behandelt wurde, entstand statt Mesoxalsäure-hydrazon wieder ein rother Körper, welcher, je nachdem Methyl- oder Aethylalkohol als Lösungsmittel Verwendung gefunden hatte, die Formel $C_{15}H_{14}N_4O_2$ (Schmp. 135°) oder $C_{16}H_{16}N_4O_2$ (Schmp. 117.5°) besass. Beide Verbindungen liefern bei der Verseifung die nämliche Säure $C_{14}H_{12}N_4O_2$ (Schmp. 162—163°), aus welcher sie durch Esterificirung wieder dargestellt werden können, so dass sie als Methyl- und Aethylester dieser Säure betrachtet werden müssen.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3256 Anm.
[2]) Diese Berichte XVIII, 962.
[3]) Diese Berichte XVII, 1930.

War die Constitution dieser Verbindungen vorerst auch noch unbekannt, so konnte doch aus ihrem hohen Stickstoffgehalt — die Moleculargrösse stand fest — gefolgert werden, dass sie aus Malonsäure durch den Eintritt von zwei Molekülen Diazobenzol entstanden waren und dass dieselben und ähnliche Substanzen sich bilden müssten, wenn zwei Diazobenzole etappenweise in die Malonsäure eingeführt werden. Dieser Gedanke war so zu verwirklichen, dass man an Stelle der Malonsäure das Mesoxalsäure-hydrazon mit Diazobenzol behandelte. Zunächst wurde statt dieser Verbindung ihr saurer Ester,

$$C_6H_5NH.N:C<\begin{matrix}COOH\\COOC_2H_5\end{matrix},$$

verwendet, welcher als Abfallproduct bei einer anderen Arbeit leicht zugänglich war — ein glücklicher Griff, weil dadurch ohne Schwierigkeit ein klares Bild von den bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure stattfindenden Vorgängen aufgerollt wurde.

Lässt man auf das Natronsalz des Mesoxalestersäure-hydrazons eine äquimoleculare Menge Diazobenzolchlorid einwirken, so tritt unter gleichzeitiger Abspaltung des Carboxyls die Benzolazogruppe an deren Stelle nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH.N:C<\begin{matrix}COOH\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5N_2OH = \begin{matrix}C_6H_5N:N\\C_6H_5NH.N\end{matrix}\!\!>\!C.COOC_2H_5 + CH_2O_3.$$

Der Vorgang erinnert u. A. an die von Limpricht[1]) und von v. Kostanecki und Zibell[2]) beobachtete Bildung von Oxyazobenzol aus *p*-Oxybenzoësäure und Diazobenzol, wobei ebenfalls die Carboxylgruppe durch die Azogruppe verdrängt wird. Obiger Formel entsprechend ist die neue Verbindung nichts anderes als das Hydrazon des Benzolazoglyoxylsäureesters. Um die Nomenclatur der Azohydrazone, wie man Verbindungen, welche gleichzeitig Azokörper und Hydrazone sind, nennen kann, zu vereinfachen, wird für die allen Azohydrazonen gemeinsame Gruppe $\begin{matrix}C_6H_5N:N\\C_6H_5NH.N\end{matrix}\!\!>\!C$ die Bezeichnung Formazyl vorgeschlagen.

Dies geschieht im Einverständniss mit Herrn Bamberger, welcher unabhängig von mir und auf anderem Wege zu derselben Körpergruppe und, wie aus seiner gleichzeitigen Publication hervorgeht, auch zu denselben Resultaten gelangt ist. Das oben genannte

---

[1]) Ann. d. Chem. 263, 336.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1696.

Azohydrazon wird demnach als Formazylcarbonsäureäthylester beschrieben werden [1]).

Der Formazylcarbonsäureäthylester erwies sich als identisch mit dem oben erwähnten, aus Natriummalonester und trocknem Diazochlorid in alkoholischer Lösung entstehenden Körper vom Schmelzpunkt 117.5°, dessen Bildung, wie auch die des Methylesters in Holzgeistlösung, auf diesem Wege sich jetzt einfach erklärt.

Mit dieser Annahme steht auch die Bildung einer Acetylverbindung durch Essigsäureanhydrid und die Verseifbarkeit zu der schon genannten Säure, dem Hydrazon der Benzolazoglyoxylsäure oder einfacher Formazylcarbonsäure (Schmp. 102—103°)

$$\begin{matrix} C_5H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>\!\!=C.COOH,$$

im Einklang. Ferner geht diese Säure, wie es die Formel verlangt, durch Kohlensäureabspaltung in das rothe Hydrazon des Benzolazoformaldehyds, d. i. Formazylwasserstoff

$$\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>CH$$

über, während beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Acetylirung die gelbe Acetylverbing

$$\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5N(COCH_3)N \end{matrix}\!\!>CH$$

vom Schmp. 188—189° entsteht, welche durch Kali wiederum zu der vorgenannten Verbindung verseift wird.

Der Formazylwasserstoff erwies sich als identisch mit dem schon angeführten Product aus freier Malonsäure und Diazobenzol, dessen Bildung einfach so zu erklären ist, dass das zunächst entstehende Mesoxalsäure-hydrazon sich sofort mit einem zweiten Molekül Diazobenzol unter Kohlensäureabspaltung nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH.N:C(COOH)_2 + C_6H_5N_2OH = \begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>CH + CO_2 + CH_2O_2$$

umsetzt. Bemerkenswerth ist, dass diese Reaction bei der Einwirkung äquimolecularer Mengen von Malonsäure und Diazobenzol, ja auch bei

---

[1]) Bezüglich der Nomenclatur von Azohydrazonen, in welchen an Stelle von Phenyl sich andere Gruppen befinden, verweise ich auf die Mittheilung von Hrn. Bamberger.

noch grösserem Ueberschuss der Säure, als Hauptreaction verläuft, während man unter diesen Umständen doch lediglich die Bildung von Mesoxalsäurehydrazon erwarten sollte.

Es mag hier eingeschaltet werden, dass die nämliche Verbindung auch nach einer principiell verschiedenen Reaction neben Formylphenylhydrazin entsteht, wenn Ameisenester und Phenylhydrazin mit einander erhitzt werden. Diese Bildungsweise ist so zu deuten, dass die zuerst entstandene Formylverbindung ein zweites Molekül Phenylhydrazon aufnimmt:

$$C_6H_5NH.NH.CHO + C_6H_5NH.NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5NH.NH \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>CH + H_2O$$

und der so gebildete Hydrazokörper durch Oxydation[1]) unter Wasserstoffverlust in das Azohydrazon $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>CH$ übergeht.

Die bisher aufgezählten Verbindungen entstehen durch Eintritt einer Benzolazogruppe in das Molekül des Mesoxalsäurehydrazons. Damit ist aber die Reactionsfähigkeit des letzteren gegen Diazobenzol nicht erschöpft, sondern es vermag noch eine zweite Benzolazogruppe zu binden. Lässt man nämlich auf den Ester, welcher aus dem Mesoxalestersäurehydrazon und Diazobenzol entsteht oder besser auf die durch Verseifung daraus erhaltene Säure $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>C.COOH$ auf's Neue Diazobenzol einwirken, so wiederholt sich die vorhergegangene Reaction, indem das Carboxyl wieder durch $C_6H_5N_2$ verdrängt wird:

[1]) Bemerkenswerth ist, dass bei dieser Hydrazoverbindung die zwei Wasserstoffatome der Hydrazogruppe wegoxydirt werden, während die sonst so ähnliche Phenylhydrazidoessigsäure $C_6H_5NH.NH.CH_2.COOH$ bei der Oxydation je ein Wasserstoffatom der Methylen- und der benachbarten Imidogruppe verliert und in das Hydrazon der Glyoxylsäure $C_6H_5NH.N:CH.COOH$ übergeht. (Elbers, Ann. d. Chem. 227, 354.) Dies Verhalten scheint darauf hinzudeuten, dass die Tendenz zur Bildung der Atomgruppirung N:C:N möglicherweise ebenso gering ist, wie für die Gruppe C:C:C. Ferner spricht dafür die weiter unten mitzutheilende Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Mesoxalsäure-hydrazon nicht das Dihydrazon, $C_6H_5NH.N:C:N.NH\,C_6H_5$, sondern das Disazohydrazon

$$C_6H_5NH.N:C<\begin{matrix} N:N\,C_6H_5 \\ N:N\,C_6H_5 \end{matrix}$$

entsteht. Die Constitutionsformel des sog. Carbodiphenyldiimides von Weith, $C_6H_5N:C:N\,C_6H_5$, sollte einer Revision unterzogen werden.

$$\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>C.COOH + C_6H_5N_2OH =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>C.N:NC_6H_5 + CH_2O_3.$$

Die dunkelrothe, äusserst charakteristische Verbindung (Schmp. 162—163°) ist das Hydrazon des Disbenzolazoformaldehydes und wird als Formazylazobenzol beschrieben werden.

Diese Bildungsweise ist aber nicht die einzige. Die nämliche Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Formazylwasserstoff, indem der Methinwasserstoff durch die Benzolazogruppe substituirt wird, ferner erhält man sie aus Mesoxalsäurehydrazon $C_6H_5NH.N:C(COOH)_2$, wenn beide Carboxyle gleichzeitig durch zwei Azogruppen verdrängt werden, und endlich aus Glyoxylsäure-hydrazon $C_6H_5NH.N:C<^{H}_{COOH}$, wo dann sowohl der Wasserstoff als das Carboxyl zwei Azogruppen Platz machen. So erscheint das Formazylazobenzol als das Endproduct der Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure und deren hier angeführte Derivate, wodurch auch ihr regelmässiges Auftreten als Nebenproduct bei der Darstellung dieser Verbindungen erklärt wird.

Die Fähigkeit des Diazobenzols in Hydrazonen, in welchen die Gruppe $C_6H_5NH.N:C<$ mit Wasserstoff oder Carboxyl in Verbindung steht, die letzteren zu verdrängen, scheint auf einer allgemeinen Reaction, welche in essigsaurer oder alkalischer Lösung stattfindet, zu beruhen. So liefern z. B. Benzaldehydhydrazon, $C_6H_5NH.N:C<^{H}_{C_6H_5}$ und Phenylglyoxylsäure-hydrazon $C_6H_5NH.N:C<^{COOH}_{C_6H_5}$, letztere unter Kohlensäureabspaltung, die nämliche Verbindung, welche rothe Blättchen von grünem Reflex, Schmelzpunkt ungefähr 175°, bildet und vermuthlich das Azohyrazon $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$, d. i. Formazylphenyl darstellen.

So liefert Phenylglyoxal-hydrazon $C_6H_5NH.N:C<^{H}_{COC_6H_5}$ mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid rothe, grünlich reflectirende Nadeln vom Schmelzpunkt 142°, wahrscheinlich Formazylphenylketon $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>C.COC_6H_5$, während das sonst so ähnliche Hydrazon des Diacetyls $C_6H_5NH.N:C<^{CH_3}_{COCH_3}$ natürlich nicht in

diesem Sinne reagiren kann, weil darin das reactionsfähige Wasserstoffatom durch die Methylgruppe vertreten ist[1]). Ferner wird Brenztraubenaldehyd-hydrazon $C_6H_5NH.N:C<^{H}_{COCH_3}$ mit Diazobenzol Formazylmethylketon $C_6H_5N:N\diagdown \atop C_6H_5NH.N\diagup\!\!=\!\!\diagup C.COCH_3$ liefern müssen, was jetzt durch Bamberger bestätigt wird. Herr Bamberger hat nämlich, wie er mir nach Niederschreiben dieser Zeilen mittheilt, nachgewiesen, dass der von ihm auf die angedeutete Weise erhaltene Körper[2]) nicht, wie er früher annahm, das symmetrische Dihydrazon des Mesoxalaldehydes ist, sondern thatsächlich obige Constitution besitzt, was Claisen[3]) vermuthungsweise ausgesprochen hat. Endlich giebt Glyoxalosazon mit Diazobenzol eine rothe Substanz, welche jedenfalls Diformazyl $\begin{matrix} C_6H_5N:N\diagdown & & \diagup N:NC_6H_5 \\ & C.C & \\ C_6H_5NH.N\diagup & & \diagdown N.NHC_6H_5 \end{matrix}$ ist.

Das oben erwähnte Formazylazobenzol vom Schmelzpunkt 162—163° erinnerte durch Habitus und Schmelzpunkt an eine Verbindung, welche vor einem Jahre gleichzeitig von Bamberger[4]) aus Brenztraubenaldehyd-hydrazon $C_6H_5NH.N:C<^{H}_{COCH_3}$ und Diazobenzol, und von Jenisch und v. Pechmann[5]) aus Acetondicarbonsäure resp. dem irrthümlicherweise[6]) als Disbenzolazoaceton beschriebenen Dihydrazon des Mesoxalaldehydes

$$C_6H_5.NH.N:CH.CO.CH:N.NH.C_6H_5$$

und Diazobenzol erhalten worden war. Ein näherer Vergleich ergab die Identität der beiden Substanzen.

Die eben genannten Bildungsweisen des Formazylazobenzols sind nicht schwierig zu erklären, wenn man annimmt, dass das Diazobenzol nicht nur Wasserstoffe und Carboxyle, welche mit der Gruppe $C_6H_5NH.N:C<$ verbunden sind, zu verdrängen und durch die Benzolazogruppe zu ersetzen vermag, sondern auch Säureradicale, welche diese Stelle einnehmen. Demnach ist die Bildung des Form-

---

[1]) In manchen Fällen wird sich auf das verschiedene Verhalten der Hydrazone von Aldehyden und Ketonen gegen Diazobenzol eine Unterscheidung dieser beiden Körperklassen gründen lassen, indem dabei nur die Ersteren Azohydrazone liefern können.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2793; 3260.

[3]) Diese Berichte XXV, 746.

[4]) Diese Berichte XXIV, 3264.

[5]) Diese Berichte XXIV, 3259.

[6]) Vergl. die folgende Mittheilung.

azylazobenzols aus Brenztraubenaldehyd-hydrazon und Diazobenzol so zu deuten, dass letzteres durch den Eintritt einer Benzolazogruppe zunächst in ein Azohydrazon,

$$C_6H_5NH.N:C<^{H}_{COCH_3} + C_6H_5N_2OH = \begin{matrix} C_6H_5NH.N \\ C_6H_5N:N \end{matrix}\!\!>\!C.COCH_3 + H_2O,$$

d. i. Formazylmethylketon und dieses dann durch den Eintritt einer zweiten Benzolazogruppe unter Abspaltung von Essigsäure in das Diazohydrazon, d. i. eben Formazylazobenzol, verwandelt wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>\!C.COCH_3 + C_6H_5N_2OH = \begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>\!C.N:NC_6H_5 + C_2H_4O_2.$$

Die Entstehung der Verbindung aus Acetondicarbonsäure ist in ähnlicher Weise zu interpretiren. Ich werde versuchen, die wahrscheinlich dabei auftretenden Zwischenproducte darzustellen.

Aus dem Vorstehenden lässt sich folgende allgemeine Gesetzmässigkeit ableiten: Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone von der allgemeinen Formel $C_6H_5NH.N:C<^{X}_{Y}$ werden X und Y in Form ihrer Hydroxylverbindungen abgespalten und gleichzeitig durch die Gruppe $C_6H_5N:N$. ersetzt unter der Voraussetzung, dass X oder Y Wasserstoff, Carboxyl, Carbäthoxyl oder ein Säureradical bedeuten.

Die Azohydrazone, welche ich unter der Hand gehabt habe, sind Verbindungen mit äusserst charakteristischen Eigenschaften, von welchen einige hier aufgezählt sein mögen. Sie bilden meist dunkelrothe, leicht krystallisirende Körper mit farbigem Reflex und sind meist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, weniger leicht in den übrigen Lösungsmitteln. Sofern sie keine Carboxylgruppen besitzen, sind sie nur sehr schwach sauer; ihre alkoholischen Lösungen werden durch Alkali zwar dunkelroth gefärbt, Wasser fällt daraus aber die ursprünglichen Substanzen. Ebenso schwach sind ihre basischen Eigenschaften; ihre Lösungen in concentrirten Säuren werden durch Wasser zerlegt. Die blau bis violetten Lösungen in concentrirter Schwefelsäure werden mit Wasser zuerst roth, dann farblos. Essigsäureanhydrid, meist aber nur in Gegenwart von Chlorzink, liefert Acetate. Gelinde Reductionsmittel geben

farblose Hydrazoverbindungen, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub entstehen unter gleichzeitiger Acetylirung häufig gut krystallisirende Producte.

Experimentelles.

Mesoxalestersäure-hydrazon und Essigsäureanhydrid.

Um die Constitution der Benzolazomalonsäure resp. Phenylhydrazonmesoxalsäure festzustellen, wurde sie mit Essigsäureanhydrid behandelt. Je nachdem sie eine Azoverbindung oder ein Hydrazon ist, sollte sie dabei unverändert bleiben oder in ein Acetat umgewandelt werden. Da nach längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid auf Zusatz von Wasser nichts mehr ausfiel, wurde der Versuch mit dem sauren Ester[1]) $C_6H_5NH.N:C<^{COOH}_{COOC_2H_5}$ wiederholt. Als nach $^1/_4$stündigem Kochen mit der dreifachen Menge Anhydrid, wobei Kohlendioxyd entweicht, mit Wasser versetzt wurde, schieden sich allmählich farblose Krystalle ab, welche mit Thierkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 95° schmolzen. In den meisten Lösungsmitteln, auch in heissem Wasser löslich. Der Körper ist die unter Abspaltung der Carboxylgruppe entstandene

Acetylverbindung des Glyoxylsäureester-hydrazons,

$$C_6H_5.N(COCH_3)NC<^{H}_{COOC_2H_5}.$$

Dies folgt aus der Analyse,

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
N	11.97	12.2 pCt.

sowie aus dem Verhalten gegen Alkalien, wodurch sie zu Glyoxylsäure-hydrazon[2]), Schmelzpunkt 137°, verseift wird. Auf Grund dieses Versuches darf die Hydrazonformel der Verbindung als gesichert gelten.

Formazylcarbonsäureäthylester, $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}$ $C.COOC_2H_5$.

Wird der saure Ester des Mesoxalsäurehydrazons in verdünnter, eiskalt gehaltener alkalischer Lösung allmählich mit der äquimolecularen Menge Diazobenzolchloridlösung versetzt, so scheidet sich diese Verbindung unter Kohlensäureentwicklung als dunkelrothes Krystallpulver ab, welches aus möglichst wenig kochendem Alkohol umkry-

---

[1]) H. v. Pechmann, diese Berichte XXIV, 866; R. Meyer, daselbst XXIV, 1241.

[2]) Elbers, Ann. d. Chem. **227**, 353.

stallisirt wird. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man annähernd theoretische Ausbeute, bei ungenügender Kühlung entsteht durch Eintritt einer weiteren Benzolazogruppe das Disazohydrazon. Wie in der Einleitung ausgeführt, entsteht dieselbe Verbindung, wenn Natriummalonester mit einer Auflösung von trocknem Diazobenzolchlorid in Alkohol in der Kälte zusammengestellt wird. Hr. Bamberger hat den nämlichen Körper aus Diazobenzol und dem leicht zugänglichen sogen. Benzolazoacetessigester sowie auch direct aus Acetessigester dargestellt; diese im Einklang mit den obigen Ausführungen stehende Bildungsweise verdient als Darstellungsmethode natürlich den Vorzug.

Für die Analyse war die Substanz abwechselnd aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und aus ihrer Lösung in Benzol durch Ligroïn gefällt worden. Der Schmelzpunkt liegt bei raschem Erhitzen bei 117.5° [1]).

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$	Gefunden		
C	64.9	64.8	64.8	pCt.
H	5.4	5.6	5.5	»
N	19.0	19.3	19.4	»

Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Dimorph; aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Abkühlen zuerst in Form atlasglänzender braungelber Blättchen ab, welche wie officinelles Eisencitrat aussehen und beim Stehen in der Mutterlauge in die gewöhnliche Form, rothe Prismen mit bläulicher Fluorescenz, übergehen. Bei vorsichtigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhält man ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Acetat.

Formazylcarbonsäuremethylester, $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>\!C.COOCH_3$.

Er entsteht aus dem sauren Methylester des Mesoxalsäurehydrazons (gelbe Nadeln Schmp. 129°) oder direct aus Natriummalonester und Diazobenzolchlorid. Behufs Darstellung aus Malonsäureäthylester wurde zu einer Auflösung desselben (1 Mol.) in Natriummethylatlösung (1 Mol.) allmählich eine Lösung von trocknem Diazobenzolchlorid (1 Mol.) in Holzgeist gegossen, wobei die Temperatur 0° nicht überstieg. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth und es scheiden sich rothe Nadeln ab, deren Menge nach 10—15stündigem Stehen in der Kälte nicht mehr zunimmt. Ausbeute kaum die Hälfte des verarbeiteten Malonesters. Verfilzte rothe Nadeln mit stahlblauem

---

[1]) Dieser Schmelzpunkt, sowie die Schmelzpunkte der übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Azohydrazone werden bei langsamem Erhitzen meist 1—3 Grade tiefer gefunden.

Reflex aus kochendem Holzgeist. Schmelzpunkt 134—135°. Die Natur der Verbindung wurde dadurch aufgeklärt, dass sie bei der Verseifung die nämliche Säure wie der vorstehend beschriebene Aethylester liefert und aus deren Silbersalz durch Jodmethyl regenerirt werden kann. Damit stehen die Resultate der Analyse in Uebereinstimmung.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_2$		Gefunden
C	63.9	63.6 pCt.
H	4.9	5.2 »
N	19.9	19.6 «

Die Moleculargewichtsbestimmung bestätigt diese Formel.

	Berechnet	Gefunden	in Benzol
M	282	254	280

Durch diesen Versuch kann auch die Moleculargrösse der übrigen hier beschriebenen Verbindungen als festgestellt gelten.

Die Entstehung eines Methylesters aus malonsaurem Aethyl erklärt sich einfach dadurch, dass letzteres durch Natriummethylat in malonsaures Methyl verwandelt wird. Von dem Aethylester unterscheidet sie sich durch ihre etwas geringere Löslichkeit.

Formazylcarbonsäure, $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>\!C.COOH.$

Diese den beschriebenen Estern zu Grunde liegende Säure entsteht, wenn man jene (1 Th.) in alkoholischer Lösung (10 Th.) 4 bis 5 Minuten mit Natronlauge (5 Th. von 12 pCt.) kocht und ansäuert. Die ausfallende scharlachrothe Säure wird zur Reinigung in stark verdünnter Pottaschelösung aufgenommen, nach dem Filtriren wieder abgeschieden und aus kochendem Sprit umkrystallisirt.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2$		Gefunden
C	62.7	62.9 pCt.
H	4.5	4.7 »
N	20.9	21.4 »

Mennigrothe Nädelchen, schmelzen rasch erhitzt bei 162—163° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Chloroform. Die Salze sind meist durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Kaliumsalz broncegläuzende rothbraune Blättchen. Noch schwerer löslich das Natriumsalz, ebensolche Nädelchen, welches aus einer verdünnten Lösung des Kaliumsalzes durch Kochsalz ausfällt. Die meisten Metallsalze liefern rothe bis braune Niederschläge. Das Silbersalz, ein violetter krystallinischer Niederschlag, giebt mit Jodäthyl und Jodmethyl die beiden oben beschriebenen Ester.

Formazylwasserstoff $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>\!CH.$

Dieser Körper, welcher beim Schmelzen der Säure durch Kohlensäureabspaltung entsteht, lässt sich leicht in grösserer Menge direct aus Malonsäure darstellen. In einem geräumigen, in Eiswasser stehenden Becherglas wird eine Auflösung von 26 g Malonsäure (1 Mol.) und ca. 50 g Natriumacetat in ca. 400 g Wasser, worin einige Stücke Eis schwimmen, ziemlich rasch mit einer Lösung von Diazobenzolacetat (1 Mol.) versetzt, welche vorher aus 23 g Anilin, 57 g Salzsäure spec. Gew. 1.19, 18 g Natriumnitrit und ca. 50 g Natriumacetat nebst der nöthigen Menge Wasser bereitet worden ist. Unmittelbar darauf trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung rother Nädelchen, welche sich allmählich als voluminöser Schaum an der Oberfläche der in unzureichenden Gefässen leicht übersteigenden Lösung ansammeln. Da sie sich erst nach 12—15 Stunden nicht mehr vermehren, lässt man sie am besten über Nacht an einem eiskalten Orte stehen. Bei gelungener Operation kann man das Product am nächsten Tage abfiltriren, auswaschen und trocknen, ohne dass es zusammenbäckt oder verharzt. Am darauffolgenden Tag wird es in Holzgeist, worin es leicht löslich ist, bei gelinder Wärme aufgenommen und die auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren von Zeit zu Zeit mit kleinen Portionen Wasser versetzt, bis die dadurch veranlassten Fällungen nicht mehr harzig sondern krystallinisch werden. Die dann abgegossene und mit Wasser bis zur starken Trübung vermischte Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Magma rother verfilzter Nädelchen, deren Menge bei einer gut gelungenen Operation das Gewicht der verarbeiteten Malonsäure erreicht.

Die Bildung der Verbindung aus Malonsäure erfolgt nach der in der Einleitung gegebenen Gleichung durch Eintritt von 2 Molekülen Diazobenzol. Trotzdem hat es sich für die Darstellung zweckmässiger erwiesen, nur die Hälfte der theoretischen Menge Diazobenzol anzuwenden, weil sonst die Reaction weiter geht und man ein durch die Disazoverbindung verunreinigtes Product erhält, aus welchem der gesuchte Körper nur schwierig rein darzustellen ist.

Die in der Einleitung erwähnte Bildungsweise der Verbindung aus Ameisenester und Phenylhydrazin ist noch nicht zu einer Darstellungsmethode ausgearbeitet worden. Das Hauptproduct der Reaction war immer Formylphenylhydrazin (Schmp. 145°), welches auf diesem Wege am bequemsten darzustellen ist. Daneben entstand die rothe Verbindung in wechselnden Mengen, bis zu 40 pCt. vom angewandten Ester. Am Besten schien es, 1 Th. Ester mit 3 Th. Phenylhydrazin und 8 Th. Alkohol 24 Stunden auf dem Wasser-

bad zu erhitzen. Im dunkelrothen Filtrat vom Hydrazid befand sich das Azohydrazon, welches durch Wasser ausgefällt und identificirt wurde.

Die aus Malonsäure dargestellte Verbindung wurde zur Reinigung für die Analyse in wenig Benzol aufgenommen und durch Ligroïn wieder abgeschieden und dann wiederholt aus verdünntem Holzgeist umkrystallisirt. Man erhält so rothe Nädelchen mit violettem Schiller, welche über 100° sintern und je nach der Art des Erhitzens von 116 bis 119° schmelzen. Weil die Analysen dieses Präparates zu wenig Kohlenstoff gaben, wurde es in das nachher beschriebene, schwer lösliche Acetat verwandelt und durch Verseifung mit Alkohol und Natronlauge wieder daraus regenerirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist lieferte jetzt das bei 80° getrocknete Product folgende Zahlen.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_4$		Gefunden	
C	69.6	69.9	69.7 pCt.
H	5.4	5.6	5.5 »
N	25.0	24.3	— »

Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, schnell unrein werdender Farbe, welche mit etwas Wasser in Roth übergeht. Die gelbrothe alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Alkali dunkelroth in Folge der Bildung eines Salzes; Wasser fällt daraus die ursprüngliche Substanz.

Acetylformazylwasserstoff, $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5N.N(COCH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH.$

Zum Nachweis der Imidogruppe wurden die zwei vorstehenden Verbindungen acetylirt; beide liefern das nämliche Acetat.

Die Darstellung aus Formazylcarbonsäure gelingt am leichtesten. Sie wird mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, wobei unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung die rothe Farbe der Lösung allmählich in Gelb übergeht. Durch Zersetzen mit Wasser erhält man ein gelbes Pulver, welches aus Alkohol oder Aceton in orangegelben Nadeln krystallisirt. Schmp. 188—189°.

Die directe Acetylirung des Formazylwasserstoffes, welche zweckmässig im Beisein von Chlorzink vorgenommen wird, ist eine subtile Operation. Portionen von 1 g werden in der 4fachen Menge Essigsäureanhydrid aufgelöst und mit einer Messerspitze voll Chlorzink einmal aufgekocht, wobei die rothe Farbe der Lösung in Braungelb umschlägt. In diesem Augenblick kühlt man ab und fällt mit Wasser, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht, der wie oben behandelt, bei 188—189° schmilzt.

Das Präparat für Analyse I stammt von der Säure, für II von Formazylwasserstoff ab.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O$	Gefunden I.	II.	
C	67.7	67.4	—	pCt.
H	5.3	5.4	—	«
N	21.0	21.3	21.1	«

Leicht löslich in Chloroform, weniger in den übrigen Lösungsmitteln. Lösung in concentrirter Schwefelsäure blau. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natronlauge wird der Acetylrest abgespalten.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Zinkstaub.

Kocht man Formazylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub bis zur Entfärbung, so findet gleichzeitig Wasserstoffaddition und Acetylirung statt.

Das Azohydrazon, $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>\!CH$ kann durch Reduction drei verschiedene Verbindungen liefern, je nachdem zwei Wasserstoffatome, die entweder an die Azo- oder die Hydrazingruppe treten können, oder vier Wasserstoffatome aufgenommen werden. Von diesen drei Reductionsproducten können 25 Acetylderivate abgeleitet werden. Unter den angegebenen Umständen erhält man jedoch nur ein Product, welches durch Addition zweier Wasserstoffatome und Eintritt zweier Acetylgruppen entsteht, deren Stellen sich zum Theil angeben lassen. Da das Product farblos ist, so kann es keine Azogruppe mehr enthalten, woraus folgt, dass die Wasserstoffatome an die Azogruppe getreten sind. Von den beiden Acetylgruppen muss sich eine an Stelle des Imidwasserstoffes der Hydrazingruppe befinden, weil dieselbe Acetylverbindung aus dem oben beschriebenen Acetylformazylwasserstoff dargestellt werden kann, während die andere eines der beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe — welches von beiden bleibt dahingestellt — substituirt haben muss, was übrigens auch aus der Beständigkeit der Verbindung beim Aufbewahren und gegen Oxydationsmitttel, z. B. Eisenchlorid, folgt. Das Acetat besitzt demnach die Formel $\begin{matrix} C_6H_5N_2H(COCH_3) \\ C_6H_5N(COCH_3).N \end{matrix}\!\!>\!CH.$

Zur Darstellung wurde Formazylwasserstoff mit 3—4 Th. Essigsäureanhydrid und ½ Th. Zinkstaub gekocht, wobei unter lebhafter Reaction alsbald Entfärbung eintritt. Nach Zersetzung mit Wasser gewinnt man durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Alkohol schwer lösliche rhombische Blättchen vom Schmp. 197°.

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_4O_2$	Gefunden
C	65.8	65.8 pCt.
H	5.8	5.9 »
N	18.1	18.3 »

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist anfangs farblos und wird beim Stehen blau. Die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Alkali roth, durch Eisenchlorid wird sie nur schwach gelb gefärbt.

Zu bemerken ist, dass neben der Diacetylverbindung ein in Nadeln krystallisirendes Monoacetat (Schmp. 163—164°) entsteht, wenn man in kleinen Portionen arbeitet oder das Essigsäureanhydrid mit einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol, verdünnt. Dasselbe besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung $\begin{matrix} C_6H_5N_2H(COCH_3) \\ C_6H_5NH\,.\,N \end{matrix}$ CH, weil es durch Acetyliren in die oben erwähnte Diacetylverbindung übergeht und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

Formazylazobenzol, $\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH\,.\,N \end{matrix}$ C . N : N_5H_5.

Dieser Körper entsteht, wenn eine Lösung der Formazylcarbonsäure in der nöthigen Menge Alkali unter Kühlung mit Diazobenzolchlorid behandelt wird. Ebenso leicht bildet er sich durch Einwirkung von Diazobenzol auf eine alkalische Mesoxalsäure-hydrazonlösung. Diese Bildungsweisen haben die oben auseinandergesetzte theoretische Bedeutung für die Ermittlung der Constitution der Verbindung.

Zur Darstellung kann man 3 Mol. Diazobenzolchlorid in eine mit essigsaurem Natrium versetzte Lösung von Malonsäure einfliessen lassen und das schwarzrothe Reactionsproduct zuerst aus heissem Benzol oder Aceton und dann mehrmals aus kochendem Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisiren. Da das Disazohydrazon als Endproduct der Einwirkung von Diazobenzol auf eine ganze Reihe von Substanzen entstehen muss, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, wird sich vielleicht eine zweckmässigere Darstellungsmethode ausfindig machen lassen.

Dunkelrothe bronceglänzende Blättchen, welche rasch erhitzt bei 162—163° schmelzen. Das Präparat für die Analyse wurde aus der Säure dargestellt.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_6$		Gefunden	
C	69.5	69.6	69.6 pCt.
H	4.5	5.0	5.0 «
N	25.6	25.3	25.4 «

Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, schwerer in den übrigen Lösungsmitteln. Lösung in concentrirter Schwefelsäure blau; wird mit etwas Wasser roth. Durch gelinde Reductionsmittel entsteht ein farbloses Hydroproduct, welches die Richtigkeit der vorgetragenen Anschauungen vorausgesetzt bei weiterer Reduction Guanidin als Spaltungsproduct geben muss.

Herrn Dr. K. Jenisch, welcher mich bei dieser Arbeit auf's Eifrigste unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

---

475. H. v. Pechmann: Ueber die sogen. gemischten Azoverbindungen.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingangen am 27. October.)

Da nach den bisherigen Annahmen bei der Einwirkung von Diazobenzol auf 1.3-Diketoverbindungen theils Hydrazone theils gemischte Azoverbindungen entstehen sollen, so war auch für die von v. Pechmann und Jenisch[1]) aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol dargestellte Verbindung $C_{15}H_{14}N_4O$ die Frage zu entscheiden, ob dieselbe (von anderen weniger wahrscheinlichen Möglichkeiten abgesehen) die Constitution eines Dihydrazons des Mesoxalaldehydes

$$C_6H_5 . N_2H : CH . CO . CH : N_2H . C_6H_5$$

oder eines Disbenzolazoacetons

$$C_6H_5N_2 . CH_2 . CO . CH_2 . N_2C_6H_5$$

besitzt. Da die Entstehungsweise der Verbindung der Bildung des Brenztraubenaldehyd-hydrazons aus Acetessigsäure und Diazobenzol entspricht, lag es nahe, ihr auch eine analoge Constitution zu ertheilen und sie als Hydrazon anzusprechen. Trotzdem haben sich damals v. Pechmann und Jenisch für die Azoformel entschieden, weil die Verbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Acetat giebt, was als Beweis gegen das Vorhandensein von Imidogruppen und so-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3255.

mit auch gegen die Hydrazonformel angesehen werden durfte. Als Bestätigung dieser Schlussfolgerung konnte die gleichzeitige Mittheilung von Bamberger [1]) gelten, dass er einen ebenso zusammengesetzten aber davon verschiedenen Körper erhalten habe, welcher das wirkliche Hydrazon des Mesoxalaldehydes darstelle.

Eine Eigenthümlichkeit des sogenannten Disbenzolazoacetons liess indessen die Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Auffassung nicht zum Schweigen kommen, nämlich seine Löslichkeit in Alkalien. Diese Eigenschaft spricht entschieden für die Hydrazonformel, weil man weiss, dass notorische Hydrazone, so das Hydrazon des Brenztraubenaldehydes [2]), des Acetylglyoxylsäureesters [3]), des Dinitrophenylglyoxylsäureesters [3]) u. a. sich in Alkalien auflösen, einer Erscheinung, welche auf den sauren Charakter des in diesen Substanzen noch vorhandenen Imidwasserstoffes des Phenylhydrazins, welcher durch die Anwesenheit gewisser negativer Gruppen noch erhöht wird, zurückzuführen ist. Mit der Azoformel ist die Alkalilöslichkeit dagegen nur dann in Einklang zu bringen, wenn man mit V. Meyer [4]) die Hypothese macht, dass die Benzolazogruppe acidificirende Eigenschaften besitzt, vermöge deren sie dem Aceton durch den Eintritt in die Methylgruppe sauren Charakter verleiht.

Diese Ueberlegungen führten zur Wiederaufnahme der Untersuchung des »Disbenzolazoacetons« und zunächst wurde dasselbe nochmals auf sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid geprüft. Es ergab sich dabei zwar die Richtigkeit der früheren Beobachtung, dass durch das Anhydrid allein auch bei längerem Kochen kein Acetat erhalten werden kann, dagegen entsteht ein solches fast augenblicklich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid im Beisein von Acetylchlorid oder besser Chlorzink. Die Darstellung des Acetates erfordert grosse Vorsicht, weil es in kochenden Lösungen sehr leicht verändert wird und wahrscheinlich aus dieser Ursache durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden kann. Trotzdem konnte Hr. Dr. L. Vanino eine genügende Menge davon darstellen und studiren.

Die Verbindung bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168° und ist eine Diacetylverbindung, vermuthlich von der Constitution

$$\begin{array}{ll} CH\text{---}CO\text{---}CH & \\ \ddot{N}.N{<}^{COCH_3}_{C_6H_5} & \ddot{N}.N{<}^{COCH_3}_{C_6H_5}, \end{array}$$

[1]) Diese Berichte XXIV, 3260.
[2]) V. Meyer, diese Berichte XXI, 2121.
[3]) V. Meyer, diese Berichte XXII, 320.
[4]) Diese Berichte XXI, 11.

denn sie liefert bei der Spaltung Acetanilid. Daraus kann dann weiter geschlossen werden, dass die Muttersubstanz, nämlich das Product aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol, nicht die ihm früher ertheilte Constitution eines Azokörpers besitzen kann, sondern vielmehr als das symmetrische Dihydrazon des Mesoxaldehydes

$$C_6H_5 . N_2H : CH . CO . CH : N_2H . C_6H_5$$

aufzufassen ist. Diese Formel wird durch die weitere Untersuchung, worüber später Mittheilung erfolgen wird, voraussichtlich bestätigt werden.

Im Widerspruch mit diesem Resultat stand früher die Anschauung von Bamberger, dass die angegebene Formel einer Verbindung von der nämlichen Zusammensetzung zukomme, welche er aus Diazobenzol und Acetessigester oder Brenztraubenaldehyd-hydrazon dargestellt hat. Dieses Bedenken besteht jetzt nicht mehr, weil Hr. Bamberger, wie er mir privatim mitgetheilt, inzwischen bewiesen hat, dass die genannte Verbindung als Formazylmethyketon

$$\begin{matrix} C_6H_5N : N \\ C_6H_5NH . N \end{matrix} \!\!\diagup\!\!\!\diagdown\!\! C . COCH_3$$

aufzufassen ist. Auf Grund der Ausführungen in der vorhergehenden Mittheilung war dieses Resultat vorauszusehen.

An das Vorstehende knüpfe ich einige allgemeine Bemerkungen über die Einwirkung von Diazobenzol auf 1, 3-Diketoverbindungen.

Nachdem soeben für die Verbindung aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol die Hydrazonformel wahrscheinlich gemacht ist; nachdem ferner für die ursprünglich gleichfalls als Azokörper betrachteten Producte aus Acetessigsäure und Acetessigester, aus deren Alkylsubstitutionsproducten, aus Benzoylessigsäure u. a. vor allem durch die Arbeit von Japp und Klingemann[1]) nachgewiesen ist, dass sie die Hydrazonformel besitzen, können alle Verbindungen, welche aus β-Ketonsäuren und Diazobenzol entstehen, als Hydrazone betrachtet werden.

Um so auffallender muss es dann erscheinen, dass nach Beyer und Claisen[2]) die aus 1.3-Diketonen und Diazobenzol entstehenden Verbindungen wahre Azoverbindungen und nicht ebenfalls Hydrazone sein sollen. Beyer und Claisen schliessen dies aus dem Verhalten der genannten Verbindungen gegen Phenylhydrazin. Sie stellen z. B. aus Benzolazoacetylaceton, welches sie aus Acetylaceton und Diazobenzolsalz erhalten und als $\begin{matrix} CH_3CO . CH . COCH \\ N_2 . C_6H_5 \end{matrix}$ betrachten, ein

[1]) Ann. Chem. Pharm. 247, 190.
[2]) Diese Berichte XXI, 1697.

Hydrazon dar, welches nach Art der Monohydrazone der 1, 3-Diketone z. B. $\begin{matrix}CH_3CO.CH_2.CCH_3\\ \quad\quad\quad\quad\quad\ddot{N}_2H.C_6H_5\end{matrix}$ unter Wasserabspaltung in ein Pyrazol übergehen und daher die Zusammensetzung

$$\begin{matrix}CH_3CO.CH.C.CH_3\\ \quad\quad C_6H_5.\dot{N}_2\quad\ddot{N}_2H.C_6H_5\end{matrix}$$

besitzen soll.

Diese Wasserabspaltung sollte nach Beyer und Claisen nicht eintreten können, wenn dieses Hydrazon die Zusammensetzung

$$\begin{matrix}CH_3CO.C\quad\quad C.CH_3\\ \quad\quad\quad\ddot{N}_2H\quad\ddot{N}_2H.C_6H_5\end{matrix}$$

hätte, und das Benzolazoacetylaceton demnach die Hydrazonformel $\begin{matrix}CH_3CO.C.COCH_3\\ \quad\quad\quad\ddot{N}_2H.C_6H_5\end{matrix}$ besässe, weshalb sie eben diese Formeln verwerfen.

Die Beweisführung erscheint mir jetzt nicht mehr ganz einwurfsfrei.

Man könnte ebenso gut annehmen, dass dem freien »Benzolazoacetylaceton« die Hydrazonformel und dessen Verbindung mit Phenylhydrazin die obige von Beyer und Claisen verworfene Dihydrazonformel zukommt. Unter dem Einfluss eines wasserentziehenden Mittels und bei der herrschenden Tendenz zur Pyrazolbildung könnte das Dihydrazon sich leicht in das tautomere Azohydrazon umlagern und gleichzeitig unter Wasserabspaltung das Pyrazol liefern. Diese Interpretation würde an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn eine Reaction bekannt wäre, bei welcher die vermeintliche Azoverbindung die Eigenschaften eines Hydrazons zeigen würde. Ein solches Verhalten, aus welchem das Vorhandensein einer Imidogruppe im Benzolazoacetylaceton gefolgert werden kann, zeigt die Verbindung nun in der That.

Führt man in das sog. Benzolazoacetylaceton ein Säureradikal ein, sei es durch Digestion ihrer Natriumverbindung mit einem Säurechlorid oder noch einfacher durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink, so liefern die entstehenden Producte bei der Spaltung durch Reductionsmittel[1]) Säureanilide. Daraus folgt, dass die Säureradikale in das Benzoazoacetylaceton unter Stickstoffbindung eingetreten sein müssen, woraus weiter auf das Vorhandensein eines an Stickstoff gebundenen durch Natrium und Säureradikale

[1]) Vgl. Goldschmidt und Brubacher, diese Berichte XXIV, 2300.

vertretbaren Wasserstoffes geschlossen werden kann, eine Forderung, welcher durch die Hydrazonformel

$$CH_3CO.\overset{\ddot{N}.NHC_6H_5}{C}.COCH_3$$

aber nicht durch die Azoformel Rechnung getragen wird.

Der »einwandfreie Nachweis«, welchen Claisen in Gemeinschaft mit C. Beyer für die Richtigkeit der Azoformel erbracht zu haben glaubt, dürfte nach diesen Beobachtungen nicht mehr einwandfrei erscheinen, weil danach die Hydrazonformel mindestens dieselbe Berechtigung besitzt wie die Azoformel. Da sich die Verbindung einmal verhält, als ob sie die Azogruppe enthalte, ein andermal als ob sie ein Hydrazon sei, so muss in einem von beiden Fällen eine Umlagerung stattfinden. In welchem Fall dies geschieht, ist freilich a priori nicht festzustellen. Bedenkt man aber, dass sie sich gegen Diazobenzol wie ein notorisches Hydrazon, z. B. wie der sog. Benzolazoacetessigester verhält, indem sie damit — wie unter Zugrundelegung der Hydrazonformel nach den Ausführungen in der vorhergehenden Mittheilung vorauszusehen und von Claisen[1]) thatsächlich beobachtet worden ist — unter Abspaltung von Essigsäure das Azohydrazon $\begin{matrix}C_6H_5N:N\\C_6H_5NH.N\end{matrix}$ $C.COCH_3$ liefert; berücksichtigt man ferner, dass die Verbindung die Bülow'sche Reaction mit Schwefelsäure und Dichromat giebt — meine frühere entgegengesetzte Angabe sei hiermit richtiggestellt — so erscheint es berechtigter, sie als Hydrazon statt als Azokörper aufzufassen. Ihre Löslichkeit in Alkalien kann nicht gegen die Hydrazonformel angeführt werden, weil, wie schon oben betont, andere Hydrazone ebenfalls diese Eigenschaft besitzen.

Benzoylverbindung des symm. Hydrazons des Dimethyltriketons (2.4-Pentandion-3-hydrazon[2]),

$$CH_3CO.C.COCH_3$$
$$\ddot{N}.N<\begin{matrix}COC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Diese Verbindung wurde auf folgende Weise dargestellt. »Benzolazoacetylaceton«, welches man nach den Angaben von Beyer und Claisen oder fast noch besser in essigsaurer Lösung erhält, wurde nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in trocknem Aether gelöst und auf dem Wasserbad 30 Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumdraht digerirt. Dabei wird es fast

[1]) Diese Berichte XXV, 746.

[2]) Nach den Vorschlägen des Genfer Congresses.

vollständig in eine gelbe Natriumverbindung, welche sich als hygroskopisches Krystallpulver abscheidet, übergeführt. Das vom unangegriffenen Natrium abgeschlemmte und mit Aether ausgewaschene Salz wurde mit Aether übergossen und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Umsetzung besteht das Unlösliche aus Kochsalz und der gesuchten Benzoylverbindung. Das Filtrat davon enthält regenerirtes Hydrazon.

Der mit Aether ausgewaschene Niederschlag wird durch Wasser vom Kochsalz befreit und zweimal aus kochendem Alkohol, worin er schwer löslich ist, umkrystallisirt.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_3$		Gefunden
C	70.1	69.7 pCt.
H	5.2	5.2 »
N	9.1	9.0 »

Atlasglänzende, rhombische Blättchen vom Schmp. 160—161°. Die Lösung in Vitriolöl wird durch einige Körnchen Dichromat braun gefärbt.

Benzanilid. Zur Spaltung wurde die alkoholische Lösung der Benzoylverbindung eine Minute lang mit etwas Zinnchlorür und Salzsäure gekocht und dann mit Wasser ausgefällt. Nimmt man den Niederschlag in heissem Alkohol auf, fügt etwas Natronlauge hinzu und fällt dann mit Wasser, so bleibt regenerirtes Hydrazon mit gelber Farbe in Lösung, während fast reines Benzanilid abgeschieden wird. Zweimal aus Alkohol umkrystallisirt konnte es durch Schmelzpunkt (160—162°) sowie durch die von Tafel[1]) beobachtete violette Reaction mit Vitriolöl und Kaliumdichromat identificirt werden. Zum Ueberfluss wurde auch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Ber. für $C_{13}H_{11}NO$	Gefunden
N 7.1	7.35 pCt.

Acetylverbindung, $CH_3CO.C.CO\,CH_3$ mit $\ddot{N}.N<^{COCH_3}_{C_6H_5}$.

Diese Verbindung entsteht direct aus dem Hydrazon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Beisein von Chlorzink. Zur Darstellung wurde das Hydrazon in 4 Th. Essigsäureanhydrid gelöst, mit ½ Th. Chlorzink versetzt, wobei eine gelbe Zinkverbindung ausfällt,

[1]) Diese Berichte XXV, 412. Besonders charakteristisch gestaltet sich die Tafel'sche Reaction, wenn man die Lösung des Anilides in concentrirter Schwefelsäure durch Schütteln mit einem Korn Dichromat violett färbt, kurze Zeit ruhig hinstellt, wobei die Färbung verschwindet und dann wieder schüttelt, wodurch die Farbenreaction auf's Neue hervorgerufen wird — ein Farbenspiel, welches sich viele Male wiederholen lässt.

und einmal aufgekocht. Es geht Alles in Lösung und die Flüssigkeit wird braun. Man zerlegt mit Wasser, krystallisirt den Niederschlag einmal aus verdünntem Alkohol um und behandelt ihn zur Entfernung von regenerirtem Hydrazon mit kaltem Aether, wobei die reine Acetylverbindung ungelöst zurückbleibt. Zur Reinigung wird sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
C	63.4	63.3 pCt.
H	5.7	5.7 »
N	11.4	11.1 »

Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, welche längliche Rechtecke bilden. Schmelzpunkt 145—146°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Acetanilid. Nachdem schon aus der Entstehungsweise der vorstehend beschriebenen Acetylverbindung auf das Vorhandensein eines durch Acetyl vertretbaren Imidwasserstoffatoms im Ausgangsmaterial und somit auf die Hydrazonformel des letzteren geschlossen werden kann, wurde eine Bestätigung dafür noch dadurch erbracht, dass es gelang, unter den Spaltungsproducten Acetanilid nachzuweisen. Zur Spaltung wurde die alkoholische Lösung der Acetylverbindung mit Zinkstaub und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit gelinde erwärmt. Die vom Zink abgegossene Lösung wurde mit viel Wasser versetzt, der Alkohol verjagt und von einer geringen Menge beim Erkalten auskrystallisirender unveränderter Acetylverbindung abfiltrirt. Die Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose Blättchen, welche durch Schmelzpunkt (112°) und Verhalten gegen Schwefelsäure und Dichromat als Acetanilid identificirt werden konnten.

Das Vorhergehende macht es sehr wahrscheinlich, dass die Verbindung aus Acetylaceton und Diazobenzolchlorid richtiger als Hydrazon aufgefasst wird, welches unter bestimmten Bedingungen, z. B. bei der Beyer-Claisen'schen Reaction, wie der tautomere Azokörper zu reagiren vermag. Ueberträgt man diese Anschauung auf die analogen Abkömmlinge der übrigen 1.3-Diketone, so können jetzt alle Verbindungen, welche aus Diazobenzol und 1.3-Diketoverbindungen entstehen, als Hydrazone aufgefasst werden. Auch geben sie, zwar nicht mit Eisenchlorid, aber mit Kaliumdichromat, alle die Bülow'sche Reaction. Ja, man kann glaube ich noch einen Schritt weiter gehen.

Ausser den 1.3-Diketonverbindungen vereinigen sich bekanntlich auch andere Fettkörper, welche neben der Methylen- oder Methingruppe gewisse negative Radicale enthalten, mit Diazosalzen zu Sub-

stanzen, bei welchen ebenfalls die Frage aufzuwerfen ist, ob sie als Hydrazone oder Azoverbindungen angesehen werden müssen. Für einige derselben ist die Frage schon im Sinne der Hydrazonformel entschieden, z. B. für die Verbindung aus Dinitrophenylessigester und Diazobenzol, welche nach V. Meyer[1]) das Hydrazon des Dinitrophenylglyoxylsäureesters $C_6H_3(NO_2)_2 . \overset{\cdot\cdot}{C} . COOC_2H_5$ ($\overset{\cdot\cdot}{N} . NHC_6H_5$) ist, ferner für das Product aus Phenylmethylpyrazol und Diazobenzol, welches Knorr[2]) jetzt als Hydrazon des Phenylmethylketopyrazolons betrachtet u. a. Für andere auf analogem Wege entstehende Körper fehlt dagegen noch die experimentelle Entscheidung, wie z. B. für das Product aus Diazobenzol und *p*-Nitrobenzylchlorid von Perkin sen.[3]) oder die entsprechenden Verbindungen aus den Cyanessigestern, welche von Haller[4]) nur wegen ihrer Löslichkeit in Alkalien für Azokörper gehalten werden. Ich vermuthe, dass auch die letztgenannten Körper — von Azoverbindungen der aromatischen Reihe, für welche sich bekanntlich ähnliche Ueberlegungen aufdrängen[5]), hier abgesehen — als Hydrazone aufgefasst werden können, was, wie schon mehrmals betont, mit ihrer Fähigkeit, Alkalisalze zu bilden, nicht unvereinbar ist.

Der normale Verlauf der Reaction zwischen Diazobenzol und den Verbindungen der Fettreihe führt demnach, die Richtigkeit dieser Ausführungen vorausgesetzt, nicht zu gemischten Azoverbindungen, sondern zu Hydrazonen, und eine Ausnahme würden vorläufig nur die aus den Nitrocarbüren der Fettreihe und Diazobenzolsalzen entstehenden Verbindungen, welche nach V. Meyer[6]) als wirkliche Azokörper gelten müssen, bilden. Jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Abkömmlinge der primären Nitroäthane ebenfalls Hydrazone und nur die Derivate der secundären Nitroäthane wirkliche Azokörper sind. Bei der Aehnlichkeit, welche unter Umständen zwischen dem Verhalten des Diazobenzols und der salpetrigen Säure stattfindet, erinnert die Geschichte der gemischten Azoverbindungen unwillkürlich an die Umwandlung unserer Anschauungen über die Constitution der sogen. Nitrosokörper, welche anfänglich für wirkliche Nitrosoverbindungen gehalten wurden, jetzt aber allgemein als Oxime betrachtet werden.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 320; Dittrich u. V. Meyer, Ann. d. Chem. 264, 129.

[2]) Diese Berichte XXI, 1201.

[3]) Diese Berichte XVI, 340.

[4]) Diese Berichte XXI, Ref. 354; Compt. rend. 106, 1171.

[5]) Vergl. die Arbeiten von Liebermann, Zincke, Nölting, Goldschmidt u. a.

[6]) Diese Berichte XXI, 14.

Zum Schluss mögen noch einige Worte über die Art und Weise, in welcher man sich den Vorgang bei der Bildung von Hydrazonen mittels Diazobenzol zurechtlegen kann, Platz finden.

Nach der bisher geläufigsten Annahme entsteht dabei zuerst eine Azoverbindung, welche sich in ein Hydrazon umlagert. Bei dem Uebergang der Azogruppe in die Hydrazongruppe muss ein Atom Wasserstoff von dem an den Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatom an das zweite Stickstoffatom der Azogruppe wandern, wodurch zu gleicher Zeit die doppelte Bindung an das benachbarte Kohlenstoffatom fortrückt. Folgende Formeln stellen diesen Vorgang bei dem »Benzolazoacetessigester« dar:

$$\begin{array}{l} CH_3CO\,.\,CH\,.\,COOC_2H_5 \\ \quad\quad\dot{N}:NC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3CO\,.\,C\,.\,COOC_2H_5 \\ \quad\quad\dot{N}\,.\,NHC_6H_5 \end{array}$$

Bei den 1.3-Diketoverbindungen und Substanzen ähnlichen Charakters kann diese Reaction einerseits durch die Beweglichkeit des Methylenwasserstoffes, andererseits durch eine gewisse Tendenz des Stickstoffs, sich mit Wasserstoff zu verbinden, erklärt werden.

Fehlt der Methylenwasserstoff, d. h. ist er wie z. B. im »Benzolazomethylacetessigester« durch ein fest gebundenes Alkyl vertreten und ist ausserdem mit dem Methylenkohlenstoff ein Säureradical verbunden, so wird letzteres hydrolytisch abgestossen, indem gleichzeitig ein Wasserstoffatom an seine Stelle tritt, welches dann an den Stickstoff wandert, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3CO\,.\,C(CH_3)\,.\,COOC_2H_5 \\ \quad\quad\dot{N}:NC_6H_5 \end{array} + H_2O = CH_3COOH + C_6H_5\,.\,N:N\,.\,CH(CH_3)COOC_2H_5$$

$$C_6H_5N:N\,.\,CH(CH_3)COOC_2H_5 = C_6H_5NH\,.\,N:C(CH_3)COOC_2H_5.$$

In den Fällen, in welchen an den Methylenkohlenstoff weder Wasserstoff noch ein bewegliches durch Wasser abspaltbares Radical gebunden ist, wird die Umlagerung unmöglich und die gemischte Azoverbindung desshalb existenzfähig. Ein solcher Fall liegt z. B. bei der Verbindung aus Diazobenzol und secundärem Nitropropan

$$C_6H_5N:N\,.\,C(CH_3)_2NO_2$$

vor.

Bei den entsprechenden Abkömmlingen der primären Nitrocarbüre ist dagegen die Umlagerung möglich, wesshalb dieselben, die Richtigkeit dieser Anschauungen vorausgesetzt, nicht mehr als Azokörper sondern im Widerspruch mit den Ansichten ihres Entdeckers als Hydrazone aufzufassen wären, z. B.:

$$C_6H_5N:N\,.\,CH(CH_3)NO_2 = C_6H_5NH\,.\,N:C(CH_3)NO_2.$$

Weitere Beispiele der Entstehung wirklicher gemischter Azoverbindungen mittels Diazobenzol liefern die Azohydrazone, z. B.

$\overset{\cdot}{C}H:N.NHC_6H_5$
$\overset{\cdot}{N}:NC_6H_5$, bei welchen die Umlagerung unterbleibt, nicht, weil ein bewegliches Wasserstoffatom fehlt, sondern wegen der schon oben betonten Abneigung zur Bildung der Gruppe N : C : N.

Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, dass auch Wasserstoffatome, welche nicht an den dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoff, sondern anderweitig gebunden sind, unter Umständen die Umlagerung der Azo- in die Hydrazongruppe veranlassen können — eine Annahme, welche durch die neuere Auffassung der aromatischen Oxyazokörper als Hydrazone unterstützt wird, wonach der Wasserstoff des zur Azogruppe in α- oder γ-Stellung befindlichen Hydroxyls an den Stickstoff wandern müsste.

Eine gewisse Analogie finden die angeführten Umlagerungen in der Beobachtung von v. Baeyer[1]), dass Phloroglucin und Succinylobernsteinsäureester mit Phenylhydrazin keine Hydrazone sondern Hydrazoverbindungen liefern, was ebenfalls auf der Wanderung eines Atomes Wasserstoff von Kohlenstoff an Stickstoff beruht.

Gegen die dargelegten Anschauungen lässt sich vielleicht der Einwand erheben, dass sie nicht erklären, warum die als Zwischenproducte angenommenen Azokörper, wenigstens die vom Typus des »Benzolazomethylacetessigesters«, nicht existiren sollen. Um diesem Bedenken zu begegnen, kann man sich die Reaction vielleicht folgendermaassen vorstellen, wobei nur die Annahme gemacht wird, dass das Diazobenzol in alkalischer oder essigsaurer Lösung als Nitrosamin $C_6H_5NH.NO$ reagiren kann. Man kann sich denken, dass dieses Nitrosamin auf Verbindungen, welche bewegliche Wasserstoffatome enthalten, so einwirkt, dass ein Wasserstoffatom an das doppeltgebundene Sauerstoffatom der Nitrosogruppe wandert und die dadurch freigewordene Stickstoffvalenz an die Stelle jenes Wasserstoffes tritt, wie es z. B. folgende Gleichung darstellt:

$$CH_3CO.CH_2.COOC_2H_5 + NO.NHC_6H_5 = CH_3CO.\overset{\cdot}{C}H.COOCH \\ \overset{\cdot}{N}(OH).NHC_6H_5.$$

Wie man sieht, erinnert dieser Vorgang einigermaassen an die sog. Aldolcondensation. Wie bei dieser tritt auch hier — augenscheinlich nur noch leichter — innere Condensation ein, indem die Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoff der benachbarten Methylengruppe — nicht mit dem festgebundenen Imidwasserstoff — als Wasser austritt. Dadurch kommt eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und somit ein Hydrazon zu Stande, z. B.:

$$CH_3CO.\overset{\cdot}{C}H.COOC_2H_5 \\ \overset{\cdot}{N}(OH).NHC_6H_5 = CH_3CO.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOC_2H_5 \\ \overset{\cdot\cdot}{N}.NHC_6H_5 + H_2O.$$

[1]) Diese Berichte XXIV, 2678.

Ein etwaiges Fehlen des an der Bildung des Wassers theilnehmenden einzelnen Atomes Wasserstoff alterirt den Mechanismus der Reaction so lange nicht, als der Methylenkohlenstoff mit einem Säureradikal verbunden ist, welches zusammen mit der Hydroxylgruppe als Säure abgespalten werden kann, z. B.:

$$CH_3CO.\underset{\dot{N}(OH).NHC_6H_5}{C(CH_3).COOC_2H_5} = CH_3COOH + \underset{\ddot{N}.NHC_6H_5.}{C(CH_3).COOC_2H_5}$$

Ist auch ein solches Säureradical nicht vorhanden, so tritt der Wasserstoff der Imidogruppe in Action, was dann natürlich die Bildung eines Azokörpers zur Folge hat, z. B.:

$$C_6H_5NH.NOH.C(CH_3)_2NO_2 = C_6H_5N:N.C(CH_3)_2NO_2 + H_2O.$$

Azokörper werden ferner entstehen müssen, wenn die Wasserabspaltung in obigem Sinne zu der Configuration N : C : N führen würde, was bei den Azohydrazonen der Fall ist.

Kann man sich mit der Auffassung[1]) des Diazobenzols als Nitrosamin nicht befreunden, so wäre, wie ich noch kurz anführen möchte, vielleicht folgender Anschauungsweise der Vorzug zu geben. Sie beruht auf der Möglichkeit, dass die Vereinigung des Diazobenzols z. B. mit Acetessigester nicht auf Substitution, sondern auf einem Additionsprocess beruht. Da die Reaction am glattesten in Gegenwart von Alkali verläuft, so kann man vielleicht annehmen, dass sie nach folgendem Schema stattfindet:

$$CH_3CO.\underset{Na}{\dot{C}H}.COOC_2H_5 + \underset{\ddot{N}.C_6H_5}{NOH} = CH_3CO.\underset{NOH.NNa.C_6H_5}{\dot{C}H}.COOC_2H_5$$

Methylacetessigester würde liefern:

$$CH_3CO.\underset{Na}{\dot{C}(CH_3)}.COOC_2H_5 + \underset{\ddot{N}.C_6H_5}{NOH} = CH_3CO.\underset{NOH.NNa.C_6H_5}{\dot{C}(CH_3)}.COOC_2H_5$$

Denkt man sich in diesen Additionsproducten Natrium durch Wasserstoff vertreten, so erhält man die auch nach der vorstehenden Hypothese entstehenden aldolähnlichen Zwischenproducte, welche, wie oben erläutert, durch Wasser- resp. Säureaustritt in Hydrazone oder unter Umständen in Azokörper übergehen können. Die Bildung der übrigen hierher gehörigen Abkömmlinge des Diazobenzols, auch in der aromatischen Reihe, lässt sich natürlich auf ähnliche Weise erklären.

Für die Ausführung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich wiederum Hrn. Dr. Jensich aufs Beste zu danken.

[1]) Dieselbe wird durch Untersuchung ächter Nitrosamine auf ihren Werth geprüft.

476. Eug. Bamberger und E. Wheelwright: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther.[1])

(Mittheilung von E. Bamberger aus dem chem. Labor. der Akademie d. Wissensch. zu München.)

(V. Mittheilung über »gemischte« Azokörper.)

(Eingegangen am 27. October.)

Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther entsteht nach älteren Versuchen V. Meyer's der sogenannte »Benzolazoacetessigäther«[2]):

[1]) Dass Diazobenzol mit aliphatischen Carbonylverbindungen, welche eine »saure« Methylen- resp. Methingruppe enthalten, (Acetessig- und Malonsäureäther, 1.3-Diketokörpern etc.) gefärbte Producte erzeugt, ist lange — seit den grundlegenden Arbeiten V. Meyer's — bekannt. Dass auch die gewöhnlichen Aldehyde und Ketone, welchen jene acidificirende Atomgruppe fehlt, mit alkalischem Diazobenzol unter Bildung von Farbkörpern reagiren können, habe ich selbst im vorigen Jahre beobachtet. Seit Entdeckung dieser Reaction war ich bemüht, die derselben zu Grunde liegenden Vorgänge zu enträthseln — eine Aufgabe, die jetzt wohl im Wesentlichen gelöst ist, nachdem inzwischen Aceton, Acetaldehyd, Brenztrauben-Lävulin-Acetondiessigsäure, Acetessigäther, Acetessigsäure, Phenylhydrazonbrenztraubensäure und Benzoylaceton in Bezug auf ihr Verhalten gegen Diazosalze studirt worden sind.

Wenn ich (entgegen meiner ursprünglichen Absicht, die Gesammtresultate dieser Arbeiten erst nach endgültigem Abschluss in zusammenfassender Form zur Darstellung zu bringen) schon jetzt ein Kapitel — dasjenige über die Wechselwirkung zwischen Acetessigäther und Diazobenzol — herausgreife, um darüber kurz zu berichten, so geschieht dies auf Wunsch meines Collegen v. Pechmann. Nachdem ich nämlich mit Herrn Wheelwright die im Text beschriebenen »Formazyl«-Verbindungen bereits länger als anderthalb Semester studirt hatte, erfuhr ich zufälliger Weise von Herrn v. Pechmann, dass er dieselben Körper — freilich auf anderem Wege — ebenfalls erhalten und theilweise in gleicher Richtung und mit gleichen Resultaten untersucht habe. Da wir unsere Arbeiten gleichzeitig und ohne gegenseitige Kenntniss ausgeführt hatten, so einigten wir uns dahin, dieselben auch gleichzeitig und unabhängig von einander zur Veröffentlichung zu bringen. Von meiner Seite geschieht dies nur in Form eines kurzen Resumés, da ich später im Zusammenhang mit Anderem ausführlicher auf dasselbe Thema zurückkommen werde.

Das Studium der im Text beschriebenen, nach meiner Methode äussert leicht zugänglichen »Formazyl«-Verbindungen werde ich im Einverständniss mit Herrn v. Pechmann fortsetzen.

[2]) welcher — nebenbei bemerkt — weder bei 59.5° (Züblin, diese Berichte XI, 1419) noch bei 75° (v. Richter und Münzer, diese Berichte XVII, 1927) sondern bei 82—83° schmilzt.

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_6H_5.N_2.OH\ ^{1}) \rightarrow CH_3.CO.\underset{\ddot{N}_2HC_6H_5}{C}.COOC_2H_5$$

Wir fanden, dass unter nur äusserst wenig veränderten Bedingungen eine ganz andre Substanz erhalten wird, von deren Constitution und Bildungsweise die folgende Gleichung ein qualitativ und quantitativ [2]) getreues Bild giebt:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + 2\,(C_6H_5N_2 . OH)$$
$$= CH_3 . COOH + (COOC_2H_5)\,C\begin{matrix} N . NC_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N . NHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,(H_2O).$$

Dieses Essigätherderivat, welches wir aus unten zu erörternden Gründen »Formazylcarbonsäureester« nennen, kann auch aus dem V. Meyer'schen »Benzolazoacetessigester« hergestellt werden:

$$CH_3.CO.\underset{\ddot{N}_2HC_6H_5}{C}.COOX + C_6H_5N_2.OH = CH_3COOH + (CO_2X)\,C\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N_2HC_6H_5. \end{matrix}$$

Der

$$\textit{Formazylcarbonsäureester}\ \left(C\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}\right).COOC_2H_5$$

bildet bei langsamer Krystallisation compacte, granatrothe Prismen mit intensivem, stahlblauem Reflex (von Dr. Muthmann gemessen), bei rascher Abkühlung aber (z. B. aus erkaltendem Alkohol oder Ligroïn) hell tombakbraune, sehr stark bronceglänzende Blättchen. Schmp. 114.5—115°, bei schnellem Erhitzen höher — bis 117°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, welche durch wenig Wasser in Roth, durch Eisenchlorid in schmutzig Blaugrün umschlägt.

In den organischen Solventien leicht löslich, in der Hitze erheblich mehr als in der Kälte; am wenigsten leicht in Ligroïn. Unlöslich in Wasser und Alkalien [3]). Die alkoholische Lösung wird durch letztere

---

[1]) Ich benutze vorläufig noch diese Formel für das (in alkalischer Lösung befindliche) Diazobenzol, obwohl ich dieselbe durchaus nicht für sicher festgestellt halte. Ich komme demnächst bei Gelegenheit eines Berichts über die Oxydation alkalischer Diazolösungen auf diese Frage zurück.

[2]) Abgesehen von Spuren von Benzolazoacetessigsäure, welche stets nebenher entstehen.

[3]) V. Meyer's »Benzolazoacetessigäther« löst sich in Alkalien, was einem nicht entgehen kann, wenn man die alkoholische Lösung in alkalisches Wasser giesst. Er bleibt alsdann gelöst und fällt auf Säurezusatz aus. Auch andre Hydrazone zeigen diese Alkalilöslichkeit. Es ist daher falsch, dieselbe als Beweis für die Gegenwart der Atomgruppe ($CH.N_2.C_6H_5$) gelten zu lassen, wie dies z. B. in der Dissertation von Reitzenstein (Würzburg 92) geschieht.

tief dunkelroth gefärbt, indem sich Salze mit dem Atomcomplex ($N.NRC_6H_5$) bilden.

Silbersalz des Aethers $\left(C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2AgC_6H_5\end{matrix}\right).COOC_2H_5$. Braunrother, voluminöser Niederschlag; zeigt getrocknet grünen metallischen Reflex; in heissem Alkohol unter Silberabscheidung löslich.

Formazylcarbonsäure $\left(C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}\right).COOH$

entsteht beim Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali. Kirschrothe, seideglänzende Nädelchen mit blauem Oberflächenschimmer. Schmilzt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung langsam erhitzt bei 158.5°, schnell erhitzt höher — bis 164°. Löst sich in Schwefelsäure wie der Aether. Leicht löslich in heissem Alkohol, erheblich schwerer in kaltem; sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, mässig leicht in kaltem Aether.

Kaliumsalz, $C_{14}N_4H_{11}O_2K$. In heissem Wasser leicht, in kaltem sehr viel weniger löslich; krystallisirt aus erkaltendem Wasser oder Alkohol in rothbraunen, bronceglänzenden, blau schimmernden Blättchen resp. Nädelchen; schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 188—189°.

Natriumsalz, $C_{14}N_4H_{11}O_2Na$. In kaltem Wasser sehr schwer und selbst in heissem nicht eben leicht löslich; ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, sehr viel weniger in kaltem. Intensiv bronceglänzende, braunrothe Nädelchen mit violettem Reflex. Wird durch Chlornatrium fast vollständig ausgesalzen. Schmilzt bei 200—201° unter starker Gasentwicklung.

Silbersalz, $C_{14}N_4H_{11}O_2Na$. Violettrother, krystallinischer, auch in heissem Wasser kaum löslicher Niederschlag. Getrocknet erscheint er dunkelgrünbraun mit intensivem grünen Reflex. Verpufft beim Erhitzen.

Ammonsalz, büschelförmig angeordnete, grünlich braune, metallisch glänzende Nadeln, in Wasser — besonders heissem — leicht löslich.

Baryumsalz, braunrothe, bronceglänzende Nädelchen von metallischem Oberflächenschimmer; erscheint in stark verdünnter Lösung erst nach einigen Augenblicken. In heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich.

Silbersalze geben alle die zahlreichen Hydrazone, welche mir jetzt durch die Hände gegangen sind. Sie scheiden sich in der Regel aus, wenn man die alkoholische Lösung mit Silbernitrat und dann tropfenweis mit ammoniakalischem Wasser versetzt. Vielleicht ist die Reaction bisweilen geeignet, um Azokörper von Hydrazonen zu unterscheiden.

Calciumsalz, wie das Baryumsalz.

Zinksalz rothe krystallinische Flocken, scheidet sich bei grosser Verdünnung erst nach einigen Secunden ab. Löslich in viel kochendem Wasser.

Bleisalz, ähnlich aber noch schwerer löslich.

Kupfersalz, braunrother Niederschlag.

Auf Zusatz von Quecksilberchlorid bleibt die Lösung des Kaliumsalzes klar, erscheint aber im durchfallenden Licht tief dunkelroth, im auffallenden grünbraun fluorescirend.

Formazylwasserstoff, $H.C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\N_2HC_6H_5\end{matrix}$, entsteht aus der Säure beim Erhitzen (erst auf 160°, dann — nach begonnener Kohlensäureentwicklung — auf 130°). Auch bei andauerndem Kochen mit alkoholischem Kali.

$$H_5C_6N_2\!>\!C.COOH = CO_2 + HC\!<\!N_2C_6H_5\\ H_5C_6HN_2\!>\!N_2HC_6H_5$$

Am zweckmässigsten durch Verseifung der Acetylverbindung mit methylalkoholischem Kali.

Ponceaurothe Nadeln mit blauem Schimmer. In den organ. Solventien leicht löslich, schwer nur in Ligroïn. Schmilzt bei 119 bis 120°. Löst sich grün-blau in conc. Schwefelsäure. Die Farbe schlägt durch wenig Wasser in Roth um. Die alkoholische Lösung wird in Folge von Salzbildung auf Alkali- oder Mineralsäurezusatz tief dunkelroth. Löst sich in Wasser — namentlich heissem — spärlich auf; die gelbe Farbe dieser Lösung schlägt auf Zusatz von Alkalien oder Mineralsäuren in Himbeerroth um (Salzbildung). — Eine Silberverbindung von der (übrigens noch zu controllirenden) Formel $\left[H.C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\N_2HC_6H_5\end{matrix} + AgNO_3\right]$ scheidet sich als ziegelrothes Krystallpulver auf Zusatz von alkohol. Silbernitrat zur alkohol. Lösung des Farbstoffs ab. Leicht löslich (unter Zersetzung und Spiegelbildung) in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem.

Acetylformazylwasserstoff, $CH\begin{matrix}N_2C_6H_5\\N_2(C_2H_3O)C_6H_5\end{matrix}$, durch Acetylirung von Formazylwasserstoff (mittels Eisessig + Acetanhydrid) oder einfacher durch Kochen der Formazylcarbonsäure mit einer Mischung von 1/3 Eisessig und 2/3 Essigsäureanhydrid[1]). Orangegelbe, bronceglänzende, zwillingsartig durch einander gewachsene

[1]) Vgl. Meyer, Monatsh. f. Chem. 1892, 346.

Nadeln, Schmelzpunkt 188 bis 188.5°. Löst sich in conc. Schwefelsäure kornblumenblau.

In heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwierig löslich; ausserordentlich leicht in Chloroform. In Benzol und Eisessig in der Hitze sehr leicht, in der Kälte wesentlich schwerer löslich. In heissem Aether ziemlich leicht, in kaltem mässig löslich. Unlöslich in Wasser. Die gelbe alkoholische Lösung wird in Folge von Verseifung auf Zusatz von Alkalien dunkelroth.

Phenylazoformazyl, $C_6H_5 . N_2 . C\begin{matrix}\diagup N_2 C_6 H_5 \\ \diagdown N_2 H C_6 H_5\end{matrix}$,

entsteht durch Einwirkung von alkalischem Diazobenzol auf Formazylcarbonsäure:

$$(CO_2H)C\begin{matrix}\diagup N_2 C_6 H_5 \\ \diagdown N_2 H C_6 H_5\end{matrix} + C_6H_5 . N_2 . OH = C_6H_5N_2 . C\begin{matrix}\diagup N_2 C_6 H_5 \\ \diagdown N_2 H C_6 H_5\end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Je nach den Krystallisationsbedingungen diamantglänzende, dunkelrubinrothe Nadeln oder schwarzrothe, intensiv atlasglänzende Blättchen. Schmp. 162°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, welche mit wenig Wasser in Roth umschlägt. In heissem Alkohol mässig leicht, in kaltem recht schwer löslich; sehr leicht in Chloroform und Benzol, in heissem Eisessig leicht, in kaltem sehr viel weniger und ziemlich leicht in Aether löslich. Auch Aceton löst leicht.

Bei der

Einwirkung heisser, conc. Mineralsäuren auf Formazylcarbonäther

entstehen ausser Anilin noch zwei basische Substanzen.

1. Hellschwefelgelbe Nadeln. Formel $C_{12}H_8N_2$. Schmelzpunkt 170—171°. In organ. Solventien leicht, in kochendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem ausserordentlich schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine blutrothe Lösung. Löslich mit goldgelber Farbe in mässig verdünnten Mineralsäuren; Wasser scheidet es wieder aus. Zinnchlorür oder Zinkstaub erzeugt damit tiefgrüne Fällung. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Unzersetzt sublimirbar. Canariengelber, auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen oder wässrigen Lösung krystallinisch ausfallender Niederschlag von der Formel $C_{12}H_8N_2$, $2AgNO_3$.

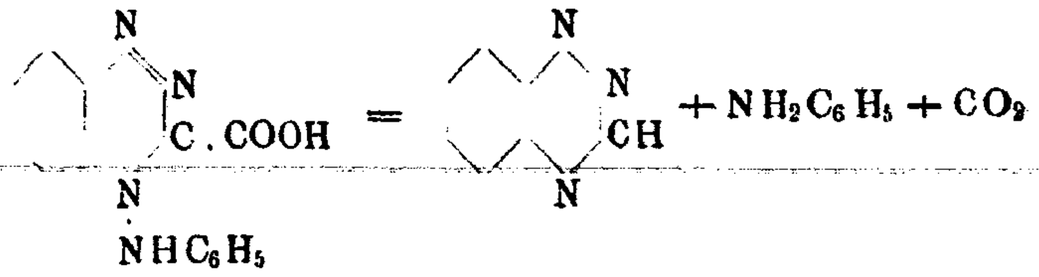
Identisch mit Phenazin, $C_6H_4\begin{matrix}<N \\ N>\end{matrix}C_6H_4$ (Azophenylen von Claus).

2. Tief orangerothe, glänzende Nadeln. Formel $C_7H_5N_3$ Flüchtig mit Wasserdampf. Von eigenthümlich süsslichem und zugleich

chinolinartigem Geruch. Sublimirbar. Schmelzpunkt 74 — 75°. In organischen Solventien sehr leicht und auch in Wasser — besonders heissem — leicht löslich. Wird schon durch wenig Alkali »ausgesalzen«. Die gelbe Lösung wird durch Zink und Salzsäure augenblicklich entfärbt.

Sehr wahrscheinlich identisch mit Bischler's[1]) »*a*-Phentriazin« (aus Formyl-*o*-nitrophenylhydrazin).

Bildet sich aus Formazylcarbonsäure nach folgendem Schema:



Formazylcarbonsäure. »*a*-Phentriazin«.

Derartige, unter Anilinabspaltung verlaufende Ringschliessung aus Hydrazonen habe ich auch bei anderen Formazylverbindungen constatirt[2]). Die so erzeugten Substanzen vereinigen in sich den Charakter von Chinolin- und Azokörpern. Das obige Doppelsystem wäre daher vielleicht zweckmässiger »Azolin« zu nennen.

Zum Schluss noch einige Worte über das Phenylazoformazyl, $C{<}^{N_2C_6H_5}_{N_2HC_6H_5}$. Diese aus Formazylcarbonsäure und Diazobenzol erhaltene Substanz ist identisch mit derjenigen, welche ich früher als Nebenproduct bei der Reaction zwischen Acetessigsäure (oder auch Brenztraubenaldehydrazon, $CH_3.CO.C{<}^{H}_{N_2HC_6H_5}$) und Diazobenzol erhalten hatte[3]). Inzwischen bin ich dem nämlichen Körper auch begegnet, als ich Diazobenzol einwirken liess auf Aceton, Acetaldehyd, Brenztraubensäure, »Mesoxalaldehydbishydrazon« u. s. w.

Die befremdlich erscheinende Thatsache, dass das verschiedenartigste Material mit Diazobenzol dasselbe Product zu erzeugen ver-

---

[1]) Noch nicht ganz sicher, weil dieser (diese Berichte XXII, 2806) den F. P. zu 65—66° angiebt, also 9° niedriger, als unsere Substanz schmilzt. Sonst besteht vollständige Identität. Nachtrag: Eine inzwischen (bis zum Einlauf der Korrektur) uns von Herrn Bischler gütigst übersandte Probe seines Präparats zeigte, nachdem wir dasselbe durch Sublimation gereinigt hatten, ebenfalls den Schmelzpunkt 74 — 75°. Ueber die Identität kann also kein Zweifel bestehen.

[2]) Mit Versuchen, auf analoge Weise Zimmthydrazon in Chinolin zu verwandeln, bin ich noch beschäftigt.

[3]) Diese Berichte XXIV, 3264.

mag, wird verständlich, wenn man die Ergebnisse berücksichtigt, welche aus dem Studium der Einwirkung stark alkalischer Diazolösungen auf Aldehyde und Ketone hervorgegangen sind. Soweit ich nach dem bisher gesammelten Material urtheilen kann, sind es die folgenden:

Es spielt sich im Allgemeinen die Reaction ab:

1) $R_1 . CO . CH_2 . R + C_6H_5 . N_2 . OH = R_1 . CO . \underset{\ddot{N}NHC_6H_5}{C} . R + H_2O$

Beispiel:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOX + C_6H_5 . N_2OH = \underset{\text{Acetessigäther.}}{CH_3 . CO . \overset{\ddot{N}NHC_6H_5}{C} . COOX} + H_2O$$

»Benzclazoacetessigäther«.

Ist mit dem Carbonyl nicht eine Methylen- sondern eine Methylgruppe verbunden, so werden alle drei Wasserstoffatome in derselben substituirt: eins durch $(N : N C_6H_5)$, die zwei anderen durch $(N . NHC_6H_5)$:

2) $R.CO.CH_3 + (C_6H_5 . N_2 . OH)_2 = R . CO . C\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ \diagup\!\!\diagup \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix} + 2 . H_2O$

Beispiel:

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3 . CO . COOH} + (C_6H_5 . N_2 . OH)_2 = \left(C\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ \diagup\!\!\diagup \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix} \right) . CO . COOH + 2 . H_2O$$

Formazylglyoxalsäure.

Dieser substituirten Methylgruppe begegnet man daher beim Studium der Einwirkung von Diazokörpern auf Carbonylverbindungen ausserordentlich häufig. Ich schlage — nach Uebereinkunft mit Hrn. v. Pechmann — für dieselbe den Namen »Formazyl« vor. Sind die beiden Phenyle durch andere Radicale substituirt, so werden letztere besonders genannt; z. B. $\left(C\begin{matrix} N_2 . C_6H_4 . CH_3 \\ \diagup\!\!\diagup \\ N_2H . C_6H_4 . CH_3 \end{matrix} \right)$ »Ditolylformazyl«. Sind die Radicale verschieden [1]), so setzt man demjenigen, welches dem Azorest angehört, ein »*a*«, demjenigen aber, welches dem Hydrazonrest angehört, ein »*h*« vor; z. B. $\left(C\begin{matrix} N_2 . C_6H_4 . NO_2 \\ \diagup\!\!\diagup \\ N_2 . H . C_6H_5 \end{matrix} \right)$

[1]) Ich habe bereits mehrere solcher »gemischten« Formazylverbindungen dargestellt.

»*a*«-Nitrophenyl-»*h*«-phenylformazyl; $\left(C\begin{matrix}N_2 . C_6H_4 . CH_3\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}\right)$ »*a*«-Tolyl-»*h*«-Phenylformazyl u. s. w.

Die Wirkungsart des Diazobenzols ist durch die obigen Gleichungen noch nicht erschöpfend dargestellt. Es findet häufig nebenher ein dritter Vorgang[1]) statt, welcher unter Umständen sogar allein zur Geltung kommen kann. Derselbe besteht darin, dass die zunächst entstehenden Hydrazone durch das alkalische Diazobenzol an derjenigen Stelle aufgespalten werden, an welcher das Carbonyl mit der Atomgruppe $\begin{matrix}C\\ \vdots\\ N . NHC_6H_5\end{matrix}$ verbunden ist; das Hydroxyl des Diazobenzols verbindet sich mit dem carbonylhaltigen Spaltungsstück, der Complex ($N_2 . C_6H_5$) mit dem anderen Fragment:

$$3)\quad R . CO . \begin{matrix}C\\ \vdots\\ N . NHC_6H_5\end{matrix} . R_1 + C_6H_5 . N_2 . OH = R . COOH + \begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ \vdots\\ C\\ \vdots\\ N_2HC_6H_5\end{matrix} . R_1$$

Beispiel:

$$\left(C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}\right) . CO . COOH + C_6H_5 . N_2 . OH$$

Formazylglyoxalsäure.

$$= C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\\ N_2C_6H_5\end{matrix} + COOH . COOH$$

Phenylazoformazyl. Oxalsäure.

Bei der Brenztraubensäure spielen sich die Processe 2) und 3) nebeneinander ab und können getrennt beobachtet werden; beim Acetaldehyd erleidet jedes Molekül, welches den zweiten durchmacht, auch sofort die Spaltung 3); daher konnte nur folgender Vorgang constatirt werden:

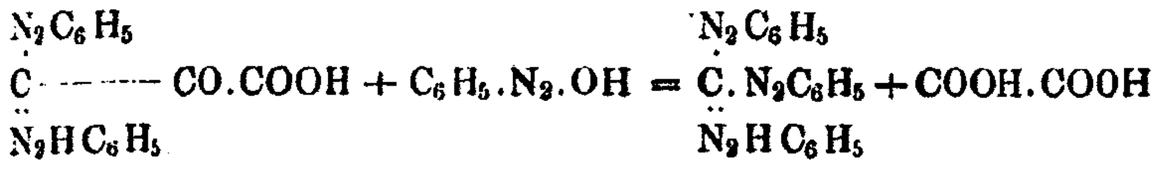
$$CH_3 . COH + (C_6H_5 . N_2 . OH)_3 = C\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix} + H . COOH + (H_2O)_2$$

Acetaldehyd. Phenylazoformazyl. Ameisensäure.

Der Vorgang 3) ist im Princip identisch mit der »Säure- oder Ketonspaltung« des Acetessigäthers. In unserem Falle haben wir die substituirte Methylengruppe $\left(\begin{matrix}C\\ \vdots\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}\right)$, welche indess nicht (wie

[1]) Oft (z. B. beim Brenztraubenaldehydrazon) lässt sich derselbe vollständig vermeiden, wenn man statt des freien Alkalis kohlensaures Salz anwendet.

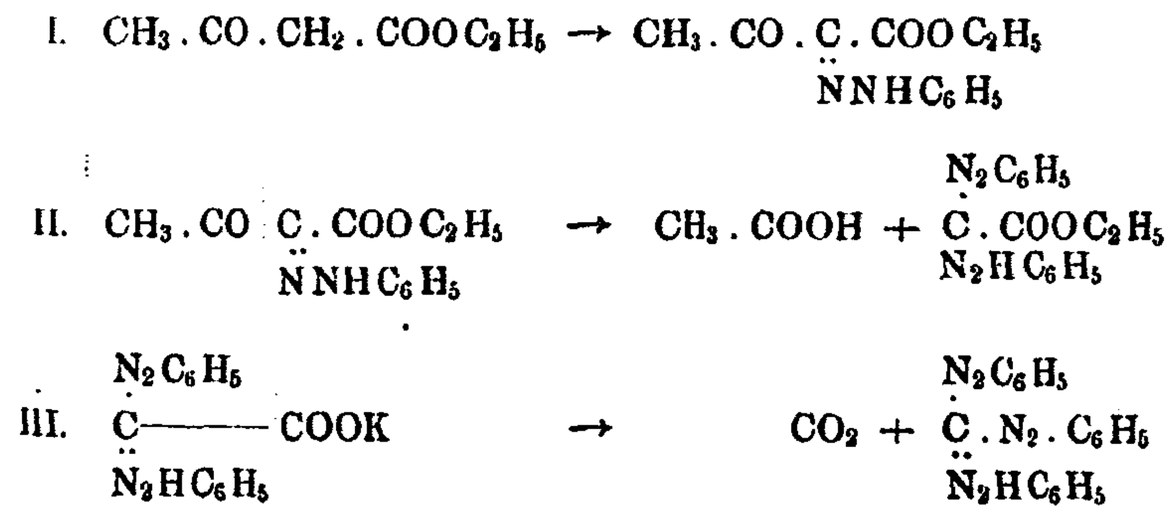
dort) mit zwei Carbonylen, sondern nur mit einem verbunden zu sein braucht, damit die Spaltung eintritt, z. B.



Auch addirt sich hier nicht (OH) + H, sondern (OH) + ($N_2C_6H_5$).

Ist die Gruppe $\left(\begin{matrix}C\\ \vdots\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}\right)$ beiderseits mit CO verbunden, so kann wie beim Acetessigäther die Aufspaltung (je nach den Versuchsbedingungen) an zwei Stellen stattfinden; so erhält man aus Benzolazoacetessigäther resp. -azoacetessigsäure $\left(C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}\right).COOC_2H_5$ neben Essigsäure resp. $CH_3.CO.C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}$ neben Kohlensäure.

Ich komme zum Phenylazoformazyl zurück. Man versteht jetzt, warum man diese nur ein Kohlenstoffatom enthaltende Substanz aus den verschiedenartigsten Carbonylverbindungen — gleichviel, wie lang die Kohlenstoffkette derselben ist — erhalten kann. Der sich mehrere Male nacheinander abspielende Vorgang 3) erklärt dies sehr einfach. Jene Kette zerreisst an der Stelle, wo die Glieder CO und C$\begin{matrix}\\ \vdots\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}$ mit einander verbunden sind; das eine Bruchstück wird — falls es noch eine Carbonylgruppe enthält — unter der Einwirkung eines zweiten Moleküls Diazobenzol abermals aufgespalten und diese Vorgänge wiederholen sich, bis schliesslich als Rudiment nur noch ein einziges Kohlenstoffatom übrig bleibt — eben in der Gestalt des Phenylazoformazyls. Das illustrativste Beispiel für diese fortlaufende Reihe von Spaltungsprocessen bietet der Acetessigäther:



Man kann den »Benzolazoacetessigäther« (Gleichung I) auch an andrer Stelle aufspalten; das Endproduct ist indess auch dann wieder Phenylazoformazyl:

I. $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 \rightarrow CH_3 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} . COOC_2H_5$
$N_2HC_6H_5$

II. $CH_3 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} - COOK \rightarrow CH_3 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} . N_2C_6H_5 + CO_2$
$N_2HC_6H_5$ $N_2HC_6H_5$

III. $CH_3 . CO \; \underset{\cdot\cdot}{C} . N_2C_6H_5 \rightarrow CH_3 . COOH + \underset{\cdot\cdot}{C} . N_2C_6H_5$
$N_2HC_6H_5$ $N_2HC_6H_5$ [1])

(Man kann Phenylazoformazyl übrigens auch direct erhalten, wenn man eine Lösung von 1 Mol. acetessigsaurem Kali in eine stark alkalische Lösung von 3 bis 3.5 Mol. Diazobenzol unter guter Kühlung eintropfen lässt.)

Das in Gleichung II vorkommende Methylformazylketon

$$CH_3 . CO . C\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}$$

ist identisch mit derjenigen Substanz, welche ich als Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Aceton (oder Acetessigsäure oder Brenztraubenhydrazon) beschrieben [2]) und als »Bishydrazon des Mesoxalaldehyds« bezeichnet habe. Die durch diesen Namen ausgedrückte Auffassung ist, wie jetzt (auf Grund später mitzutheilender Beweisführung) feststeht, falsch. Die Substanz ist nicht — was ich irrthümlicherweise angab und hiermit zurücknehme — sym-

[1]) Man wird Phenylazoformazyl noch aus sehr vielen anderen Aldehyden und Ketonen als Endproduct der Einwirkung alkalischen Diazobenzols erhalten können, nämlich — wie sich aus den Erörterungen des Textes ergiebt — aus allen denjenigen, welche die Gruppe ($CO.CH_3$) oder die Gruppe ($CO.CH_2.CO$) enthalten, und in welchen mit CO, wie es scheint, kein aromatisches Alkyl verbunden sein darf. Diejenigen dagegen, welchen der Complex $.(CO . CH_2 . CH_2 . CO).$ angehört, werden als letztes Reactionsproduct Diformazyl $\left(C\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}\right)$ $\cdot\left(C\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}\right)$ liefern müssen, wenn neben CO kein aromatisches Alkyl steht. Letzteren Körper glaube ich auch bereits seit längerer Zeit unter Händen zu haben; indess fehlen noch die zwingenden Beweise.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2794 und 3260.

metrisch, sondern asymmetrisch gebaut. Die ältere Formel $\begin{matrix}CH:N_2HC_6H_5\\ \dot{C}O\end{matrix}$ ist daher durch die folgende zu ersetzen:

$$\begin{matrix}\dot{C}H:N_2HC_6H_5\end{matrix}$$

$$\left(C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ \dot{N}_2HC_6H_5\end{matrix}\right).CO.CH_3$$

und an Stelle des Namens »Mesoxalaldehydbisphenylhydrazon« tritt die Bezeichnung Formazylmethylketon.

Für die asymmetrische Structur dieser Substanz sprach sich schon kürzlich Claisen[1]) auf Grund der Beobachtung aus, dass dieselbe auch durch Einwirkung von Diazobenzol auf »Benzolazoacetylaceton« neben Essigsäure entsteht. Meine Erfahrungen sprechen einigermaassen dafür, dass das letztgenannte Diketon nicht, wie Claisen annimmt, ein Azokörper $\left(\begin{matrix}CH_3.CO.\dot{C}H.CO.CH_3\\ \dot{N}_2C_6H_5\end{matrix}\right)$, sondern ein Hydrazon ist $\left(\begin{matrix}CH_3.CO.\ddot{C}.CO.CH_3\\ \dot{N}_2HC_6H_5\end{matrix}\right)$. Alsdann wäre die Bildung von Formazylmethylketon aus dieser Substanz nur eins von den vielen Beispielen des Processes 3):

$$\begin{matrix}CH_3.CO.\ddot{C}.CO.CH_3\\ \dot{N}_2HC_6H_5\end{matrix}+C_6H_5.N_2.OH=CH_3COOH+\begin{matrix}\dot{N}_2C_6H_5\\ \ddot{C}.CO.CH_3\\ \dot{N}_2HC_6H_5\end{matrix}$$

und aus demselben Grunde dürfte auch Claisen's »Benzolazoacetessigaldehyd« nicht die ihm von seinem Entdecker zugeschriebene Azoformel $\begin{matrix}CH_3.CO.\dot{C}H.COH\\ \dot{N}_2C_6H_5\end{matrix}$, sondern die Hydrazonformel $\begin{matrix}CH_3.CO.\ddot{C}.COH\\ \dot{N}_2HC_6H_5\end{matrix}$ besitzen; die von Claisen constatirte Entstehung von Formazylmethylketon aus diesem Aldehyd würde sich ebenfalls in bester Uebereinstimmung mit den oben geschilderten Ergebnissen befinden:

$$\begin{matrix}CH_3.CO.\dot{C}\text{———}COH\\ \dot{N}_2HC_6H_5\end{matrix}+C_6H_5.N_2.OH$$

$$=CH_3.CO.C\begin{matrix}N_2C_6H_6\\ \dot{N}_2HC_6H_5\end{matrix}+H.COOH.$$

[1]) Diese Berichte XXV, 749.

Für meine Auffassung, dass die Claisen'schen Azokörper Hydrazone sind, spricht vielleicht noch ein anderer Umstand. Claisen hatte zusammen mit Beyer gefunden, dass sich Benzoylaceton, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_3$, mit Diazobenzol zu einem von ihm als »Phenylazobenzoylaceton« bezeichneten und durch die Formel $C_6H_5 . CO . \underset{N_2C_6H_5}{CH} . CO . CH_3$ charakterisirten gelben Körper vereinigt [1]). Als ich den Versuch wiederholte — nur mit der Abänderung, dass für die Anwesenheit von viel freiem Alkali gesorgt wurde — beobachtete ich zwar auch die Entstehung des Claisen'schen Körpers; indess war derselbe nur als Nebenproduct neben einem (meinem Formazylmethylketon äusserst ähnlichen) Körper entstanden, welcher bei näherer Untersuchung als Formazylphenylketon,

$$\left(C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ \\ N_2HC_6H_5\end{matrix}\right) . CO . C_6H_5$$

erkannt wurde. Ich halte es für wahrscheinlich, dass auch die Bildung dieser zwei Substanzen den Schemen 1 und 3 entspricht:

1) $C_6H_5 . CO . CH_2 . COCH_3 + C_6H_5 . N_2 . OH = C_6H_5CO . \underset{\cdot\cdot}{C} . CO . CH_3$
$N_2HC_6H_5$

Claisen's »Benzolazobenzoylaceton«

3) $C_6H_5 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C}$ $CO.CH_3 + C_6H_5 . N_2 . OH = C_6H_5 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} . N_2C_6H_5$
$N_2HC_6H_5$ $N_2HC_6H_5$

Formazylmethylketon

$+ CH_3 . COOH$

Diese beiden Processe sind den beim Acetessigäther von uns beobachteten so analog, dass es sehr nahe liegt, auch den Reactionsproducten analoge Constitution zuzuschreiben. Auch beim Acetessigäther können gleichzeitig folgende nach Schema 1) und 3) stattfindende Vorgänge beobachtet werden:

1) $COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 + C_6H_5 . N_2 . OH$
$= COOC_2H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C}$ $CO.CH_3$
$N_2HC_6H_5$

V. Meyer's Benzolazoacetessigäther [2])

[1]) Diese Berichte XXI. 1705.

[2]) Wird, da er ungewöhnlich leicht verseifbar ist, unter den Bedingungen des Versuchs nicht als Aether sondern als Säure erhalten, was natürlich für obige Betrachtung ohne Belang ist.

Zu erwähnen wäre noch, dass Phenylhydrazonbrenztraubensäure mit Diazobenzol Methylformazyl liefert:

$CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C}\text{———} COOH + C_6H_5 . N_2 . OH \rightarrow CO_2 + CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . N_2C_6H_5$
$N_2HC_6H_5$ $N_2HC_6H_5$

Letzteres ist dem im Text genannten Formazylwasserstoff in jeder Beziehung sehr ähnlich. Näheres später mit Herrn Jens Müller.

3) $COOC_2H_5 . \underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\vdots}}{C}$ ——— $CO . CH_3 + C_6H_5 . N_2 . OH$

$$= COOC_2H_5 . \underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\vdots}}{C} . N_2C_6H_5 + CH_3 . COOH$$

Formazylcarbonäther

Da aber das Product des ersten Processes (welches ebenfalls früher als Azokörper aufgefasst wurde, daher noch der Name »Benzolazoacetessigäther«) ein Hydrazon ist, so dürfte auch der aus Benzoylaceton analog gebildete Claisen'sche Körper ein Hydrazon sein.

Ich bin durch meine Versuche überhaupt zu der Ansicht gekommen, dass (stark alkalisches) Diazobenzol, wenn es auf Aldehyde oder Ketone einwirkt, die Methylengruppe derselben stets in den Atomcomplex $(C : N_2HC_6H_5)$ verwandelt.

Näheres über die hier nur angedeuteten Untersuchungen wird später in Gemeinschaft mit den betheiligten Herren Mitarbeitern veröffentlicht werden.

477. H. Hosaeus: Einwirkung von β-Naphtol auf Formaldehyd.

(Eingegangen am 28. October.)

Bekanntlich ist der Formaldehyd in älterer und neuerer Zeit mehrfach zu Synthesen benutzt worden und Baeyer [1]) hat zuerst durch Condensation von aromatischen Alkoholen, von Gallussäure, sowie von Kohlenwasserstoffen mit Formaldehyd (in Form von Methylenmono- und diacetat) Condensationsproducte erhalten, und dies mit ter Meer [2]) fortgesetzt.

In vielen Fällen ist unter Austritt von Wasser ein Molekül Formaldehyd mit zwei Molekülen der zu addirenden Gruppen zusammengetreten, in anderen Fällen haben sich gleiche Moleküle Formaldehyd und der reagirenden Stoffe vereinigt. Kleeberg [3]) hat diese Reactionen weiter verfolgt, indem er die jetzt käufliche Formaldehydlösung benutzte.

Aehnliche Versuche hat Tollens schon vor mehreren Jahren angestellt, jedoch nichts darüber veröffentlicht; er hat, wie er mir mittheilt, durch Erhitzen von verdünnten Formaldehydlösungen mit

[1]) Diese Berichte V, 1044; VI, 220.
[2]) Diese Berichte VII, 1200.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 268, 283.

Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin im Wasserbade unter Zusatz von etwas condensirter Schwefelsäure oder Salzsäure in allen Fällen Producte erhalten, welche sich harzartig abschieden und welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich sind.

Mengt man 40procentige Formaldehydlösung, Phenol und etwas concentrirte Salzsäure, so tritt die von Kleeberg beschriebene Erscheinung ein; zuweilen von selbst, jedenfalls bei gelindem Erwärmen, beginnt eine sehr heftige Reaction, und unter starker Dampfentwickelung scheidet sich ein fester Harzkuchen ab.

Gelinder ist die Reaction bei β-Naphtol, und der Vorgang ist ähnlich den von Claisen [1]) für die Condensation von Benzaldehyd und Acetaldehyd mit β-Naphtol gefundenen Reactionen.

Wenn man β-Naphtol in ziemlich concentrirter Eisessiglösung mit dem circa gleichen Volum der käuflichen Formaldehydlösung kocht, bis eine Gelbfärbung einzutreten beginnt und dann mit Wasser versetzt, so scheidet sich das Reactionsproduct in weissen, gut ausgebildeten, mikroskopischen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 188° unter Zersetzung und zeigen auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den gleichen Schmelzpunkt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei 85° ergab die Analyse:

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_2$	Gefunden	
C	84.0	84.2	84.2 pCt.
H	5.3	5.3	5.2 »

Dass dies Condensationsproduct, welches merkwürdiger Weise ohne Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure entsteht, nicht der vielleicht intermediär gebildete isomere Methylendinaphtyläther Koelle's [2]), sondern Methylendi-β-naphtol, $CH_2(C_{10}H_6OH)_2$, ist, geht daraus hervor, dass der Schmelzpunkt der neuen Verbindung um 55° höher liegt als derjenige des obigen Aethers (133°), ferner, dass sie sich in verdünnter Natronlauge in der Kälte löst, und dass sie in ein Diacetylderivat übergeführt werden kann.

Zur Darstellung der Diacetylverbindung wurde das Methylendi-β-naphtol auf dem Wasserbad mit Acetylchlorid erwärmt. Hierbei ging es in Lösung, und nach kurzer Zeit erstarrte die Reactionsflüssigkeit zu schönen, nur schwach gefärbten Nadeln, die den constanten Schmelzpunkt 214° aufwiesen. Die Analyse des aus Eisessig umkrystallisirten Körpers wies auf das Diacetat hin.

[1]) Diese Berichte XIX, 3316; XX, Ref., 140; Ann. Chem. Pharm. 237, 261.
[2]) Diese Berichte XIII, 1954.

Ber. für $C_{25}H_{20}O_4$		Gefunden
C	78.1	77.9 pCt.
H	5.2	5.2 »

Das Methylendi-β-naphtoldiacetat ist ziemlich schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkohol, es ist beständiger als das Methylendi-β-naphtol selbst.

Versuche, durch Wasserabspaltung zu dem von Claus und Ruppel [1]) beschriebenen Methylendi-β-naphtylenoxyd zu gelangen, sind einstweilen fruchtlos geblieben.

Methylendi-β-oxynaphtoësäure, $C_{23}H_{16}O_6$.

Erhitzt man eine Eisessiglösung der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° mit dem gleichen Volum Formaldehydlösung und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zum Sieden, so beginnt nach kurzer Zeit eine Ausscheidung einer gelbgefärbten, in Nadeln krystallisirenden Substanz. Dieselbe ist in Eisessig, Alkohol, Aether, Benzol und Wasser unlöslich und wurde durch Auskochen mit diesen Lösungsmitteln gereinigt. Bei 280° bräunt sie sich ohne zu schmelzen. Die Analyse ergab auf Methylendi-β-oxynaphtoësäure stimmende Zahlen:

Ber. für $C_{23}H_{16}O_4$		Gefunden	
C	71.1	71.1	71.1 pCt.
H	4.1	4.2	4.3 »

Für Anstellung dieses letzten Versuches war zum Theil die Aussicht maassgebend, eventuell einen Beitrag zur Kenntniss der Constitution der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° zu erhalten, über welche eine ausführlichere Arbeit vorliegt, deren Resultate ich demnächst an dieser Stelle zu veröffentlichen hoffe.

Göttingen. Agricultur-chem. Laboratorium.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 52.

478. Edmund O. von Lippmann: Kleinere Mittheilungen.

(Eingegangen am 29. October.)

1. Ueber Lävulose.

Gelegentlich der 1881 gegebenen Beschreibung des Lävulans (diese Berichte XIV, 1509) habe ich mitgetheilt, dass dieser Körper bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Schleimsäure liefere. Ein solches Verhalten stimmt, wie mich Hr. Prof. Tollens schon vor Jahren freundlichst aufmerksam machte, in keiner Weise mit der Natur eines Stoffes überein, der in allem übrigen in nächster Beziehung zur Lävulose steht und sich durch Hydrolyse völlig in diese überführen lässt. In meiner Arbeit »Ueber ein neues Galactan« (ibd. XX, 1004) habe ich daher bereits bemerkt: »Es ist sehr auffällig, dass das Lävulan bei der Inversion Lävulose, bei der Oxydation mit Salpetersäure aber Schleimsäure giebt, der Mangel an Material, für dessen willkürliche Darstellung man leider keine Methode hat, hinderte mich, diese Beobachtung weiter zu verfolgen und genauer zu controlliren.«

Vor einiger Zeit nun kam ich zufälliger Weise wieder in Besitz einer kleinen Menge dieses Körpers, der sich bei der Nachproductenarbeit einer Rübenzuckerfabrik in den Ecken der Gefässe bemerklich gemacht hatte; leider war, als ich mehr davon verlangte, nichts mehr zu erhalten, da man inzwischen die betreffenden Bassins gründlich gereinigt hatte, in den übrigen, später entleerten aber nichts vorgefunden wurde.

Verhalten und Eigenschaften des Stoffes stimmten in jeder Hinsicht mit meinen früheren Angaben so vollständig überein, dass ich diese nur wörtlich wiederholen könnte; nur die Resultate der Oxydation zeigten sich ganz abweichend: bei zwei Versuchen, die Hr. O. Hahn mit der gesammten Menge des verfügbaren reinen Materials, gemäss der von Tollens angegebenen Vorschrift, ausführte, wurde keine Spur Schleimsäure erhalten, vielmehr waren nur andere organische Säuren entstanden, besonders Oxalsäure. Die Oxydation des Lävulans liefert also, der sonstigen Natur desselben entsprechend, keine Schleimsäure, und es entfällt demnach diese widersprechende Angabe, zu der ich jedenfalls durch irgend einen Irrthum oder ein Versehen verleitet wurde, und deren Unwahrscheinlichkeit sich mir beim damaligen Stande der Kenntnisse nicht sogleich bemerklich machte.

2. Ein Vorkommen von Dulcit.

Vor mehreren Jahren kam ich in Besitz eines aus Mozambique stammenden Rohzuckers indischer Herkunft (s. Görz, »Handel und Statistik des Zuckers«, Berl. 1885, 163), dessen durch Hrn. H. Siber

vorgenommene Analyse nach dem üblichen Handelsverfahren nur 61.4 pCt. Zucker, 2.29 pCt. Wasser, 2.08 pCt. Asche und 34.23 pCt. Organisches ergab. Wie schon der äusserst angenehme, rein honigsüsse Geschmack dieses Zuckers erkennen liess, bestand er zu einem grossen Theile aus reducirendem Zucker, der fast ausschliesslich durch Inversion von Rohrzucker entstanden sein musste. Um nun die (bisher noch von Niemandem bestätigt gefundene) Angabe Maumené's zu prüfen, welcher gemäss bei der Inversion des Rohrzuckers ausser Glykose und Lävulose noch eine dritte Zuckerart entstehen soll, und zwar in zwei Modificationen, deren eine weder reducirend noch gährungsfähig sei, wurde der Rohzucker, dessen Beschaffenheit ihn als ein sehr geeignetes Versuchsobject erscheinen liess, einer Vergährung mit Brauereihefe unterworfen. Die Vergährung verlief völlig normal und war eine vollständige, denn von der fraglichen Zuckerart konnte keine Spur gefunden werden, so dass jedenfalls die allmähliche und gelinde Inversion des Rohrzuckers in diesem natürlichen Producte auch nicht der Weg sein kann, auf welchem der Maumené'sche Zucker entsteht, insofern er überhaupt wirklich existirt.

Merkwürdiger Weise enthielt aber die vergohrene Lösung dennoch einen zuckerähnlichen, weder reducirenden noch gährungsfähigen Körper, dessen Anwesenheit das Ergebniss der Prüfung anfänglich verwirrte, und die richtige Erkenntniss der Verhältnisse erschwerte. Beim Eindampfen der Lösung trübte sich dieselbe und es verblieb ein ziemlich dunkler, zäher, schwach sauer reagirender Syrup; dieser wurde in heissem Wasser aufgenommen und mit Barythydrat vorsichtig neutralisirt, worauf man im Filtrat den geringen Barytüberschuss sorgfältig entfernte und es dann eindickte. Ein Ergebniss wurde auf diese Weise nicht erreicht, und es musste daher eine weitere Reinigung des Syrupes erfolgen, die zunächst mit Bleizucker, sodann mit etwas Bleiessig geschah; unter sehr erheblichem Materialverlust wurde so schliesslich eine schwach gelbliche Lösung erhalten, welche in concentrirtem Zustande über Schwefelsäure stehend, nach mehreren Monaten krystallisirte. Die Krystalle waren in starkem Alkohol unlöslich und konnten daher leicht rein gewaschen werden; da sie sich leicht in heissem Wasser lösten und beim Abkühlen wieder ausschieden, so gelang es, die Substanz durch Umkrystallisiren vollständig zu reinigen. Sie bildete so Gruppen farbloser glänzender Prismen vom Schmp. 188° (uncorr.) und enthielt 39.38 pCt. Kohlenstoff, 7.83 pCt. Wasserstoff, 52.79 pCt. Sauerstoff, was sehr gut zur Formel $C_6H_{14}O_6$ passt; die Krystalle lösen sich bei 20° C. in etwa 30 Theilen Wasser und sind in siedendem Wasser leicht, in kaltem und heissem Alkohol nur sehr wenig und in Aether gar nicht löslich; die wässrige Lösung wirkt nicht reducirend, ist nicht gährungsfähig und besitzt kein Drehungsvermögen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure nach Tollens

und Kent wurde Schleimsäure erhalten, und zwar gemäss einer jüngst von Hrn. O. Hahn wiederholten Bestimmung 66.67—68.84 pCt.; die zuerst gewonnene Schleimsäure schmolz bei 213° und lieferte ein Silbersalz mit 51.0 pCt. Silber, während sich für $C_6H_8O_8Ag_2$ 50.94 pCt. berechnet. Der Körper $C_6H_{14}O_6$ ist demnach zweifellos als Dulcit anzusehen; zur Bestätigung wurde noch das specifische Gewicht bestimmt und bei 20° C. 1.4701 befunden, während Eichler (Chem. Centr. 1859, 522) es zu 1.466 angegeben hat. Ueber Herkunft und Entstehungsweise des Dulcits in diesem Rohrzucker kann keinerlei Vermuthung aufgestellt werden; es ist zwar schon mehrfach behauptet worden, dass Producte der Rohrzuckerfabrikation Raffinose oder Galactan enthielten, welche Körper ja in naher Beziehung zu Dulcit stehen können, aber diese Behauptungen sind zu unsicher und zu vereinzelt, um auf Grund derselben Hypothesen zu bilden. Vielleicht werden weitere Beobachtungen Klarheit über diesen Punkt verbreiten.

Bei dieser Gelegenheit sei noch ein eigenthümliches Verhalten der Schleimsäure erwähnt. Eine Lösung des Ammoniaksalzes derselben, die zufälliger Weise mehrere Wochen in einem etwa 35° warmen Raume stand, war nämlich in eine Art schleimige Gährung gerathen, zeigte sich von celluloseartigen Membranen erfüllt und roch intensiv nach Pyrrol; aus dem Dsstillate konnten mittels Aether einige Tropfen ausgezogen werden, die dem Geruche, der Farbenreaction und dem Siedepunkte (130° uncorr.) nach, unbedingt Pyrrol waren. Soviel wie bekannt ist, haben nur Rigault, Personne und später Béchamp (Bull. III, 3, 770) Angaben über eine Vergährung von schleimsaurem Kalk gemacht, bei der sie Essig-, Butter-, Kohlensäure und etwas Wasserstoff erhielten; die Entstehung von Pyrrol bei einem solchen Gährungsvorgange ist jedoch noch nicht beobachtet worden und erscheint so auffällig, dass sie jedenfalls eine nähere Untersuchung verdient. Leider gelang es bei weiteren Versuchen nicht wieder, die Gährung, die vermuthlich durch einen Spaltpilz verursacht wird, hervorzurufen; ein Zusatz der erst beobachteten (vergohrenen) Flüssigkeit zu den Lösungen des Ammoniaksalzes brachte auch keinen Erfolg mehr, der Gährungserreger war also wohl schon abgestorben oder zerstört.

3. Sorbit in Producten der Zuckerfabrikation.

Nachdem durch die Arbeiten von Meunier, Vincent und Delachanal, sowie E. Fischer die nahen Beziehungen der Dextrose und Lävulose zum Sorbit aufgedeckt waren, lag es nahe, diesen Körper in den Producten der Zuckerfabrikation aufzusuchen, umsomehr als der isomere Mannit, welcher bei der Reduction der genannten Zuckerarten gleichzeitig mit Sorbit entsteht, bereits von Margueritte

(Journ. fabr. sucre X, 20) und später auch von Scheibler (Zeitschr. f. Zuckerind. XXIV, 309) in der Melasse resp. im Rübensaft nachgewiesen wurde; Scheibler hat denselben zwar als Zersetzungsproduct des Rübenplasmas aufgefasst, doch scheint es fraglich, ob sich diese Ansicht, sowie überhaupt die Theorie einer Beziehung des Dextrans zum Rübenplasma, noch festhalten lässt.

Versuche, Sorbit in Zuckerproducten aufzufinden, wären wohl von vornherein ziemlich aussichtslos gewesen, hätte mir zu denselben nicht ein ganz besonders geeignetes Rohmaterial zur Verfügung gestanden. Vor einer Reihe von Jahren wurden nämlich in B. grössere Probearbeiten mit einer, der Melasseentzuckerung mittels Alkohol und Säuren von Margueritte nachgebildeten Methode vorgenommen, und da bei dieser angeblich Melassen jeder Art ein gleich gutes Resultat geben sollten, so war auch ein grösserer Versuch mit einer ziemlich stark invertirten, schwach sauer reagirenden Raffineriemelasse gemacht worden. Die alkoholischen Laugen, welche besonderer Umstände wegen einige Tage stehen blieben, setzten schon hierbei einen dunklen, dickflüssigen Bodensatz ab, und noch mehr davon wurde beim Abdestilliren des Alkohols erhalten; die rohe Masse hatte sich nach mehrjährigem Aufbewahren nicht verändert und schien zu Zwecken der anzustellenden Untersuchung sehr geeignet.

Zunächst wurde sie in heissem Wasser aufgelöst, wobei sich eine schmierige, offenbar fetthaltige Beimischung abschied, und mit Barythydrat behandelt; sodann wurde der Ueberschuss des Baryts sorgfältig neutralisirt, die filtrirte Lösung mit Bleizucker und etwas Bleiessig geklärt (wobei ein nur geringer, aber sehr zäher und klebriger Niederschlag entstand), das mit reiner Knochenkohle entfärbte Filtrat zum Syrup eingedampft und dieser mit kochendem Alkohol von etwa 85 pCt. aufgenommen. Aus der alkoholischen Lauge krystallisirte nach mehrtägigem Stehen eine Substanz, die sich in jeder Hinsicht als gewöhnlicher Mannit erwies und daher keiner weiteren Beschreibung bedarf; war Sorbit vorhanden, so musste er sich in der verbleibenden Mutterlauge befinden, welche daher mit Alkohol von 90 pCt. aufgenommen, filtrirt und neuerdings concentrirt wurde. Es schieden sich nun zwar allmählich Krystalle eines anderen Habitus ab, die auch einen niedrigeren Schmelzpunkt besassen, eine Trennung konnte jedoch nicht erzielt werden, und es wurde daher zur Anwendung der von E. Fischer bewährt gefundenen Reinigungsmethode geschritten. Aus der, als Endproduct erhaltenen, concentrirten alkoholischen Lösung schied sich in der That eine geringe Menge büschelförmig vereinigter, farbloser feiner Nadeln ab, welche sich als Sorbit erwiesen; sie lösten sich auch in heissem Wasser sehr leicht auf und krystallisirten binnen kurzer Zeit wieder aus — was nach Vincent und Delachanal (Compt. rend. 108, 147) ein Kennzeichen der Reinheit der Substanz

ist — und besassen, einige Tage über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, eine der Formel $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ entsprechende Zusammensetzung, nämlich 37.58 pCt. Kohlenstoff, 8.01 pCt. Wasserstoff, 54.41 pCt. Sauerstoff. Das von Tollens und Hitzemann (diese Berichte XXII, 1048) beobachtete Hydrat, $C_6H_{14}O_6 + H_2O$, bildete sich unter diesen Bedingungen nicht; eine gleichmässige Entwässerung der Krystalle scheint schwierig zu sein, und der Schmelzpunkt der entwässerten Substanz schwankte daher zwischen 104° und 109° (uncorr.). Die wässrige Lösung der Krystalle zeigte keine reducirenden Eigenschaften und wurde durch Zusatz von Alkalien nicht verändert. Das specifische Drehungsvermögen unter den von Fischer (ebd. XXIV, 2144) angegebenen Bedingungen berechnete sich, nach einem von Herrn O. Hahn angestellten Versuche, auf $\alpha_D = +1.52°$; bei der Oxydation entstand keine Schleimsäure. Allen Eigenschaften nach lag also gewöhnlicher Sorbit vor, wie er in zahlreichen Pflanzensäften enthalten ist und bei der Reduction von Lävulose und Glykose in grossen Mengen entsteht (nach Meunier zu 35—40 pCt.)

4. Ueber eine Säure aus Rübenblättern.

Vor einigen Jahren (diese Berichte XX, 3298) habe ich erwähnt, dass in den herbstlich gelben Rübenblättern, zuweilen neben etwas Brenzcatechin, das am Schmp. 104°, der Sublimirbarkeit und den Farbenreactionen erkannt wurde, auch eine geringe Menge einer in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen, krystallisirten organischen Säure vorkommt, welche 59.10 pCt. Kohlenstoff, 5.62 pCt. Wasserstoff, 35.28 pCt. Sauerstoff enthielt, was auf eine aromatische Carbonsäure $C_9H_{10}O_4$ sehr gut passt, und beim Erhitzen Brenzcatechin lieferte. In einer Arbeit über leicht oxydirbare Pflanzenstoffe, und insbesondere über das Chromogen der Zuckerrübe, hat aber, wie ich kürzlich ersah, Reinke schon früher (ebd. XV, 1203) auf eine solche Carbonsäure aufmerksam gemacht, und zwar auf die Hydrokaffeesäure, $C_9H_{10}O_4$, welche Hlasiwetz durch Reduction der Kaffeesäure, $C_9H_8O_4$, mit Natriumamalgam erhielt, und die Reinke mit der von Gorup-Besanez in den Blättern des wilden Weines aufgefundenen und für Brenzcatechin erklärten Substanz identificirt. Die von mir erhaltene Säure gab, wie a. a. O. gesagt ist, die für das Brenzcatechin (aber auch für die Hydrokaffeesäure) charakteristischen Farbenreactionen, indem sie sich mit Eisenchlorid intensiv grün, auf Sodazusatz tief dunkelroth färbte; sie wirkte ferner, ebenso wie Brenzcatechin, stark reducirend und gab mit Bleizucker einen weissen Niederschlag. Ihre Identität mit Hydrokaffeesäure ist daher sehr wahrscheinlich.

5. Ein Vorkommen von Coniferin.

Wie ich vor einer Reihe von Jahren mittheilte (diese Berichte XVIII, 3335), enthalten die Spargelpflanzen Coniferin, welches

vermuthlich die Muttersubstanz des Vanillins ist, nach welchem zuweilen präservirte Spargel in ausgesprochener Weise schmecken. In ganz der nämlichen Weise wie aus Spargel lässt sich nun Coniferin auch aus der Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica L.) gewinnen; die reine Substanz stimmte nach Zusammensetzung und allen Eigenschaften vollkommen mit der früher schon wiederholt beschriebenen überein, insbesondere wurde auch das früher angegebene Drehungsvermögen $\alpha_D = -67^0$ wieder beobachtet, welches fast genau mit der von Landolt aufgestellten Ziffer zusammenfällt. Neben Coniferin ist auch etwas Vanillin vorhanden; ausserordentlich kräftig duften die gelben Blüthen der Schwarzwurzel nach Vanillin, doch gelang es nicht, dieses aus dem Auszuge derselben rein abzuscheiden; es wurde stets eine dickflüssige, ölige, stark nach Vanille riechende Masse erhalten, die aber nicht krystallisirte, vermuthlich weil noch andere aldehydartige, aber flüssige Bestandtheile vorhanden sind, welche durch die angewandten Reinigungsverfahren und angesichts der geringen Menge verfügbaren Materiales nicht in genügender Weise abgetrennt werden konnten.

---

479. K. Auwers und H. Kauffmann: Ueber stereoisomere Derivate der symmetrischen Dimethylglutarsäuren.

(Eingegangen am 1. November.)

Einleitung.

Die nachfolgende Arbeit wurde unternommen, einmal um die vor etwa zwei Jahren von Auwers und Jackson[1]) dargestellte Dioxydimethylglutarsäure, $\begin{matrix} CH_3 . C(OH) . CH_2 . C(OH) . CH_3 \\ CO_2H \qquad\qquad CO_2H \end{matrix}$, näher zu untersuchen, zweitens um gewisse Unregelmässigkeiten aufzuklären, die anscheinend bei der Bromirung der stereoisomeren Dimethylglutarsäuren auftraten. Nach den Gesetzmässigkeiten, welche sich bezüglich der Bromirung aliphatischer Carbonsäuren ergeben haben[2]), musste man erwarten, dass diese Säuren zwei Atome Brom aufnehmen würden. Thatsächlich entstanden aber bei einer grösseren Anzahl energischer Bromirungsversuche bromärmere Producte, welche anfangs

[1]) Diese Berichte XXIII, 1614.
[2]) Vergl. diese Berichte XXIV, 2215.

für einfach bromirte Dimethylglutarsäuren gehalten wurden. Die allgemeine Regel schien also bei diesen Säuren eine Ausnahme zu erleiden.

Wir haben nun zunächst festgestellt, dass diese Ausnahme nur eine scheinbare ist, indem nachgewiesen werden konnte, dass unter geeigneten Bedingungen aus der Dimethylglutarsäure (102°) das erwartete normale Bromirungsproduct, eine zweifach bromirte Dimethylglutarsäure, $\begin{matrix} CH_3 . CBr . CH_2 . CBr . CH_3 \\ CO_2H \qquad\quad CO_2H \end{matrix}$, vom Schmelzpunkt 150°, oder deren bei 94—95° schmelzendes Anhydrid auftritt. Erst durch eine secundäre Reaction, nämlich durch den zersetzenden Einfluss des Wassers, entstehen unter Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff aus der Dibromsäure jene bromärmeren Säuren, welche als isomere Monobromlactonsäuren von der Formel $\begin{matrix} CH_3 . CBr . CH_2 . C . CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\quad CO \text{ —— } O \quad CO_2H \end{matrix}$ aufzufassen sind. Diese beiden Säuren schmelzen bei 197° bezw. 112°; sie wurden in gleicher Weise bei der Bromirung der hochschmelzenden Dimethylglutarsäure erhalten.

Die erwähnten vier bromhaltigen Verbindungen lassen sich sämmtlich durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Einwirkung von kaltem Alkali in die entsprechenden hydroxylirten Säuren überführen. Hierbei liefern die Dibromsäure, ihr Anhydrid und die niedrigschmelzende Bromlactonsäure die bereits oben genannte Dioxydimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 99°, während aus der isomeren Bromlactonsäure eine bei 188° schmelzende Oxylactonsäure, $\begin{matrix} CH_3 . C . CH_2 . C . CH_3 \\ \diagup \qquad\qquad\quad \\ OH \; CO\text{-}O \quad CO_2H \end{matrix}$, entsteht. Beide Oxysäuren spalten bei der trocknen Destillation Wasser ab und gehen in ein und dasselbe Dilacton, $\begin{matrix} CO\text{——}O \\ CH_3 . C . CH_2 . C . CH_3 \\ O \text{——} CO \end{matrix}$, über, dessen Schmelzpunkt bei 102° bis 103° liegt. Durch Hydratation — längeres Kochen mit Alkali und Ansäuern — lässt sich das Dilacton in die mehrfach erwähnte Dioxysäure verwandeln, während die Oxylactonsäure bei der gleichen Behandlung unverändert bleibt und keine Dioxysäure liefert. Es gelingt jedoch, Derivate dieser in freiem Zustande nicht existenzfähigen zweiten Dioxysäure darzustellen, denn durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die einzelnen Oxyderivate erhält man zwei verschiedene Körper, welche beide die Zusammensetzung eines Dihydrazids einer Dioxydimethylglutarsäure, $\begin{matrix} CH_3 . C(OH) . CO . NH . NHC_6H_5 \\ CH_2 \\ CH_3 . C(OH) . CO . NH . NHC_6H_5 \end{matrix}$, besitzen.

Die eine Verbindung entsteht aus der in freiem Zustand beständigen Dioxysäure, sowie aus dem Dilacton, das Isomere aber aus der Oxylactonsäure.

Im Laufe unserer Arbeit wurden die beiden Oxysäuren und das Dilacton von Zelinsky [1]) auf einem ganz anderen Wege, ausgehend vom Cyanhydrin des Acetylacetons, dargestellt, und auch bereits die gegenseitigen Beziehungen und Isomerieverhältnisse dieser drei Körper in einer interessanten Abhandlung klargelegt. Wir haben die Beobachtungen dieses Forschers in jeder Beziehung bestätigt gefunden, nur zeigten die von uns dargestellten Körper meist etwas niedrigere Schmelzpunkte als Zelinsky für seine Präparate angiebt.

Die Isomerie sowohl der bromhaltigen wie der hydroxylhaltigen Derivate lässt sich nur auf stereochemischem Wege deuten. Alle diese Verbindungen enthalten zwei gleichartig asymmetrische Kohlenstoffatome, können daher entweder als Vereinigungen entgegengesetzt optisch activer Moleküle, d. h. als sogenannte racemische Substanzen auftreten, oder als Körper, welche nach Art der inactiven Weinsäure durch intramoleculare Compensation inactiv sind.

Diese beiden Configurationen der Brom- bezw. Oxysäuren können in ihren verschiedenen mehr oder weniger »begünstigten« Lagen durch folgende Schemata veranschaulicht werden, wobei von der racemischen Configuration der Kürze halber nur die eine Componente dargestellt werden möge:

A. Racemische Modification.

I.	II.	III.
CH_3	CH_3	CH_3
$CO_2H . C . OH(Br)$	$CO_2H . C . OH(Br)$	$CO_2H . C . OH(Br)$
CH_2	CH_2	CH_2
$(Br)OH . C . CO_2H$	$CO_2H . C . CH_3$	$CH_3 . C . OH(Br)$
CH_3	$OH(Br)$	CO_2H

B. Intramolecular inactive Modification.

I.	II.	III.
CH_3	CH_3	CH_3
$CO_2H . C . OH(Br)$	$CO_2H . C . OH(Br)$	$CO_2H . C . OH(Br)$
CH_2	CH_2	CH_2
$CO_2H . C . OH(Br)$	$(Br)OH . C . CH_3$	$CH_3 . C . CO_2H$
CH_3	CO_2H	$OH(Br)$

Von den drei Lagen der racemischen Modification ist offenbar die unter I. dargestellte nach den von Wislicenus entwickelten An-

[1]) Diese Berichte XXIV, 4006.

schauungen die wenigst begünstigte, während man die beiden anderen als etwa gleich begünstigt auffassen kann. Das Gleiche gilt von den Configurationen der intramolecular inactiven Modification.

Vergleicht man an der Hand des Modells [1]) die begünstigten Configurationen unter einander, so sieht man, dass nur in Form der racemischen Modification eine Dibrom- bezw. Dioxysäure bestehen kann, während in den begünstigten Lagen der inactiven Modification sich je ein Bromatom bezw. eine Hydroxylgruppe und eine Carboxylgruppe so nahe kommen, dass der Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff bezw. Wasser wahrscheinlich wird.

Hiernach gehören die Dibromsäure (150°) und die Dioxysäure (99°) der racemischen Modification an, ebenso ferner das Anhydrid der Dibromsäure und die niedrigschmelzende Bromlactonsäure (112°) weil auch diese beiden Substanzen wie die Dibromsäure durch Alkali in die Dioxysäure übergeführt werden. Umgekehrt muss man der hochschmelzenden Oxylactonsäure (188°), da sie sich nicht durch Hydratation in eine Dioxysäure verwandeln lässt, sondern sofort Wasser abspaltet, ein intramolecular inactives Molekül zuschreiben und in gleicher Weise der hochschmelzenden Bromlactonsäure (197°), da jene Oxysäure durch Einwirkung von Natronlauge aus dieser bromirten Säure entsteht.

Untersucht man endlich am Modell, welche Configuration dem Dilacton zukommt, so findet man, dass diese Substanz der racemischen Modification angehören wird, da nur bei dieser Anordnung der Atomgruppen ein zweimaliger Austritt von Wasser ohne übermässige Spannung im Molekül möglich ist. Mit dieser Annahme stehen die Thatsachen im besten Einklang, da das Dilacton durch Hydratation in die racemische Dioxysäure übergeführt wird.

Zelinsky ist bezüglich der Configuration der Oxyderivate zu derselben Auffassung gelangt. [2])

So weit bieten die herrschenden stereochemischen Theorien für die Isomerie der vorliegenden Körper und ihre gegenseitigen Beziehungen im allgemeinen eine befriedigende Erklärung; es bleiben jedoch einige Thatsachen übrig, deren Verständniss Schwierigkeiten bietet.

---

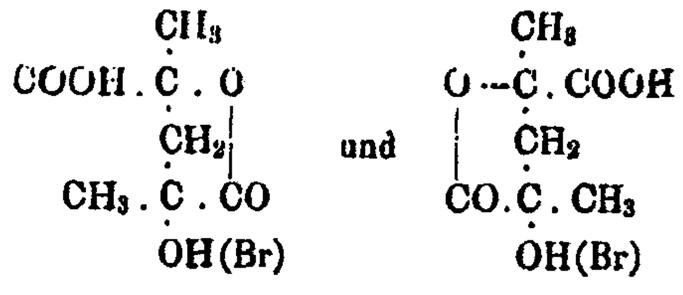
[1]) Da die stereochemischen Formeln auf der Ebene des Papiers, sobald es sich um Ketten von 3 und mehr Kohlenstoffatomen handelt, nur eine sehr ungenügende Vorstellung von der räumlichen Lagerung der Atome gewähren, ist die Construction dieser Configurationen mit Hülfe der Kekulé'schen oder Friedländer'schen Modelle zum Verständniss wesentlich erforderlich.

[2]) Ganz analoge Isomerieverhältnisse liegen anscheinend bei den beiden Oxycaprolactonen vor, welche Fittig (Ann. Chem. Pharm. 268, 38 ff.) aus der Hydrosorbinsäure gewann, sowie bei den isomeren Phenylbrombutyrolactonen und Phenyloxybutyrolactonen, welche derselbe Forscher (a. a. O. S. 57 ff.) aus der Phenylisocrotonsäure darstellte.

Zuerst kann es befremdlich erscheinen, dass die Dibromsäure so ausserordentlich leicht ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet — eine wässerige Lösung der freien Säure verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch Bromwasserstoff unter Bildung beider Bromlactonsäuren - · während die Dioxysäure von ganz analoger Configuration nicht die entsprechende Neigung zur Wasserabspaltung zeigt, sondern beständig ist. Dieser Unterschied würde verschwinden, wenn man die Dioxysäure in festem Zustand als Oxylactonsäure + 1 Mol. Wasser auffasst. Der experimentelle Nachweis für die Berechtigung dieser Annahme hat sich bis jetzt allerdings noch nicht erbringen lassen, doch spricht für sie der Umstand, dass in kalter wässeriger Lösung sich die Säure nach Zelinsky's und unseren Versuchen bei der Titrirung thatsächlich genau wie die Säure 188° verhält, d. h. wie eine einbasische Oxylactonsäure.

Der Umstand, dass nur ein Molekül Bromwasserstoff, bezw. Wasser abgespalten wird, obwohl sich zwei Bromatome, bezw. Hydroxylgruppen in γ-Stellung zu je einer Carboxylgruppe befinden, wird am Modell leicht verständlich, wie dies bereits kürzlich von Carlson [1]) bei Gelegenheit einer analogen Untersuchung hervorgehoben wurde. Gleichzeitig findet man aber auch, dass sich ohne Schwierigkeit eine Configuration construiren lässt, in der beide Hydroxylgruppen gleich weit von den beiden Carboxylgruppen entfernt sind, und damit die Möglichkeit zur Bildung eines völlig symmetrisch gebauten Dilactons gegeben ist. Die Entstehung des Dilactons bei höherer Temperatur würde hierdurch ihre genügende Erklärung finden. Dass das gleiche Dilacton auch bei der Destillation der isomeren Oxylactonsäure (128°) entsteht, ist auf eine intramoleculare Umlagerung bei dieser Reaction zurückzuführen.

Auffallen könnte es weiter, dass sämmtliche racemischen Körper, nämlich die Dibromsäure (150°), die Bromlactonsäure (112°), die Dioxysäure (99°) und das Dilacton (103°) niedriger schmelzen als die Bromlactonsäure (197°) und die Oxylactonsäure (188°), denen durch intramoleculare Compensation inactive Moleküle zugeschrieben wurden. Bei näherer Ueberlegung am Modell findet man jedoch, dass auch die Moleküle der letzten beiden Körper in zwei verschiedenen Formen die Spiegelbilder von einander sind auftreten können:



[1]) Diese Berichte XXV, 2728.

Auch diese Verbindungen werden mithin sozusagen dimolecular sein, d. h. in gewissem Sinne eine »racemische« Constitution besitzen, und damit verschwindet das Auffallende der Erscheinung.

Grössere theoretische Schwierigkeiten bietet dagegen die gleichzeitige Entstehung der hochschmelzenden, intramolecular inactiven Bromlactonsäure aus der racemischen Dibromsäure neben dem normaler Weise zu erwartenden Product, der gleichfalls racemischen niedrigschmelzenden Bromlactonsäure. Anfangs vermuthete man, dass die Dibromsäure keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch einer inactiven und einer racemischen Säure sei, worauf gewisse Unregelmässigkeiten im Schmelzpunkt der Säure hinzudeuten schienen. Wie im experimentellen Theil näher ausgeführt werden wird, beruht jedoch dieser Umstand auf andern Ursachen und spricht nicht gegen die Einheitlichkeit der Säure; auch ein mit besonderer Sorgfalt gereinigtes und auf seine Einheitlichkeit geprüftes Präparat der Säure lieferte bei der Zersetzung durch kaltes Wasser ein Gemisch beider Bromlactonsäuren.

Dass auch abgesehen davon die Annahme, die Dibromsäure sei ein Gemisch von zwei Säuren verschiedener Configuration, zur Erklärung der Thatsachen nicht ausreicht, beweisen folgende Versuche.

Eine Probe Dibromsäure wurde mit kalter Natronlauge behandelt: hierbei ging sie fast vollständig in die racemische Dioxysäure über, nur sehr geringe Mengen der intramolecular inactiven Oxylactonsäure wurden gebildet. Eine andere Probe desselben Präparats wurde mit Wasser gekocht: in diesem Falle entstand fast nur die intramolecular inactive Bromlactonsäure (197°). Endlich wurde eine dritte Probe in kaltem Wasser gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet: es wurden ungefähr gleiche Mengen der beiden Bromlactonsäuren und wenig unveränderte Dibromsäure gewonnen.

Es bleibt mithin nichts übrig, falls man die gegebenen stereochemischen Entwicklungen gelten lassen will, als auch in diesem Fall eine intramoleculare Umlagerung der Atome anzunehmen. Dafür spricht die Thatsache, dass, soweit unsere Versuche reichen, die Menge der aus der Dibromsäure durch Wasser entstehenden hochschmelzenden Bromlactonsäure mit steigender Temperatur zunimmt.

Uebrigens muss man auch bei einer Reihe von anderen Reactionen der in Rede stehenden und analogen Säuren eine derartige Umlagerung, einen »Platzwechsel«, annehmen. So lässt sich z. B. die Thatsache, dass Acetylchlorid beide Dimethylglutarsäuren in dasselbe Anhydrid überführt, wenn man sich der üblichen stereochemischen Auffassung von der Isomerie dieser beiden Säuren anschliesst, nur verstehen, wenn man in einem der beiden Fälle eine Wanderung, einen Platzwechsel, der Atome oder Gruppen vor sich gehen lässt. Zu der gleichen Annahme ist man genöthigt, um die gleichzeitige

Entstehung der beiden Bromlactonsäuren aus jeder der beiden Dimethylglutarsäuren bei ihrer Bromirung zu erklären. Hierher gehört ferner die Reduction der Pyrocinchonsäure zu den beiden isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren und ebenso die Rückverwandlung dieser beiden Säuren in Pyrocinchonsäure bei der Bromirung. Weitere Beispiele bilden die zahlreichen, unter verschiedenen Bedingungen stattfindenden Umwandlungen der disubstituirten Bernsteinsäuren, Glutarsäuren u. s. w. in einander und andere Fälle mehr.

Es entsteht die Frage, ob unsere heutigen stereochemischen Theorien für diese zahlreichen interessanten Reactionen eine genügende Erklärung zu bieten vermögen. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, was der Raum verbieten würde, mögen wenigstens einige allgemeine Andeutungen gestattet sein.

Isomerien gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren, die sich rein structurtheoretisch nicht erklären lassen, sind bisher mit Sicherheit ausschliesslich bei Säuren mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen nachgewiesen worden. Da derartige Verbindungen nach der van't Hoff'schen Lehre in zwei inactiven Modificationen auftreten können, so hat man ganz allgemein diese Isomerien auf den analogen Fall der Weinsäuren zurückgeführt und in gleicher Weise gedeutet. Offenbar war dies die nächstliegende Erklärung, die auch heute noch die beste ist und wohl von der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Chemiker angenommen ist. Allerdings ist noch immer nicht die Spaltung einer der zahlreichen symmetrisch dialkylirten Bernsteinsäuren, Glutarsäuren u. s. w. durchgeführt worden, was vom theoretischen Standpunkt aus sehr wünschenswerth wäre. Nachdem es jüngst zum ersten Male gelungen ist, eine Säure, die weder eine Hydroxyl- noch eine Amidogruppe enthält, nämlich die Phenyldibrompropionsäure, in zwei optisch active Componenten zu zerlegen [1]), werden vielleicht die Versuche zur Spaltung jener Säuren wieder aufgenommen werden. Auch die nähere Untersuchung der erwähnten Hydroxylderivate der Dimethylglutarsäuren in dieser Richtung, womit Zelinsky beschäftigt ist, wird von Wichtigkeit sein.

Weiter aber erscheint es zur Prüfung der Theorien wünschenswerth, möglichst eingehend zu untersuchen, ob diese Isomerie bei den aliphatischen Dicarbonsäuren wirklich nur dann auftritt, wenn dieselben zwei oder mehr asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, zumal bereits in einem Fall das Gegentheil behauptet worden ist. Zelinsky

---

[1]) E. Erlenmeyer jun., Ann. Chem. Pharm. 271, 160: Loth. Meyer jun., diese Berichte XXV, 3121.

und Besredka[1]) haben nämlich eine isomere, zweite Trimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 100—101° beschrieben; die Frage, ob diese Säure wirklich diese Constitution besitzt, oder ob sie, wie vermuthet wird, identisch mit der niedrigschmelzenden Dimethylglutarsäure ist, verdient jedenfalls ein besonderes Interesse und baldige Lösung.

Wenn aber auch, wie wohl erwartet werden darf, diese Untersuchungen die jetzt herrschende Ansicht über die Isomerie der symmetrisch disubstituirten aliphatischen Dicarbonsäuren bestätigen werden, so sind damit doch noch nicht die Beziehungen dieser Paare von Isomeren unter einander und zu ihren Umwandlungsproducten im Einzelnen aufgeklärt, vielmehr versagen hier unseres Erachtens die üblichen stereochemischen Anschauungen ihren Dienst. Wenn durch irgend eine Reaction die eine isomere Säure in die andere, oder in ein Substitutionsproduct der anderen übergeht, so sagt man im allgemeinen, dass ein »Platzwechsel« stattgefunden habe, aber mit diesem Worte ist der chemische Vorgang noch nicht erklärt. Allerdings hat J. Wislicenus versucht, gewisse Gesetzmässigkeiten für die angenommenen Atomwanderungen aus dem verschiedenen elektrochemischen Charakter der betreffenden Substituenten herzuleiten[2]), allein dieselben Principien, welche in dem einen Falle eine ganz plausibele Deutung der Umlagerung gewähren, führen im anderen zu Widersprüchen, vermögen daher keine allgemeine Erklärung für die beobachteten Thatsachen zu liefern.

Mit ganz besonderer Leichtigkeit vollziehen sich derartige Configurationsänderungen nach unseren heutigen Kenntnissen bei den ungesättigten Verbindungen, wie besonders die Arbeiten von Skraup[3]) und Delisle[4]) über die Umlagerungen in der Fumar-Maleïnsäurereihe, sowie die neusten Veröffentlichungen von Wislicenus[5]) und Michael[6]) über die Derivate der Angelicasäure und Tiglinsäure, der beiden Crotonsäuren und analoger Verbindungen gelehrt haben. Besonders beachtenswerth ist in dieser Beziehung der grosse Einfluss des Lichtes auf den Verlauf der Reactionen derartiger ungesättigter Verbindungen, dessen Bedeutung durch die letzgenannten Arbeiten mit besonderer Schärfe festgestellt worden ist. So weit auch die Ansichten der einzelnen Forscher über diese Vorgänge auseinander gehen, so ergiebt sich doch aus all' diesen Arbeiten das Eine deutlich, dass nämlich

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 471.
[2]) Vergl. z. B. Ueber die räumliche Anordnung . . . . pg. 56, 66.
[3]) Monatsh. XII, 107.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 269, 74.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 272, 1.
[6]) Journ. prakt. Chem. [2] 46, 209.

eine sogenannte doppelte Bindung nicht, wie es bisher in der Regel bei stereochemischen Betrachtungen, sei es ausdrücklich, sei es stillschweigend, vorausgesetzt wurde, ein Hemmniss für die Bewegungen der in dieser Gestalt verbundenen Kohlenstoffatome bedeutet, sondern dass im Gegentheil diese Art der Bindung als eine besonders lockere — zum mindesten von dem Augenblicke an, wo durch den Beginn irgend einer chemischen Reaction die Schwingungen der Atome im Molekül verstärkt werden — betrachtet werden muss, bei der Aenderungen in der Bindung der gegenseitigen Valenzen leichter als in anderen Fällen eintritt. Die Anschauungen, welche Skraup[1]) über die Doppelbindung entwickelt hat, scheinen nicht ungeeignet, diese Thatsache dem Verständniss näher zu bringen, und in ähnlicher Weise kann man mit Delisle[2]) durch Annahme besonderer Schwingungsverhältnisse der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome die Existenz nur einer Pyrocinchonsäure, sowie ihre Reduction zu beiden Dimethylbernsteinsäuren u. s. w. erklären.

Wenn aber auch Configurationsänderungen besonders häufig und glatt bei ungesättigten Verbindungen stattfinden, so kennt man doch, wie oben angedeutet, auch bei gesättigten Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen bereits eine stattliche Anzahl analoger, auf »Platzwechsel« der Atome zurückzuführender Vorgänge. Freilich bedarf es bei diesen Verbindungen meist hoher Temperatur oder energisch wirkender chemischer Agentien, wie Halogene, Mineralsäuren, Säurechloride u. s. w., um die betreffenden Reactionen hervorzurufen, dass es indessen nicht immer dieser Mittel bedarf, beweist wohl am besten die oben angeführte Thatsache, dass aus der Dibromdimethylglutarsäure durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zwei Bromlactonsäuren von verschiedener Configuration gebildet werden, deren eine also durch eine Aenderung der Atomgruppirung entstanden sein muss. Möglicherweise spielt allerdings auch in diesem Falle die verdünnte Bromwasserstofflösung, die sich bei der Reaction bildet, eine gewisse Rolle.

Zur Erklärung derartiger Fälle kann man natürlich nicht die erwähnten Speculationen, welche sich an die ungesättigten Verbindungen anknüpfen lassen, heranziehen, und es würde zur Zeit überhaupt schwierig, wenn nicht unmöglich sein, für diese Umlagerungen eine Erklärung zu liefern, welche für alle Fälle passt und mehr ist als eine Umschreibung der Thatsachen; dass die Wislicenus'sche Lehre von den begünstigten Configurationen hierzu nicht ausreicht, wurde schon hervorgehoben.

---

[1]) Monatsh. XII, 146.
[2]) a. a. O., 104.

Dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse dürfte es wohl am meisten entsprechen, eine Anschauung zu verallgemeinern, die A. v. Baeyer[1]) in besonderem Hinblick auf die stereochemischen Verhältnisse der Hexahydroterephtalsäuren ausgesprochen hat:

»Die Beständigkeit der Gruppirung der vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrisch isomeren Verbindungen möglich macht, hört bekanntlich in der Wärme auf. Dasselbe findet nun auch bei jedem chemischen Eingriff statt, welcher an dem asymmetrischen Kohlenstoff selbst vor sich geht. In Folge dessen gruppiren sich die mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbundenen Atome jedesmal anders, wenn Brom durch Wasserstoff, oder Wasserstoff durch Brom ersetzt wird. Das Erhitzen mit Salzsäure hat einen ähnlichen Erfolg. Wie viel von der einen oder der anderen geometrischen Form gebildet wird, hängt von den Bedingungen des Versuches ab.«

Aehnliches wird geschehen, wenn eine Substitution oder eine andere chemische Reaction an einem nicht asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfindet: auch in diesem Falle werden die mit diesem Atom verbundenen Gruppen und Atome ihre Plätze unter einander vertauschen können, nur wird sich dies nicht bemerkbar machen, da durch derartige Aenderungen der Gruppirung kein Anlass zu Isomerieerscheinungen geboten wird. Ganz allgemein kann man sagen, dass stets Lösung der Valenzen und Platzwechsel erfolgt, sobald ein mehrwerthiges, mit mehreren Atomen oder Gruppen verbundenes Atom den Angriffspunkt einer chemischen Reaction bildet.

Diese Anschauung lässt sich nun auf sämmtliche Fälle anwenden, in denen es sich um Umlagerungen stereochemisch isomerer Substanzen handelt, gleichgültig unter welchen Bedingungen dieselben verlaufen, und zwar nicht nur bei gesättigten, offen kettenförmigen oder ringförmig geschlossenen Körpern, sondern ebenso auch bei ungesättigten Verbindungen, da ja nach v. Baeyer deren doppelt gebundene Kohlenstoffatome relativ asymmetrisch sind. Isomerieerscheinungen und Umlagerungen werden ganz regelmässig bei all diesen Verbindungen eintreten, sobald hohe Temperatur auf sie einwirkt, oder ihre asymmetrischen Kohlenstoffatome an einer chemischen Reaction betheiligt sind. Freilich liegt in dieser Auffassung neben dem unbedingten Festhalten an dem stereochemischen Charakter der betreffenden Isomerieverhältnisse und an der Formulirungsweise, welche dieselben in den üblichen räumlichen Symbolen gefunden haben, zugleich, im Gegensatz zu den Wislicenus'schen Bestrebungen, ein Verzicht, die Configurationsänderungen der fraglichen Substanzen schon jetzt in gesetzmässiger Weise erklären zu wollen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 136.

Unsere jetzigen stereochemischen Theorien genügen, um die Zahl und die Art derjenigen Isomeriefälle zu erklären, für welche auf dem Boden der Structurtheorie vergebens eine Deutung gesucht worden ist, wenigstens sind — das Gebiet der stickstoffhaltigen Verbindungen möge hier ausser Betracht bleiben — bis jetzt noch niemals mehr Isomere mit Sicherheit nachgewiesen worden, als die van't Hoff'sche Lehre voraussehen lässt[1]). Die Theorien gestatten weiter auch in vielen Fällen mit einem ziemlich hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zu ermitteln, welche räumliche Configuration den einzelnen Gliedern eines Paares stereoisomerer Verbindungen zukommt. Der Versuch aber, die gegenseitigen Umwandlungen und überhaupt sämmtliche Reactionen dieser Körper in der Weise zu erklären, wie es Wislicenus mit Hülfe seiner bekannten Anschauungen gethan hat, kann nach den vorliegenden Thatsachen nicht als geglückt bezeichnet werden. Es wird vielmehr noch eines eingehenden Studiums dieser Erscheinungen und der Beschaffung eines umfangreicheren Beobachtungsmaterials

[1]) Die Richtigkeit dieses Satzes könnte bestritten werden, jedoch wohl kaum auf Grund eines hinlänglich sicheren thatsächlichen Materials. Die Beobachtungen über das Auftreten optischer Activität bei Derivaten der Chlorfumar- und Chlormaleïnsäure (Perkin, Chem. Soc. 1888, 695), sowie der Oxybrenztraubensäure (Will, diese Berichte XXIV, 406) müssen vorläufig bezweifelt werden. Ebenso können hier nicht die von Graebe (Diese Berichte XXI, 2003; Ann. d. Chem. 242, 248; Diese Berichte XXIII, 1334) bei der Benzilmono- und Benzildicarbonsäure beobachteten Isomericerscheinungen herangezogen werden, da die Constitution der betreffenden Verbindungen noch nicht genügend erforscht ist. So viel mir bekannt ist, sind es nur drei Fälle von Isomeren, welche scheinbar dem obigen Satze widersprechen, doch entbehren auch diese meines Erachtens zur Zeit sämmtlich der nöthigen Begründung. Ich meine:

1. Die drei Zimmtsäuren (Liebermann, diese Berichte XXIII, 141, 512, 2510; XXIV, 1101). Nach den bis jetzt vorliegenden Angaben scheinen Isozimmtsäure und Allozimmtsäure nur physikalisch isomer zu sein, wenigstens ist der Beweis für ihre chemische Isomerie noch nicht geliefert worden.

2. Die beiden Trimethylbernsteinsäuren (Zelinsky und Beseredka diese Berichte XXIV, 441). Es ist bisher nicht erwiesen, dass die Säure vom Schmp. 100—101° verschieden von der niedrigschmelzenden Dimethylglutarsäure ist, vielmehr ist vorläufig die Identität beider Substanzen wahrscheinlich.

3. Die beiden inactiven *o*-Nitro-*m*-Chlorphenylmilchsäuren (Eichengrün und Einhorn diese Berichte XXIII, 1489; Ann. d. Chem. 262, 133). Die Eigenschaften der als I. Säure bezeichneten Substanz machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass sie gar nicht die ihr zugeschriebene Zusammensetzung besitzt, sondern dass sie eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Ketonsäure ist. K. Auwers.

bedürfen, um mit Aussicht auf Erfolg zu versuchen, näheren Einblick in das eigentliche Wesen dieser merkwürdigen Reactionen zu gewinnen.

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial diente die Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102°—103°, $\mathrm{CH_3 . \dot{C}H . CH_2 . \dot{C}H . CH_3}$ ($\mathrm{\dot{C}O_2H}$ $\mathrm{\dot{C}O_2H}$), welche in der früher beschriebenen Weise[1]) aus Natriummethylmalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester gewonnen wurde. Ein Versuch, die Ausbeute dadurch zu erhöhen, dass man bei der Condensation zwei Atome Natrium statt wie früher eines anwandte, verlief erfolglos; die Menge der unter diesen Umständen gewonnenen Säure blieb vielmehr sogar beträchtlich hinter der üblichen Ausbeute zurück.

Bromirung der Dimethylglutarsäure (102°—103°).

Die Bromirung der Dimethylglutarsäure wurde nach dem Hell-Volhard-Zelinsky'schen Verfahren in dem von Auwers und Bernhardi[2]) beschriebenen Apparate ausgeführt.

Die Menge der zu je einem Versuch verwandten Säure schwankte zwischen 1 bis 10 g. Man verrieb die letztere innig mit gereinigtem, getrocknetem rothem Phosphor — 3 Mol. Säure auf 2 At. Phosphor — liess darauf langsam Brom zutropfen und unterstützte die Reaction, sobald die erste heftige Einwirkung vorüber war, und die Masse sich vollkommen verflüssigt hatte, durch Erwärmen in oder auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufgehört hatte oder wenigstens sehr unbedeutend geworden war. Das Reactionsproduct, ein mehr oder weniger dünnflüssiges Oel von hellröthlicher bis dunkelbrauner Farbe, wurde darauf in einer offenen Schale auf dem Wasserbade erhitzt, um das überschüssige Brom zu verjagen, und blieb dann mit oder ohne Zusatz von Wasser so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen — nur bei vereinzelten Versuchen wurde das Oel mit Wasser erwärmt — bis es sich vollständig in eine harte Krystallmasse verwandelt hatte.

Der Verlauf der Bromirung hat sich bei näherer Untersuchung als ziemlich verwickelt herausgestellt, und die Zusammensetzung des schliesslich erhaltenen Endproductes wird durch scheinbar geringfügige Unterschiede in der Ausführung der Bromirung und in der weiteren Behandlung des ersten öligen Productes sehr erheblich beeinflusst. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Inaugural-Dissertation

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1611; XXIV, 1929.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2216.

des Einen von uns[1]) verwiesen; hier mögen nur die wesentlichsten Resultate, die sich aus einer sehr grossen Anzahl von Bromirungsversuchen haben ableiten lassen, hervorgehoben werden.

Auwers und Jackson[2]) hatten durch Bromirung der Dimethylglutarsäure das Anhydrid einer zweifach gebromten Säure erhalten. Versuche, diese Substanz von Neuem darzustellen, blieben anfangs erfolglos, denn obwohl man das Brom sehr lange einwirken liess und den Apparat im siedenden Wasser erhitzte, wurden regelmässig Producte erhalten, die nur ein Atom Brom im Molekül enthielten. Erst später wurde erkannt, dass gerade diese Verhältnisse der Bildung des gewünschten Körpers nicht günstig sind, dass man vielmehr die Reaction bei niedrigerer Temperatur in kurzer Zeit vor sich gehen lassen muss.

Als Beispiel möge folgender Versuch dienen:

2 g Säure und 0.4 g Phosphor wurden allmählich mit 10 g Brom versetzt, und das Reactionsgefäss zum Schluss über einem Wasserbade erwärmt, so dass die Temperatur im Inneren höchstens 80° betragen mochte. Sobald nach etwa zwei Stunden die Entwicklung von Bromwasserstoff nahezu aufgehört hatte, erhitzte man das dünnflüssige, röthliche Oel kurze Zeit in offener Schale auf dem Wasserbade und goss es dann auf wenig Eis. Beim Reiben mit einem Glasstab erstarrte die Flüssigkeit bald zu einer gelblichen, rasch farblos werdenden Krystallmasse, die schnell abfiltrirt, mit wenig Soda gewaschen und dann auf Thon gestrichen wurde. Dieses Product stellte das gesuchte Anhydrid der Dibromdimethylglutarsäure dar; zur völligen Reinigung musste es mehrfach aus siedendem Ligroïn umkrystallisirt werden.

Man darf das Anhydrid nicht zu lange mit Wasser oder Soda in Berührung lassen, da es sich ziemlich rasch in die zugehörige Säure, bezw. deren Natriumsalz verwandelt. Deswegen empfiehlt es sich auch nicht, mit grösseren Quantitäten zu arbeiten, da sonst die Oelmengen nur langsam auf Eis erstarren, daher längere Zeit mit Wasser in Berührung bleiben, und man dadurch Verlust an Anhydrid erleidet. Doch auch bei Versuchen in kleinem Maassstabe kommt es mitunter vor, dass das Reactionsproduct lange flüssig bleibt, und man schliesslich wenig oder gar kein Anhydrid erhält. Einen Grund hierfür vermögen wir mit Sicherheit nicht anzugeben.

Andere Producte erhält man, wie bemerkt, wenn das Brom auf die Dimethylglutarsäure längere Zeit und bei etwas höherer Temperatur einwirkt. Ob man hierbei einen etwas grösseren oder ge-

---

[1]) H. Kauffmann, Zur Kenntniss der Stereoisomerie aliphatischer Dicarbonsäuren. Stuttgart, 1892.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1614.

ringeren Ueberschuss von Brom anwendet, ist gleichgültig und hängt mehr von dem zufällig lebhafteren oder langsameren Verlauf der Reaction ab; im Allgemeinen wurde das 7—9fache Gewicht der angewandten Säuremenge an Brom verbraucht. Auch die Zeitdauer der Operation ist ohne erheblichen Einfluss; in der Regel betrug dieselbe gegen 10 Stunden bei Verarbeitung von 10 g Säure; ob dabei die Reaction an einem Tage durchgeführt oder durch eine Nacht unterbrochen wurde, machte keinen Unterschied.

Von wesentlicherer Bedeutung erwies sich dagegen die weitere Verarbeitung des öligen Reactionsproductes. Wurde dasselbe zunächst in offener Schale vom Brom befreit und dann sich selbst überlassen, so erstarrte das Oel — einige wenige Ausnahmefälle abgerechnet — mehr oder weniger rasch zu einer festen Krystallmasse. Manche Producte begannen sofort beim Erkalten zu erstarren und waren im Verlauf von 24 Stunden völlig fest geworden, andere brauchten dazu 2, 3, manchmal sogar noch mehr Tage. Die erhaltenen Krystallmassen bestanden in der Regel aus einem Gemisch derber, glasglänzender Prismen und feiner, weisser Nadeln; der Schmelzpunkt derartiger Gemische lag, wenn das überschüssige Brom möglichst sorgfältig verjagt war, meist bei etwa 130°, doch kamen auch Gemische vor, die schon unter 100° schmolzen. In letzteren Fällen enthielten sie als Beimengung das oben erwähnte Anhydrid. Die höher schmelzenden Producte bestanden der Hauptsache nach aus einer zweifach bromirten Dimethylglutarsäure, $C_7H_{10}Br_2O_4$, der wechselnde Mengen einer im reinen Zustande bei 112° schmelzenden, um ein Molekül Bromwasserstoff ärmeren Säure beigemengt waren. Häufig, doch nicht ganz regelmässig, trat als drittes Product eine hochschmelzende Säure auf, die mit der letztgenannten isomer war.

Erwähnt wurde, dass einzelne Reactionsproducte nicht fest wurden. Diese Oele zeigten ein eigenthümliches Verhalten. Sie erstarrten zwar oberflächlich ziemlich rasch, aber trotz häufigen Umrührens schritt das Festwerden selbst bei mehrwöchigem Stehen nicht weiter fort. Vielmehr zog die Masse grosse Mengen Wasser — über das Fünffache des eigenen Volumens — aus der Luft an und löste sich allmählich darin auf. Wurde die Flüssigkeit von dem rückständigen Oel abgegossen und dieses in einen Vacuumexsiccator gebracht, so wurde es fest. Brachte man es aber darauf an die Luft, so zerfloss es unter rascher Wasseranziehung und lebhafter Abgabe von Bromwasserstoff bald wieder zu dem ursprünglichen Oel. Dieser Vorgang konnte mehrfach wiederholt werden. Nur wenn man das dicke Oel auf Thon strich, erstarrte es allmählich, und man erhielt eine Krystallmasse, die an der Luft beständig war und im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie die anderen Producte zeigte.

In einer grösseren Reihe von Fällen wurden die öligen Bromirungsproducte nach der Vertreibung des anhaftenden Broms mit wenig Wasser überschichtet und unter häufigem Umrühren bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Unter diesen Umständen vollzog sich das Erstarren manchmal in wenigen Minuten oder Stunden, während andere Producte wieder Tage brauchten, um völlig fest zu werden. Wodurch diese Unterschiede bedingt wurden, konnten wir nicht ermitteln. Die auf diese Weise erhaltenen Krystallmassen enthielten in der Regel nur wenig, manchmal gar keine Dibromdimethylglutarsäure, sondern bestanden fast ausschliesslich aus den beiden bromwasserstoffärmeren Säuren, die, wie später erkannt wurde, unter dem Einfluss des Wassers aus ursprünglich gebildeter Dibromsäure entstanden waren.

Man hat es nach dem Angeführten bis in einem gewissen Grade in der Hand, durch zweckmässige Leitung der Bromirung und entsprechende Verarbeitung des directen Bromirungsproductes nach Wunsch bald mehr die eine, bald die andere Säure oder das Anhydrid entstehen zu lassen, indessen hängt der Verlauf der Reaction doch offenbar von manchen Zufälligkeiten ab, so dass man nicht mit unbedingter Sicherheit darauf rechnen kann, jedesmal die gewünschte Verbindung zu erhalten.

Die Ausbeute an dem Gemisch der bromirten Säuren ist regelmässig gut; sie beträgt selten unter dem $1^1/_2$fachen der angewandten Dimethylglutarsäure, steigt aber öfters noch darüber.

Reinigung der Rohproducte.

Ueber die Reindarstellung des Anhydrids der Dibromdimethylglutarsäure ist bereits das Nöthige gesagt; es bleibt die Trennung und Reinigung der drei bromirten Säuren zu besprechen.

Die Lösung dieser Aufgabe wurde im Laufe der Arbeit auf verschiedene Weise versucht und durchgeführt je nach der Zusammensetzung der einzelnen Rohproducte. Für den am häufigsten vorkommenden Fall, dass das Gemisch alle drei Säuren enthält, dürfte sich nach unseren Erfahrungen der im Folgenden beschriebene Weg am meisten empfehlen.

Die völlig getrocknete und fein zerriebene Krystallmasse wird zunächst mit Benzol [1]) ausgekocht. In Lösung geht hierbei hauptsächlich die niedrig schmelzende Säure $C_7H_9BrO_4$ (112°), ein kleiner Theil der Dibromsäure und Schmieren, welche die Lösung roth bis braun färben; im Rückstand verbleibt die Hauptmasse der Dibromsäure und die hoch schmelzende Säure $C_7H_9BrO_4$ (197°). Um dem

[1]) Alle Lösungsmittel wie Benzol, Aether u. s. w. müssen gut getrocknet sein.

Rückstand Reste der Säure (112°) zu entziehen wird das Auskochen mit geringen Benzolmengen wiederholt, bis das Filtrat farblos erscheint, was in der Regel etwa nach dem dritten bis vierten Male der Fall ist. Beim Eindunsten der vereinigten Benzolauszüge scheiden sich zuerst geringe Mengen der mit in Lösung gegangenen zweifach bromirten Dimethylglutarsäure aus, die man für sich abfiltrirt. Man verdampft jetzt zweckmässig das Filtrat zur Trockne und nimmt den Rückstand in wenig siedendem Benzol auf. Dabei bleibt der grösste Theil der noch beigemengten Dibromsäure ungelöst zurück; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten der grösste Theil der Säure (112°) meist schon in leidlich reinem Zustande aus. Immerhin ist, um die Säure in völlig reinem Zustand zu gewinnen, noch ein oft wiederholtes, systematisches Umkrystallisiren der Substanz aus siedendem Benzol erforderlich, bis man ein Product erhält, das den constanten Schmelzpunkt 111°—112° zeigt, völlig weiss ist und sich farblos in Benzol löst.

Den Theil des Rohproductes, welcher beim Auskochen mit Benzol ungelöst geblieben war, behandelt man mit kaltem Aether, welcher die gesammte Masse der Dibromsäure, aber nur geringe Mengen der Säure (197°) aufnimmt. Der ätherische Auszug wird eingedunstet, und der Rückstand abermals mit wenig Aether verrieben; wobei die Säure (197°) fast vollständig zurückbleibt; nöthigenfalls wird das Verfahren noch ein- bis zweimal wiederholt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt jetzt eine Dibromdimethylglutarsäure, die von einfach gebromten Producten nahezu völlig befreit ist und für die meisten Versuche verwendet werden kann, wenn ihr Schmelzpunkt bei etwa 145° oder höher liegt. Manche Producte, die hartnäckig einen zu niedrigen Schmelzpunkt — etwa 140° — behielten und die Eigenschaft besassen, sich auf dem Wasserbade zu bräunen, konnten durch mehrfaches Waschen mit sehr geringen Mengen kalten Wassers völlig gereinigt werden.

Um endlich die Säure $C_7H_9BrO_4$ vom Schmelzpunkt 197° rein zu gewinnen, krystallisirt man den in Aether unlöslichen Rückstand mehrfach aus siedendem Essigester um.

Enthält ein Säuregemisch nur wenig Dibromsäure, oder will man auf die Gewinnung dieser Substanz verzichten, so empfiehlt es sich, vor der Behandlung mit Benzol und Aether das Product wenige Minuten mit Wasser zu kochen. Die Dibromsäure wird hierdurch vollständig unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein Gemisch der beiden Monobromderivate verwandelt, von denen die hochschmelzende Säure beim Erkalten der Lösung zum grossen Theil auskrystallisirt, während die niedrigschmelzende in Lösung bleibt. Die vollständige Trennung beider Verbindungen gelingt dann leicht mit Hülfe von Aether und Benzol.

Vor der Beschreibung der einzelnen bromirten Säuren mögen noch ein paar Worte über die

Bromirung der Dimethylglutarsäure (127°)

der hochschmelzenden, stereoisomeren Säure, Platz finden.

Die Säure war aus der niedrigschmelzenden auf dem Umweg über das Anhydrid dargestellt und schmolz bei 126—127°.

Die Bromirungen — es wurden mehrere Versuche angestellt — wurden genau in der gleichen Weise durchgeführt wie bei der isomeren Säure; die erhaltenen öligen Reactionsproducte liess man unter Wasser erstarren. Es wurden auf diese Weise Krystallmassen erhalten, die schon in ihrer äusseren Erscheinung völlig den früher beschriebenen glichen, d. h. aus einem Gemisch derber Prismen und feiner Nädelchen bestanden. Bei der Behandlung mit Benzol und Aether gelang es leicht, aus jedem der verschiedenen Producte zwei gut charakterisirte Verbindungen zu isoliren: eine in heissem Benzol leicht lösliche Säure, die bei 110—111° schmolz, und eine in Benzol unlösliche, in Aether schwer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 193—194°.

Da die Versuche nur in kleinem Maassstabe angestellt waren — in maximo wurden 1.25 g Säure bromirt — so waren die Mengen der erhaltenen Säuren zu gering, um sie noch weiter durch Umkrystallisiren zu reinigen. Ihre Schmelzpunkte weichen von denen der früher erwähnten Säuren $C_7H_9BrO_4$ jedoch nur sehr wenig ab, und da sie in ihren Eigenschaften, wie Löslichkeit und Krystallform, mit jenen völlig übereinstimmen, darf man sie unbedenklich als identisch mit ihnen ansehen. Auch wurde durch die Analyse festgestellt, dass sie die gleiche Zusammensetzung besitzen. Offenbar waren diese Säuren gleichfalls erst unter dem Einfluss des Wassers aus einer anfänglich vorhandenen Dibromsäure entstanden, der Verlauf der Bromirung ist mithin bei den beiden stereoisomeren Dimethylglutarsäuren völlig gleich.

Dibromdimethylglutarsäure.

Diese Säure stellt das normale Product der Einwirkung von Brom auf Dimethylglutarsäure dar. Man erhält sie in reinem Zustand, wenn man das wie oben angegeben gewonnene Product noch mehrfach mit Benzol auskocht oder aus viel siedendem Benzol umkrystallisirt. Die Säure scheidet sich aus diesen Lösungen in kurzen, derben, glasglänzenden, anscheinend der Längsaxe nach gerieften Prismen ab, die, wenn völlig rein, scharf bei 150° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Diese Krystalle sind nach der Formel

$$CH_3 . \underset{\cdot}{C}Br . CH_2 . \underset{\cdot}{C}Br . CH_3$$
$$CO_2H \qquad CO_2H$$

zusammengesetzt.

Ber. für $C_7H_{10}Br_2O_4$		Gefunden	
C	26.41	26.29	— pCt.
H	3.16	3.51	— «
Br	50.31	—	50.35 «

Liegt der Schmelzpunkt eines Präparates von Dibromdimethylglutarsäure tiefer als 149—150°, was häufig der Fall ist, so ist dasselbe durch die bromwasserstoffärmere Säure (112°) verunreinigt, wie folgende Brombestimmungen zeigen:

	Berechnet für $C_7H_{10}Br_2O_4$	$C_7H_9BrO_4$	Gefunden		
Br	50.31	33.76	49.93	47.35	44.93 pCt.

Eine Zeit lang erschien es zweifelhaft, ob die bei 150° schmelzenden Krystalle eine völlig einheitliche Verbindung darstellen, denn durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus kochendem Benzol liessen sich aus derartigen Producten kleine Krystallmengen isoliren, die einen wesentlich höheren Schmelzpunkt — z. B. etwa 160° — zeigten. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Erhöhung des Schmelzpunktes auf eine Beimengung der Säure (197°) zurückzuführen war. Löst man eine Probe bei 150° schmelzender Dibromdimethylglutarsäure, von deren Einheitlichkeit man sich unter dem Mikroskop überzeugt hat, in siedendem Benzol auf, so scheiden sich beim Erkalten die charakteristischen, kurzen, glänzenden Prismen dieser Säure aus, jedoch sind ihnen vereinzelt gleichfalls glänzende, nadelförmige Krystalle beigemengt. Noch deutlicher erkennt man diese fremde Verbindung, wenn man die Krystalle einige Stunden an der Luft liegen lässt; die Nadeln sind dann — wohl durch Abgabe von Krystallbenzol — porcellanartig geworden und lassen sich leicht von den unverändert gebliebenen glänzenden Prismen mechanisch trennen. Letztere schmelzen wie zuvor bei 150°, die Nadeln dagegen bei etwa 190°, stellen also die hochschmelzende bromwasserstoffärmere Säure $C_7H_9BrO_4$ dar. Die Dibromdimethylglutarsäure erleidet mithin beim Kochen mit Benzol eine geringe Zersetzung, und man erhält deshalb durch häufiges Umkrystallisiren allmählich immer höher schmelzende Gemische der beiden Säuren.

Die Substanz löst sich leicht in Aether, Essigester, Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Ist die Säure nicht ganz rein, so sind ihre Lösungen in Aether oder Benzol braun gefärbt, doch verschwindet die braune Farbe gänzlich auf Zusatz von Ligroïn.

Die wässerige Lösung der Verbindung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, indem die Säure ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet und in ein Gemisch der beiden isomeren Säuren $C_7H_9BrO_4$ übergeht. Beispielsweise wurden 0.5 g Säure (150°) unter

Eiskühlung in etwa 5 ccm Wasser gelöst und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ueber Nacht hatten sich einige Krystalle ausgeschieden, die sich bei der Behandlung mit Benzol als ein Gemisch von etwas unveränderter Dibromsäure und der Säure (197°) erwiesen. Das wässerige Filtrat wurde im Vacuum völlig eingedunstet, wobei grosse Quantitäten Bromwasserstoff frei wurden. Der feste Rückstand wurde gleichfalls durch passende Behandlung mit Benzol in seine Bestandtheile zerlegt: er enthielt im Wesentlichen die beiden Säuren (197°) und (112°) neben kleinen Resten unzersetzter Dibromsäure.

Durch heisses Wasser wird die Verbindung sofort zersetzt. Als eine kleine Quantität Säure vom Schmp. 147° durch kurzes Aufkochen mit Wasser in Lösung gebracht worden war, bildete sich beim Erkalten zunächst eine Emulsion, die beim Reiben rasch zu einem Hautwerk seidenartiger Krystallnädelchen erstarrte. Diese schmolzen ohne weitere Reinigung bereits bei 194°, waren also hochschmelzendes Monobromderivat. Aus dem Filtrate liessen sich weitere Mengen der gleichen Substanz isoliren, während die Anwesenheit des niedrigschmelzenden Isomeren nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. In der Hitze entsteht also überwiegend die hochschmelzende Modification der Säure $C_7H_9BrO_4$.

Eine eingehende quantitative Untersuchung, in welcher Weise das Mengenverhältniss der entstehenden Bromlactonsäuren von der Zersetzungstemperatur und Concentration der Lösung der Dibromsäure abhängt, wäre im theoretischen Interesse sehr wünschenswerth gewesen, konnte jedoch wegen der schwierigen Beschaffung des Materials vorläufig nicht durchgeführt werden.

Wird die Dibromsäure anhaltend mit Wasser gekocht, so verliert sie beide Bromatome und geht in Oxysäuren über. Als 0.2 g Säure (147°) mit 1 ccm Wasser 4 Stunden gekocht waren, blieben nach dem Eindunsten der Lösung im Vacuum zwei derbe und eine grössere Anzahl kleiner Krystalle zurück. Die Körper wurden mechanisch getrennt und durch Waschen mit Aether von anhaftenden Schmieren befreit. Beide Arten von Krystallen waren bromfrei. Die grossen Krystalle schmolzen ohne weitere Reinigung zwischen 180° und 187°, die kleinen bei 94°; die Schmelzpunkte der betreffenden Oxysäuren sind 188° und 98°, diese lagen daher unzweifelhaft in den Krystallen vor.

Durch Natronlauge wird die Dibromdimethylglutarsäure in der Kälte in die niedrigschmelzende Oxysäure verwandelt. (Vgl. unten.)

Anhydrid der Dibromdimethylglutarsäure.

Die directe Darstellung dieses Körpers durch Bromirung der Dimethylglutarsäure bei mässiger Temperatur ist bereits angeführt worden. Sicherer erhält man ihn jedoch, wenn man von der zuge-

hörigen Säure ausgeht. Man übergiesst Dibromdimethylglutarsäure mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Acetylchlorid und digerirt auf dem Wasserbade bis die Säure in Lösung gegangen und die Salzsäureentwicklung schwach geworden ist. Dies tritt bereits nach kurzer Zeit ein. Filtrirt man jetzt von einigen ungelösten Flocken ab und lässt die Flüssigkeit auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten, so erstarrt dieselbe binnen kurzem zu einem dicken Brei derber, glänzender Nadeln. Diese werden rasch mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, auf Thon gestrichen und aus siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält den Körper so in büschelförmig verwachsenen Nadeln, welche nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren constant bei 94°—95° schmelzen. Auwers und Jackson [1]) fanden den Schmelzpunkt früher bei 92°—93°.

Dass wirklich dasselbe Anhydrid vorlag, wurde durch eine Brombestimmung bestätigt.

	Berechnet für $C_7H_8Br_2O_3$	Gefunden Jackson	Kauffmann
Br	53.33	53.38	52.54 pCt.

Lässt man das Anhydrid längere Zeit an feuchter Luft liegen, so verwandelt es sich allmählich durch Wasseraufnahme in eine Säure. Aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn wurde dieselbe in schönen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen gewonnen, die bei 151° schmolzen und sich in jeder Beziehung identisch mit der Dibromdimethylglutarsäure erwiesen. Das Anhydrid liefert also die ursprüngliche Säure zurück.

Uebergiesst man das Anhydrid mit Wasser und lässt es stehen, so erhält man in Folge der zersetzenden Wirkung, die das Wasser auf die zunächst entstehende Dibromsäure ausübt, ein Gemisch dieser Säure und ihrer Spaltungsproducte.

Bemerkenswerth ist, dass beim Aufkochen des Anhydrids mit Wasser, ebenso wie unter gleichen Umständen aus der freien Säure, überwiegend oder ausschliesslich die Säure (197°) entsteht.

Gegen Natronlauge verhält sich das Anhydrid wie seine Säure.

Hochschmelzendes Lacton einer α-Brom-γ-oxydimethylglutarsäure.

Das bei 197° schmelzende Bromirungsproduct der Dimethylglutarsäure entspricht der Formel $C_7H_9BrO_4$:

	Ber. für $C_7H_{11}BrO_4$	$C_7H_9BrO_4$	Gefunden		
C	35.15	35.45	34.86	—	pCt.
H	4.60	3.80	4.04	—	»
Br	33.47	33.76	—	34.14	»

[1]) Diese Berichte XXIII, 1614.

Die Analysen zeigen, dass nicht eine einfach bromirte Dimethylglutarsäure vorliegt, sondern dass die Substanz zwei Wasserstoffatome weniger enthält, also das Bromderivat einer ungesättigten Säure, $CH_3 . \dot{C}Br . CO_2H$
$\ddot{C}H$
$CH_3 . \ddot{C} . CO_2H$, oder das Lacton einer bromirten Oxydimethylglutarsäure, $CH_3 . CBr . CO$ / CH_2O / $CH_3 . C . CO_2H$, sein muss. Dass ihre Constitution der zweiten Formel entspricht, beweist ihre Entstehung aus der Dibromdimethylglutarsäure durch Abspaltung eines Moleküles Bromwasserstoff, ferner aber auch ihr Verhalten gegen alkalisches Kaliumpermanganat. Löst man nämlich die Säure in Soda und fügt einen Tropfen verdünnte Permanganatlösung hinzu, so bleibt die Rothfärbung bestehen, während bei Anwesenheit einer ungesättigten Säure nach den Versuchen v. Baeyer's[1]) sofort Entfärbung eintreten sollte.

Diese Lactonsäure bildet, aus Essigester krystallisirt, schöne, glänzende Nadeln, die scharf bei 196°.5—197° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Essigester, schwer löslich in kaltem Aether und Wasser, nahezu unlöslich in Ligroïn und Benzol.

Gegen Wasser ist die Säure verhältnissmässig recht beständig, denn man kann sie mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisiren oder wochenlang in wässeriger Lösung stehen lassen, ohne dass sie erheblich angegriffen wird.

Erst durch andauerndes Kochen mit Wasser — 0.5 g Säure wurden beispielsweise 6 Stunden mit Wasser erhitzt — wird die Säure entbromt und in die entsprechende hochschmelzende Oxylactonsäure übergeführt.

Natronlauge verwandelt die Bromlactonsäure bereits in der Kälte in die gleiche Oxysäure. (Vgl. diese.)

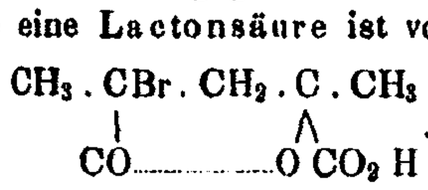
Niedrigschmelzendes Lacton einer α-Brom-γ-oxydimethylglutarsäure.

Isomer mit der eben beschriebenen Säure ist, wie bereits mehrfach erwähnt, die bei 112° schmelzende, bromhaltige Verbindung.

Ber. für	$C_7H_{11}BrO_4$	$C_7H_9BrO_4$	Gefunden		
C	35.15	35.45	34.72	35.34	— pCt.
H	4.60	3.80	3.93	4.25	— »
Br	33.47	33.76	—	—	33.99 «

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 146.

Diese Säure entsteht neben der isomeren hochschmelzenden bei der Zersetzung der Dibromdimethylglutarsäure durch Wasser bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur. Diese Bildungsweise der Säure sowie ihr Verhalten gegen alkalisches Permanganat beweisen, dass auch sie eine Lactonsäure ist von der Formel



Aus heissem Benzol krystallisirt die Substanz in rosettförmig verwachsenen Krystallplättchen oder derben, glasglänzenden Prismen, die bei 111°—113°, meist bei 112° ohne Zersetzung schmelzen. Beobachtet man beim Schmelzen Gasentwicklung, so ist dies ein Zeichen dafür, dass noch Dibromsäure beigemengt ist.

In Aether, Essigester und heissem Benzol ist die Säure leicht löslich, etwas weniger in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol und nahezu unlöslich in Ligroïn.

Gegen die Einwirkung des Wassers ist diese bromirte Lactonsäure ähnlich beständig wie ihr hochschmelzendes Isomeres. Durch andauerndes Kochen oder durch kalte Natronlauge wird sie in die später zu beschreibende Dioxydimethylglutarsäure (99°) verwandelt.

Umlagerung der Monobromlactonsäuren.

Wie die beiden Dimethylglutarsäuren selbst sich in einander überführen lassen, ist dies auch bei ihren Monobromlactonsäuren bis zu einem gewissen Grade der Fall.

0.3 g Säure (196°) wurden 6 Stunden mit Benzol im Rohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten lagen in der Flüssigkeit einige Krystalle, die abfiltrirt und als unveränderte hochschmelzende Säure erkannt wurden. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen eine Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig siedendem Benzol bei 110° schmolz und alle Eigenschaften der isomeren niedrigschmelzenden Säure zeigte.

Umgekehrt wurden in gleicher Weise 0.3 g Säure (110°) durch dreistündiges Erhitzen mit Benzol auf 150°—160° in ein ähnliches Gemisch beider Säuren verwandelt, Wie bei vielen derartigen Reactionen bildet sich also bei höherer Temperatur ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Verbindungen.

Im Anschluss an diese Versuche wurde das Verhalten der beiden Säuren bei der trockenen Destillation geprüft. Als 0.5 g Säure (195°) der Destillation unterworfen wurden, ging unter starker Bromwasserabspaltung und theilweiser Verkohlung der Substanz ein gelbes Oel über, welches rasch erstarrte und grösstentheils aus unveränderter Säure bestand. Die niedrigschmelzende Säure — es wurde 1 g destillirt — verhielt sich ebenso, doch begann das übergegangene Oel

erst nach 14 Tagen zu erstarren. Nach weiteren 8 Tagen wurde die Masse auf Thon gestrichen. Man erhielt so Krystalle, welche stark bromhaltig waren, das Aussehen der hochschmelzenden Bromlactonsäure besassen und bei 191° schmolzen, mithin als diese Säure angesehen werden durften. Säure (112°) konnte in keinem der beiden Destillate nachgewiesen werden, doch mögen geringe Mengen in dem der hochschmelzenden Säure anhaftenden Syrup enthalten gewesen sein. Jedenfalls zeigen auch diese Versuche, dass bei höherer Temperatur überwiegend die Säure (197°) gebildet wird.

Erwähnt sei noch, dass ein Versuch, die eben genannte Säure durch Behandlung mit stärkster Bromwasserstoffsäure in der Kälte in die Dibromdimethylglutarsäure zurückzuverwandeln, nicht zum Ziele führte. Die Säure war nach fünfwöchigem Stehen nahezu unverändert.

Hochschmelzendes Monolacton einer Dioxydimethylglutarsäure.

Kocht man die bei 197° schmelzende bromhaltige Säure anhaltend mit Wasser, oder behandelt man sie in der Kälte mit Natronlauge, so wird sie in eine bromfreie Säure verwandelt.

9 g Säure wurden in 45 g einer etwa 20procentigen Natronlauge unter Eiskühlung allmählich eingetragen. Am folgenden Tage wurde vorsichtig mässig verdünnte Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropäolinreaction hinzugetropft, das ausgeschiedene Glaubersalz abfiltrirt, und darauf das Filtrat erschöpfend — etwa 50 mal — mit Aether ausgeschüttelt. Auch die Salzmasse wurde mehrfach ausgeäthert. Beim Verdunsten der gesammten getrockneten ätherischen Auszüge hinterblieben 5 g einer bromfreien Säure — ca. 76 pCt. der Theorie in Gestalt von glasglänzenden durchsichtigen Krystallplättchen. Diese wurden nochmals aus Aether, darauf mehrfach aus ziemlich viel siedendem Essigester — 60—70 ccm — umkrystallisirt, bis die Substanz den constanten Schmelzpunkt 188° zeigte.

	Ber. für $C_7H_{10}O_5$	Gefunden
C	48.28	48.05 pCt.
H	5.75	6.13 »

Der Analyse zufolge ist die Verbindung das Monolacton einer Dioxydimethylglutarsäure und entspricht der Formel

$$CH_3 . C . CH_2 . C . CH_3$$

$$OH \quad CO . O \quad CO_2H$$

Die Säure ist identisch mit der von Zelinsky [1]) durch Verseifung des Cyanhydrins des Acetylacetons erhaltenen Substanz, deren Schmelzpunkt der Entdecker bei 189°—190° fand.

[1]) Diese Berichte XXIV, 4008.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Aether[1]), am besten lässt sie sich aus Essigester umkrystallisiren.

Um den Charakter der Substanz als einer Lactonsäure sicher nachzuweisen, wurde die Säure unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge zuerst in der Eiskälte titrirt, darauf mit überschüssigem Alkali einige Zeit erhitzt und in der Wärme mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure zurücktitrirt.

0.1779 g Säure verbrauchten in der Kälte 10.06 ccm Alkali; berechnet 10.22 ccm.

0.1779 g Säure verbrauchten in der Wärme 20.22 ccm Alkali; berechnet 20.44 ccm.

Die Substanz verhielt sich also in der Kälte wie eine einbasische Säure, während in der Hitze das Salz einer zweibasischen Dioxydimethylglutarsäure gebildet wurde. In Uebereinstimmung mit den Angaben von Zelinsky erhielten auch wir nach längerem Kochen mit überschüssigem Alkali beim Ansäuern nicht die freie Dioxysäure, sondern die ursprüngliche Oxylactonsäure zurück.

Dihydrazid einer Dioxydimethylglutarsäure.

0.5 g Lactonsäure wurden mit 1 ccm Wasser und 0.9 g Phenylhydrazin 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Unter steter schwacher Gasentwicklung schied sich allmählich ein Oel aus, das beim Erkalten erstarrte. Die feste Masse wurde mit verdünnter Salzsäure verrieben, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Benzol, in dem sie unlöslich ist, zur Entfernung von Schmieren ausgekocht und schliesslich dreimal aus ziemlich starkem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Art gewonnenen feinen, weissen Nädelchen schmolzen constant bei 176.5°.

Ber. für $C_{19}H_{24}N_4O_4$	Gefunden
N 15.06	15.32 pCt.

Der gefundene Stickstoffgehalt entspricht der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(OH) . CO . NH . NHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

Weise mit Natronlauge u. s. w., wie es oben für die Säure (197°) angegeben wurde, so erhält man eine neue bromfreie Säure. Durch freiwillige Verdunstung einer wässerigen Lösung gewinnt man sie in derben, glasglänzenden Krystallen; rascher lässt sie sich aus einer Mischung von Essigester und Ligroïn umkrystallisiren, aus der sie sich in Form dünner, durchsichtiger Blättchen ausscheidet.

Diese Säure ist bereits früher von **Auwers** und **Jackson** [1]) durch Einwirkung von Natronlauge auf das Anhydrid der Dibromdimethylglutarsäure dargestellt worden und später von **Zelinsky** [2]) aus dem Dilacton der Dioxydimethylglutarsäure (vergl. unten) erhalten. Um die Identität festzustellen, wurde die Säure nochmals analysirt.

	Ber. für $C_7H_{12}O_6$	Gefunden			
		Jackson	Zelinsky		Kauffmann
C	43.75	43.59	43.52	43.55	44.20 pCt.
H	6.25	6.16	6.33	6.41	6.41 »

Die Säure besitzt also, wie bereits früher angenommen wurde und von **Zelinsky** sicher erwiesen ist, die Zusammensetzung einer

Dioxydimethylglutarsäure, $CH_3 . C(OH) . CO_2H . CH_2 . C(OH) . CO_2H . CH_3$.

Die Angabe **Zelinsky's**, dass die Säure sich in der Kälte wie eine einbasische und erst in der Hitze wie eine zweibasische Säure verhalte, können wir bestätigen. Die Titration wurde in derselben Weise wie bei der Oxylactonsäure ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

0.1741 g Säure verbrauchten in der Kälte 9.45 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge; berechnet 9.07 ccm.

0.1741 g Säure verbrauchten in der Wärme 19.00 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge; berechnet 18.14 ccm.

Man könnte annehmen, wie bereits in der Einleitung bemerkt, dass die Säure in Wirklichkeit eine Oxylactonsäure ist, die mit 1 Molekül Wasser krystallisirt. Versuche, den vermutheten Wassergehalt zu bestimmen, haben jedoch bis jetzt zu keinem Ergebniss geführt, denn bei 100° verlor die Säure im Laufe mehrerer Tage nur 4.7 pCt. an Gewicht, bei 110° aber rasch weitere 37.5 pCt., während der Abspaltung von 1 Molekül Wasser ein Gewichtsverlust von 9.37 pCt. entsprechen würde. Zur Darstellung und Untersuchung von Salzen fehlte es uns leider an Material.

Den Schmelzpunkt der Säure fanden **Auwers** und **Jackson** früher bei 95°—96°; **Zelinsky** giebt 103°—104° für die aus Aether

[1]) Diese Berichte XXIII, 1614.
[2]) Diese Berichte XXIV, 4011.

wie aus Wasser umkrystallisirte Substanz an. Unsere Präparate schmolzen, wenn sie mehrfach aus einem Gemisch von Essigester und Ligroïn umkrystallisirt waren — glänzende Blättchen — bei 98°—99° zusammen und waren bei 101° völlig klar. Derbe Krystalle, die aus wässrigen Lösungen erhalten waren, schmolzen, auch wenn sie lange an der Luft gelegen hatten, auf dem Wasserbade zusammen; der Schmelzpunkt der wieder erstarrten Masse lag dann aber erst bei 106°—107°.

Bemerkt sei noch, dass der Säure, welche aus der Dibromdimethylglutarsäure dargestellt worden war, geringe Mengen der hochschmelzenden Oxylactonsäure beigemengt waren, die durch Behandlung des Gemisches mit Aether abgetrennt werden konnten. Ob diese Beimengungen einer Verunreinigung der Dibromsäure durch Bromlactonsäure (197°) ihre Entstehung verdankten, oder das Product einer molecularen Umlagerung waren, muss dahingestellt bleiben.

Hydrazid einer Dioxydimethylglutarsäure.

In ganz analoger Weise wie die hochschmelzende Oxylactonsäure wurde die Dioxysäure in ihr Hydrazid verwandelt, welches in verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 186° aus heissem Alkohol krystallisirte.

Ber. für $C_{11}H_{24}N_4O_4$	Gefunden
N 15.06	15.78 pCt.

Mangel an Substanz verhinderte leider die wünschenswerthe Wiederholung der Analyse, doch spricht das ganze chemische Verhalten der Verbindung dafür, dass sie als Dihydrazid aufzufassen ist. Soweit die Vergleichung sich durchführen liess, erwies sich der Körper als verschieden von dem oben beschriebenen Dihydrazid; in diesen beiden Substanzen würden somit Derivate zweier isomerer Dioxydimethylglutarsäuren vorliegen.

Dilacton der Dioxydimethylglutarsäure.

Durch Destillation der Oxylactonsäure gewann Zelinsky[1]) ein

Dilacton der Dioxydimethylglutarsäure, $CH_3.\overset{O\text{——}CO}{\overset{|}{C}}.CH_2.\overset{|}{C}.CH_3$, $\overset{|}{CO}\text{——}O$

in Gestalt kleiner, bei 104°—105° schmelzender Krystalle. Bei Wiederholung des Versuches erhielten wir denselben Körper. Schmelzpunkt 103°. Das gleiche Lacton bildet sich auch, wie wir fanden, bei der Destillation der Dioxysäure. Durch Kochen mit Aetzalkalien und Ansäuern der Lösung wird das Dilacton, wie gleichfalls schon Ze-

[1]) Diese Berichte XXIV, 4010

linsky angegeben hat, ausschliesslich in die Dioxysäure, nicht aber in die hochschmelzende Lactonsäure umgewandelt.

Der nahe Zusammenhang zwischen dem Dilacton und der Dioxysäure tritt auch bei der Hydrazidbildung zu Tage, denn das Dilacton liefert dasselbe bei 186° schmelzende Dihydrazid wie die Säure. Die Bildung des Hydrazids vollzieht sich in diesem Falle mit besonderer Leichtigkeit: suspendirt man das Dilacton in wenig Wasser und fügt Phenylhydrazin hinzu, so erstarrt die ganze Masse in wenigen Augenblicken und man braucht nur noch kurze Zeit zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade zu erwärmen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

480. Curt Philipp: Ueber Condensationsproducte von Amidophenolen und Amidophenoläthern mit Aldehyden und Ketonen.

(Eingegangen am 4. November.)

Im vierzehnten Hefte dieser Berichte, S. 2753 beschreibt E. Haegele Condensationsproducte des Acetons und einiger aromatischer Aldehyde mit *p*-Amidophenol. Da ich auf demselben Gebiete beschäftigt bin, so möchte ich in Kürze meine bisher gewonnenen Resultate hier mittheilen, um die Richtung anzudeuten, in welcher sich meine Arbeit bewegt, und um mir eine ungestörte Vollendung derselben zu sichern.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Schmitt versuchte ich das *p*-Oxyphenylhydrazin darzustellen; es geschah dies durch Reduction des *p*-Diazophenolchlorids nach der Methode von V. Meyer und Lecco. Das so erhaltene Product zeigte die Reactionen der Hydrazine auch insofern, als es sich mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung wohlcharakterisirter Körper condensirte.

Das Condensationsproduct des vermutheten *p*-Oxyphenylhydrazins mit Benzaldehyd erwies sich jedoch bei näherer Untersuchung als Benzyliden-*p*-amidophenol. Auf diese Weise bin ich dazu geführt worden, zunächst den Condensationsvorgängen zwischen *p*-Amidophenol und Aldehyden näher zu treten.

Benzyliden-*p*-amidophenol. $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.OH$.

Diese Verbindung erhielt ich durch Vereinigung von Benzaldehyd mit einer heissen wässrigen Lösung von salzsaurem *p*-Amidophenol und Natriumacetat. Alsbald schieden sich mikroskopische Nadeln

von schwachgelber Farbe aus. In ebenfalls quantitativer Ausbeute erhielt ich den Körper durch Vereinigung der berechneten Mengen von *p*-Amidophenol und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung und nachherigee Verdünnen mit Wasser.

Mehrfach ans Alkohol umkrystallisirt, wurde das Benzyliden-*p*-amidophenol in ausgebildeten, rhombischen Tafeln und Prismen von schwach gelber Farbe gewonnen, welche bei 181° schmelzen. Haegele beschreibt die Verbindung als in grossen Blättern krystallisirend und giebt ihren Schmelzpunkt um 18 Grade niedriger, nämlich zu 163° an.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden		
C	79.19	79.48	79 40	— pCt.
H	5.58	5.21	5 78	— »
N	7.10	—	—	7.27 »

Die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ertheilt dem Benzyliden-*p*-amidophenol und analog constituirten Körpern die Fähigkeit, mit Mineralsäuren und organischen Säuren additionelle Verbindungen einzugehen. Dieselben krystallisiren in gelben Nadeln, sind aber meist ausserordentlich unbeständig. Für die Analyse am geeignetsten erwies sich das Salzsäureadditionsproduct, welches durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Benzyliden-*p*-amidophenol mit concentrirter Salzsäure entsteht. Die Mischung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei gelber Nadeln, welche abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, dann auf Thontellern und zuletzt im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet wurden. Die Analyse führte zu der Formel $C_{13}H_{12}NOCl$.

	Berechnet	Gefunden	
Cl	15.21	15.21	— pCt.
N	5.95	—	6.37 »

Die durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Alkyle entstehenden Aether des Benzyliden-*p*-amidophenols lassen sich in zweierlei Weise gewinnen, einerseits durch directe Alkylirung, andrerseits durch Condensation der *p*-Amidophenoläther mit Benzaldehyd.

Benzyliden-*p*-amidophenolmethyläther,
$C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . O . CH_3$.

Diese Verbindung entsteht durch halbstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen Benzyliden-*p*-amidophenol, Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung. Dabei krystallisirt beim Erkalten die Hauptmasse des gebildeten Aethers aus, der Rest wird durch Ausfällen mit Wasser gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkte 62°. Die Analyse ergab folgende Werthe:

Derselbe Körper entsteht durch Erwärmen molecularer Mengen von *p*-Anisidin und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung.

	Berechnet	Gefunden	
C	79.62	79.81	— pCt.
H	6.63	6.82	— »
N	6.63	—	6.80 »

Benzyliden-*p*-amidophenoläthyläther,

$C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . O . C_2H_5$.

Diese Verbindung entsteht in ganz analoger Weise beim Erhitzen von Benzyliden-*p*-amidophenol in äthylalkoholisch-alkalischer Lösung mit Jodäthyl. Andererseits wurde dieselbe durch Vereinigung von *p*-Phenetidin und Benzaldehyd in alkoholischer oder essigsaurer Lösung gewonnen. Aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt, bildet diese Verbindung fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 76°.

	Berechnet	Gefunden	
C	80.00	80.00	— pCt.
H	6.66	6.41	— »
N	6.22	—	6.64 »

In entsprechender Weise condensiren sich *o*-Anisidin und *o*-Phenetidin mit Benzaldehyd.

Mit der Untersuchung der Condensationsproducte der Aether des *p*- und *o*-Amidophenols mit anderen Aldehyden und Ketonen bin ich noch beschäftigt und bitte mir dieses Arbeitsgebiet noch kurze Zeit überlassen zu wollen.

Dresden, 3. November 1892.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 4, S. 557, Z. 1 v. o. lies: »1446°« statt »2169°«.

» » » 4, » 561, » 25 v. o. lies: »Wassergas« statt »Wasserstoffgas«.

» » » 4, » 561 sind Zeile 29 und 30 und die zwei ersten Worte der Zeile 31 v. o. zu streichen.

Nächste Sitzung: Montag, 28. November 1892, Abends 7½ Uhr, übernächste Sitzung: Montag, 12. December 1892, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 14. November 1892.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. C. A. Lobry de Bruyn aus Amsterdam.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Hartenstein, Dr. Max, Gnaschwitz bei Bautzen;
Rucktäschel, Paul, Techn. Hochschule, Dresden;
Rüdel, Dr. Carl, Apotheker, Kiel;
Kaltwasser, O., Augustastr. 6b, Halle a/S.;
Landau, Dr. S., Stanislan, Galizien;
Erck, Dr., Westkotterstr. 36, Barmen;
Fuchs, Dr. Fritz, Nordwestbahnhofstr. 15, Wien IIB;
Boyer, Charles, S., 524 Lindenstr., Camden, New Yersey;
Haenle, Dr. Oscar, Steinweg 7, Strassburg i/E.;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schmidt, Dr. Friedrich, Helfenburg b. Dresden (durch E. Schmidt und H. Meyer);
Basse, Franz A., Kessenich b. Bonn } (durch R. Anschütz
Spiecker, Adolf, Bachstr. 46, Bonn } und H. Klinger);
Huber, Prof. Hans, Radetzkystr. 2 Wien III (durch R. Andreasch und F. Tiemann);
Sinclair, W.,
Fette, A.,
Jorissen, F.,
Niegemann, K., } Org. Labor. d. Techn. Hochsch., Aachen (durch L. Claisen und P. Roosen);
Lamb, Thornton C., Polyjon, Ardmick, Manchester (durch W. H. Perkin und A. Harden);
Kast, Novalisstr. 3, Berlin N. (durch J. Ginsberg und G. Pulvermacher);
Nathanson, Felix, Friedrich-Wilhelmstr. 20, Berlin (durch S. Gabriel und A. Neumann);
Herfeld, Gerhard, } Chem. Laborat.. Leipzig (durch
Fortmann, Georg, } A. Weddige u. W. Pfitzinger);

Oettinger, Benno,
Pschorr, Robert,
Wenglein, Ludwig,
} Chem. Labor., Jena (durch L. Knorr und P. Duden);

Damerow, Fritz, Louisen-Ufer 8, Berlin S. (durch E. Fischer und S. Gabriel);

Dykerhoff, August, Köthenerstr. 46, SW.
Hütz, Hugo, Marienstr. 8, NW
} Berlin (durch F. Mylius u. F. Förster);

Saulmann, Willy, Potsdamerstr. 26b, Berlin W. (durch F. Tiemann und S. Gabriel);

Kahn, Solly, Chemie-Schule, Genf (durch C. Graebe und A. Philips);

Fynn, Enrique, Leibnizstr. 23a, Charlottenburg (durch C. Liebermann und L. Bistrzycki);

Finkenheimer, Hermann, Lessingstr. 19, Berlin NW. (durch C. Liebermann und E. Tauber);

Rikoff, Alphons,
Schidrowitz, Philipp,
} (durch St. Kostanecki und A. Bistrzycki);

Katzenstein, Dr. Richard, Marienstr. 2, Berlin NW. (durch M. Schöpff und O. Scherler);

Kopisch, Fr., Georgenstr. 35, Berlin C. (durch E. Fischer und Ferd. Tiemann);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

696. Meyerhoffer, W. Stereochemie. Leipzig und Wien 1892.
697. Bender, Adolf und Hugo Erdmann. Chemische Präparatenkunde. I. Bd. Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate von A. Bender. Stuttgart 1893.
698. Graebe, C. Guide pratique de l'analyse quantitative. Genève, Paris 1893.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

481. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Acidoxylderivate des Aethylen-diphenyl- und ditolyldiamins.

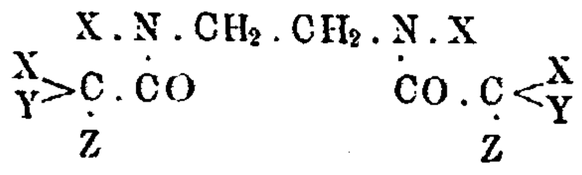
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 13. November.)

Gelegentlich der Studien über die aromatischen Piperazine haben wir mehrere Klassen von Verbindungen genauer studirt, welche Stickstoffatome mit drei verschiedenen Radikalen verbunden enthielten. Hierbei waren, insofern asymmetrische Kohlenstoffatome ausgeschlossen waren, keine Isomeriefälle beobachtet worden. Ohne Rücksicht auf eine specielle Hypothese schien es indess nach den beim Kohlenstoff gemachten Erfahrungen geboten, jene Fälle etwas genauer ins Auge zu fassen, in welchen zwei sog. asymmetrische Stickstoffatome durch symmetrische Radicale mit einander verbunden sind und weiterhin die Kombinationen von asymmetrischen Kohlenstoffatomen mit asymmetrischen Stickstoffatomen zu vervollständigen. Die in den folgenden Blättern beschriebenen Verbindungen sind Repräsentanten der eben skizzirten Typen. Das Aethylendiphenyldiamin

$$C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$$

und seine Homologen schmelzen verhältnissmässig niedrig, so dass die vielleicht existenzfähigen niedriger schmelzenden isomeren Modificationen der Auffindung entgehen konnten. Wir führten daher für die Imidwasserstoffe Säurereste ein, wodurch die Schmelzpunkte wesentlich erhöht wurden. Unserer Erwartung gemäss begegneten wir bei diesen Derivaten keiner Stereoisomerie. Die Säurebromide wirken auf die genannten secundären Basen schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ein. Es war dadurch Gelegenheit geboten, die Frage zu beantworten, ob die Kombination zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome, die ja in zahlreichen Fällen Stereoisomerie hervorrief, hierzu auch bei niedriger Temperatur fähig ist. Wie das Studium der nach der Formel:



zusammengesetzten Verbindungen ergab, ist dies hier nicht der Fall.

Aethylen-di-monochloracetyldiphenyldiamin,

$$Cl.CH_2CO.N(C_6H_5).CH_2.CH_2.N(C_6H_5).CO.CH_2Cl.$$

Hr. Tschikste stellte zunächst fest, dass sowohl bei der Einwirkung von einer als zwei Molekeln Chloracetylchlorid auf Aethylen-

diphenyldiamin dieselben Körper entstehen. Die Reaction wurde in ätherischer Lösung durchgeführt unter guter Kühlung des betreffenden Gefässes. Es entstand ein käsiger Niederschlag, der mit Aether gewaschen wurde. Derselbe schmolz zwischen 146 und 208° unter Zersetzung und war in heissem 96prozentigen Alkohol löslich. Aus der Lösung schieden sich Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 153—154° schmolzen. Dabei blieben Antheile zurück, die auch in heissem Benzol schwer löslich waren, zwischen 220—230° schmolzen und vermuthlich das Chlorhydrat der Ausgangsbase darstellten. Der bei 153—154° schmelzende Körper krystallisirt in gut ausgebildeten, farblosen, derben, schräg abgeschnittenen Säulen, und ist löslich in kaltem Eisessig und Anilin, in heissem Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in den zuletzt genannten Mitteln in der Kälte, ebenso in heissem Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Nahezu unlöslich erscheint derselbe in Wasser, Aether und Mineralsäuren.

Die Analyse ergab die für die Formel berechneten Werthe:

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2Cl_2O_2$		Gefunden		
C	59.1	59.2	58.9	pCt. (nach Carius).
H	4.9	5.1	5.1	»
N	7.7	7.8	7.8	»
Cl	19.4	19.3	19.3	»

Aethylen-di-monobromacetyldiphenyldiamin.

Hr. Dochmann liess Aethylendiphenyldiamin, in absolutem Aether gelöst, mit Bromacetylbromid (2 Mol. auf 1 Mol. Base) reagiren. Die freiwillig eintretende Wärmeentwicklung brachte den Aether zum Sieden. Aus dem Aether hatten sich nach dem Abfiltriren Krystalle abgesetzt, die aus Benzol umkrystallisirt, grosse, gut ausgebildete Prismen (anscheinend rhombisch) darstellten, welche bei 136° schmolzen. Dieselben waren in kaltem Alkohol und Aether, in kaltem und heissem Ligroïn schwer, in heissem Alkohol und Aether, ferner in Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2Br_2$		Gefunden
Br	35.2	35.8 pCt.

Aus den ätherischen Mutterlaugen krystallisirten bis jetzt nur Antheile aus, die dieselben Krystallformen und denselben Schmelzpunkt wie das beschriebene Product besassen.

Der in Aether unlösliche Theil der Reactionsmasse bestand aus dem bromwasserstoffsauren Salz des Aethylendiphenyldiamins, welch letzteres daraus durch Ammoniak wieder abgeschieden wurde. Das Salz war nach Aussehen, Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen identisch mit dem im Folgenden beschriebenen neutralen Brom-

hydrat. Bromwasserstoff war bei der Reaction nicht frei geworden, so dass dieselbe als im Sinne der folgenden Gleichung vollzogen gedacht werden muss:

$$2\,C_6H_5NH\,.\,C_2H_4\,.\,NHC_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5N\,C_2H_4\,NC_6H_5 \\ CO \quad\quad CO \\ H_2CBr \;\; H_2CBr \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5NH_2Br \\ C_2H_4 \\ C_6H_5NH_2Br \end{matrix} + 2\,BrCO\,.\,CH_2Br.$$

Aethylen-di-monobrompropionyldiphenyldiamin.

Hr. Stawitzky löste 2 g Aethylendiphenyldiamin in Benzol und gab dazu unter Umrühren die berechnete Menge Brompropionylbromid (gleiche Molekeln). Die Reaction trat sofort ein; der Inhalt des Kolbens erwärmte sich von selbst, sodass bei der Wiederholung mit grösseren Mengen abgekühlt wurde. Gleichzeitig schied sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Sein Schmelzpunkt lag bei 242°. Derselbe wurde so lange mit Benzol ausgekocht, bis dasselbe nichts mehr löste, alle Filtrate wurden vereinigt und ergaben beim Abkühlen, bezw. Verdunsten einen zweiten Körper, dessen Schmelzpunkt bei 184° lag. Der hochschmelzende, schwer lösliche Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er schmolz schliesslich zwischen 248 und 250°. Der Analyse nach lag das neutrale Bromwasserstoffsalz des Aethylendiphenyldiamins vor:

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2Br_2$		Gefunden		
C	45.9	45.6	—	pCt. (nach Carius)
H	4.8	5.2	—	»
N	7.5	7.7	7.5	»
Br	42.7	42.4	42.7	»

Dieses Salz krystallisirt in breiten farblosen Tafeln und wird von den üblichen Lösungsmitteln ausser von Alkohol fast garnicht aufgenommen.

Der in Benzol lösliche Antheil der Reactionsmasse wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, behielt hierbei aber den Schmelzpunkt 184°, so dass die Anwesenheit einer niedriger schmelzenden isomeren Verbindung nicht sehr wahrscheinlich ist. Der Analyse nach war der Rest der Brompropionsäure zweimal eingetreten.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2Br_2O_2$		Gefunden		
C	49.8	50.3	—	pCt. (nach Carius)
H	4.6	5.0	—	»
N	5.8	5.9	6.0	»
Br	33.2	33.0	32.9	»

Was die Eigenschaften des Aethylendimonobrompropionyldiphenyldiamins betrifft, so krystallisirt dasselbe in schmalen Tafeln von mattem Aussehen und wird von Aceton, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht aufgenommen. In Aether ist es nur wenig löslich, während Alkohol in der Kälte, sowie Schwefelkohlenstoff den Körper fast gar nicht lösen.

Aethylen-di-α-monobromnormalbutyryldiphenyldiamin.

Hr. Dochmann führte die Reaction in analoger Weise, wie die soeben beschriebene aus. Als Lösungsmittel diente Benzol. Das Säurebromid wurde auch hier im Ueberschuss angewendet, um die Bildung von monoacylirtem Product zu vermeiden. Der ausgeschiedene Theil der Reactionsmasse stellte auch hier das Bromhydrat der Base dar. Aus dem Filtrat wurde das Benzol abdestillirt, das nicht in Reaction getretene Säurebromid wurde durch Sodalösung entfernt und die hinterbliebene pulverige Masse aus Ligroïn umkrystallisirt.

Dabei wurden grössere nadelartige und feinere warzenförmige Krystalle erhalten. Dieselben zwei Arten traten auch auf, als gleiche Molekeln der Ingredienzien in Reaction gebracht wurden. Durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, den einen Körper in Form von durchscheinenden Tafeln, die den Schmelzpunkt 98° besassen, zu isoliren. Er stellt die erwartete Verbindung dar.

Ber. für $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$		Gefunden	
C	51.8	52.7 [1])	— pCt.
H	5.1	5.2	— »
Br	31.4	—	31.2 »

Die Substanz ist in Wasser sowohl in der Kälte als in der Hitze schwer löslich, ebenso in Ligroïn, etwas leichter löslich in kaltem, noch leichter in heissem Alkohol, ferner in Aether, Benzol, heissem Ligroïn, Chloroform und Aceton.

Die daneben aufgefundenen Krystalle zeigten fast dieselbe Löslichkeit, so dass es nicht gelang, zumal ihre Menge sehr klein war, sie bis zum constanten Schmelzpunkt zu bringen. Die Brombestimmungen deuten jedoch darauf hin, dass in dem Nebenproduct kein Isomeres, sondern vermuthlich eine Verunreinigung durch das Monobrombutyrylproduct vorlag:

Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$		Gefunden Schmp. 99—105	Schmp. 109—118	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2O$
Br	31.4	30.0	29.7	22.2 pCt.

[1]) Bei diesen stark bromhaltigen Stickstoffverbindungen wurde somit der Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden.

Aethylen-di-α-monobromisobutyryldiphenyldiamin,
$(CH_3)_2CBr.CO.N(C_6H_5).CH_2.CH_2.N(C_6H_5).CO.CBr(CH_3)_2$

Die analog mit α-Bromisobuttersäurebromid in Benzollösung durchgeführte Reaction führte zu dem erwarteten Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 143° besass und aus weissen undeutlichen, verwittert aussehenden Krystallen bestand, die in Ligroïn und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, ferner auch in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich waren.

Ber. für $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 31.4	30.6 pCt.

Aethylendiacetyldi-o-tolyldiamin,
$C_7H_7N.(COCH_3).CH_2.CH_2.N(COCH_3)C_7H_7$

Hr. Kahn fand, dass beim Vermischen von Aethylen-o-ditolyldiamin (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (3 Mol.) schon in der Kälte eine Reaction eintrat, wobei sich die Masse fast bis zum Sieden erhitzt. Durch geringe Wärmezufuhr wurde Alles in Lösung gebracht und hierauf in heisses Wasser gegossen. Beim Erkalten schied sich namentlich beim Reiben mit dem Glasstab ein krystallinisches weisses Pulver ab, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt rein war. Die Ausbeute war der von der Theorie geforderten Menge entsprechend. Es lag aber keine Isomerie vor.

Die Substanz schmilzt zwischen 152—153°, ist in Aether in der Hitze, in Chloroform, Aceton und Eisessig schon in der Kälte löslich, dagegen in Wasser und in Ligroïn unlöslich. Es krystallisirt in farblosen Säulen.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$		Gefunden	
C	74.1	74.2	74.2 pCt.
H	7.4	7.8	7.4 »
N	8.6	8.3	8.4 »

Bei verschiedenen Versuchen wurde die Menge Essigsäureanhydrid verringert, dabei entstand jedoch immer derselbe Körper, so dass die Bildung des Monoacetylproductes auf diesem Wege nicht erreichbar erscheint.

Aethylendimonobromacetyldi-o-tolyldiamin,
$BrCH_2.CO\,N(C_7H_7).CH_2.CH_2.N(C_7H_7)CO.CH_2Br$

Hr. Schewelew führte die folgenden Versuche durch. Aethylenditolyldiamin wurde in absolutem Aether gelöst und dazu tropfenweise die berechnete Menge Bromacetylbromid (Sdp. 148—150°) gebracht. Die Masse erwärmte sich von selbst bis zum Sieden des Aethers.

Nachdem unter Kühlung alles Säurebromid eingegossen war, wurde von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt.

Der Niederschlag, der weiter mit Benzol ausgekocht wurde, schmolz schliesslich bei 220—222° und stellt das bromwasserstoffsaure Salz der Ausgangsbase dar. Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, die darauf deuteten, dass das neutrale Salz in geringer Menge dissociirt war. Aus dem ätherischen und dem Benzolfiltrat setzten sich Krystalle ab, deren Menge 11 g aus 10 g Aethylenbase betrug. Die Ausbeute war darnach der Theorie entsprechend.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 205° erhalten, die in kaltem und heissem Ligroïn, Aether und kaltem Eisessig schwer, in Benzol, Chloroform, Alkohol, heissem Aceton und Eisessig leicht löslich waren.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2Br_2O_2$		Gefunden
N	5.8	6.3 pCt.
Br	33.2	33.4 » (nach Kekulé).

Aethylendimonobrompropionyldi-*o*-tolyldiamin.

Die Einwirkung wurde in derselben Weise wie zuvor durchgeführt, jedoch auf 1 Molekel Base 2 Molekeln des Säurebromides in Anwendung gebracht. Es schied sich eine weisse klebrige Masse aus, die mehrmals mit Benzol ausgekocht wurde. Sowohl die beim längeren Stehen der Lösung in der Kälte, als beim Eindampfen der Mutterlauge ausgeschiedenen Krystalle hatten ein weites Schmelzpunktsintervall (139—180°). Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Aether gelang es, den darin schwerer löslichen Antheil rein zu erhalten. Die Krystalle schmolzen bei 181° und stellten den erwarteten Körper dar.

Ber. für $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$		Gefunden	
Br	31.4	31.6	31.2 pCt. (nach Kekulé).

Die Substanz krystallisirt in schiefwinkligen Prismen. In Wasser und kaltem Aether ist dieselbe kaum löslich, in kaltem absolutem Alkohol sowie in heissem Aether leicht löslich, schwer löslich ferner in Ligroïn, leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig. Der bei der Reaction erhaltene, in Benzol unlösliche Antheil war das Bromhydrat des Aethylen-*o*-ditolyldiamins, welches zwischen 220 bis 222° schmolz und der Analyse nach hauptsächlich das neutrale Bromhydrat darstellte, welches in heissem Alkohol löslich, in Chloroform und Aceton auch in der Hitze unlöslich war.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2,2HBr$	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2,HBr$	Gefunden		
Br	39.8	25.7	37.2	36.7	(von einer zweiten Darstellung)

Um zu ersehen, ob eine zweite Verbindung in nennenswerther Menge entstanden war, wurden noch zwei Versuche möglichst quantitativ durchgeführt:

1) 7.25 g Aethylenditolyldiamin in 25 ccm Benzol gelöst und mit 6.5 g Brompropionsäurebromid versetzt, gaben 6.3 g in Benzol unlösliches Salz und 7.7 g in Benzol lösliches Acidoxylprodukt. Die 6.3 g wiederholt mit Benzol ausgekocht gaben nur 0.5 g eines in heissem Benzol löslichen Körpers, der aber nach dem Umkrystallisiren bei 222° schmolz und nichts anderes als das Bromwasserstoffsalz war.

Die 7.7 g Acidoxylproduct wurden in Alkohol gelöst und theils beim Erkalten der heissen Lösung (3.8 g), theils beim Verdunsten (1.3 g), theils durch Fractioniren durch Fällung mit Wasser (a: 1.6; b: 1 g) in vier Antheile zerlegt, die aber alle einen sehr nahe liegenden Schmelzpunkt besitzen: 176°, 178°, 179°, 181°. Die Gleichung, nach welcher der Process sich abgespielt hat, lässt auf die in Arbeit genommenen Mengen folgende Ausbeute erwarten:

$$2\,C_7H_7NHC_2H_4C_7H_7 + 2Br.CO.CHBr.CH_3$$
$$= \begin{matrix} C_7H_7NH_2Br \\ | \\ CH_4 \\ | \\ C_7H_7NH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} C_7H_7N.CO.CHBr.CH_3 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ C_7H_7N.CO.CHBr.CH_3 \end{matrix}$$

Theorie: Salz 6.03 g; Acidoxylproduct: 7.7 g.
Erhalten: » 6.0 g; » 7.7 g.

2) In grösserer Verdünnung: 7.25 g Base in 50 ccm Benzol, 6.5 g Säurebromid in ebenso viel gelöst, ergaben in derselben Weise wie zuvor aufgearbeitet, dieselben Producte in demselben Mengenverhältniss.

Würde sich hier also eine geometrisch isomere Verbindung gebildet haben, so hätte sie der Auffindung kaum entgehen können.

Aethylen-Di-α-monobromnormalbutyryldi-*o*-tolyldiamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Mol. der Base in Benzol gelöst, und allmählich die 2 Mol. entsprechende Menge Brombuttersäurebromid zugegeben. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren mit Benzol ausgekocht und aus der Lösung sowohl beim Stehenlassen als durch weiteres Eindampfen ein bei 190° schmelzender farbloser Körper isolirt. Der in heissem Benzol unlösliche Theil erwies sich als das bromwasserstoffsaure Salz der Base.

Der aus Benzol umkrystallisirte Körper enthielt Krystallbenzol.

Ber. für $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2 + C_6H_6$		Gefunden		
C	58.4	58.3	—	pCt.
H	5.8	5.6	—	»
N	4.5	5.1	5.2	»
Br	26.0	—	26.2	»

Die Substanz stellt eine undeutlich krystallinische Masse dar, welche in Aether, Ligroïn schwer, in kaltem Alkohol, Aceton wenig, in heissem Alkohol, Aceton, in Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich ist.

Das Krystallbenzol konnte beim Erwärmen des Körpers auf 100° durch den Geruch und die Brennbarkeit nachgewiesen werden. Die Brombestimmung in dem bei 100° zu constantem Gewicht getrockneten Körper ergab die für die Formel berechnete Zahl.

Berechnet für $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 29.7	29.2 pCt. (nach Kekulé)

Aethylen-Di-α-monobromisobutyryldi-o-tolyldiamin.

Die Ausführung der Reaction geschah, wie zuvor beschrieben. Auch hier entstand ein in Benzol unlöslicher Körper: das Bromhydrat der Base. Aus der Benzollösung, welche hier noch unzersetztes Säurebromid enthielt, wurde dieses durch Wasser- und Sodalösung entfernt und der Rückstand, der eine schwach rosenroth gefärbte, etwas schmierige Masse darstellte, in Ligroïn gelöst. Durch fractionirtes mehrmaliges Umkrystallisiren gelang es zwei Körper zu isoliren, von denen der eine bei 172—173°, der andere bei 135 bis 137° schmolz. Der erstere war die erwartete Verbindung, die zur Analyse aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Ber. für $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden	
Br 29.7	29.6	29.1 pCt. (nach Kekulé)

Die Substanz krystallisirt im Gegensatz zur normalen (s. o.) Verbindung ohne Krystallbenzol in farblosen, rhomboëderartigen Tafeln, die in Chloroform, Aceton, heissem Alkohol und in Benzol löslich sind ebenso in Eisessig beim Erwärmen, unlöslich dagegen in Ligroïn und in Aether, und nur wenig löslich in kaltem Alkohol.

Aethylen-monobromisobutyryldi-o-tolyldiamin.

$$C_7H_7NH.CH_2.CH_2.N(C_7H_7)CO.CBr(CH_3)_2$$

Der oben erwähnte bei 135—137° schmelzende Körper, zur Analyse aus Ligroïn auskrystallisirt, gab bei der Brombestimmung Zahlen, die für das Monoderivat stimmen.

Ber. für $C_{20}H_{25}N_2BrN$	Gefunden	
Br 20.6	20.0	19.8 pCt. (nach Kekulé)

Aethylen-diacetyl-di-*p*-tolyldiamin.

Die Reaction zwischen Essigsäureanhydrid und dem Aethylen-*p*-ditolyldiamin verlief in derselben Weise, wie bei der Orthobase. Auch hier konnte nur ein einziger Körper gefasst werden, selbst wenn die Menge Acetanhydrid in dem Verhältniss von einer Molekel zu einer Molekel Base gewählt wurde. Die Ausbeute war auch hier,

sofern 2 Molekel Anhydrid in Reaction gebracht wurden, theoretisch. Das Präparat schmolz zwischen 137 und 139° und war in Aceton, Eisessig, Benzol und Chloroform in der Kälte, in Alkohol und Aether in der Hitze löslich, in Ligroïn und in Wasser dagegen unlöslich. Die Krystalle stellten farblose Prismen von rhomboëdrischer Form dar.

Berechnet für $C_{20}H_{24}C_2O_2$		Gefunden	
C	74.1	73.7	pCt.
H	7.4	7.5	»

Aethylendi-monobromacetyldi-*p*-tolyldiamin.

Herr Zarukow hat die folgenden Versuche mit Aethylendi-*p*-tolyldiamin durchgeführt.

Die Base (1 Mol.) wurde in absolutem Aether gelöst und tropfenweise Bromacetylbromid (2 Mol.) zugegeben. Dabei trat beträchtliche Wärmeentwicklung und die Ausscheidung einer gelblichen klebrigen Masse ein. Die Aetherlösung wurde abfiltrirt, der Rückstand, welcher die Base theilweise als Bromhydrat enthielt, mit Salzsäure 2—3 Mal angekocht und der hierbei ungelöst gebliebene Antheil mit heissem Aether ausgezogen. Das Filtrat wurde mit dem Reactionsproduct vereinigt.

Beim Einengen derselben fielen weisse Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 196° schmolzen. Der Körper stellte farblose durchsichtige dicke parallelpipedische Individuen dar, die in verdünnten Säuren, wie in Wasser und Ligroïn unlöslich, in kaltem Aether schwer, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Eisessiganhydrid leicht löslich waren.

Ber. für $C_{20}H_{22}NBr_2O_2$		Gefunden		
Br	33.2	33.3	—	pCt.
N	5.9	6.3	6.3	»

Aethylen-di-α-monobrompropionyl-*p*-tolyldiamin.

Die Einwirkung geschah in derselben Weise wie zuvor, nur wurde statt Aether Benzol verwendet. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung, die in denselben Formen wie das Acetylproduct krystallisirt, liegt bei 182°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ebenfalls die gleichen, und in Aceton ist die Substanz erst in der Wärme gut löslich.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2Br_2O_2$		Gefunden		
C	51.8	51.7	51.7	pCt.
H	5.1	5.1	5.1	»
N	5.5	5.4	—	»
Br	31.4	5.7	31.8	»

Aethylen-di-α-monobromnormalbutyryldi-*p*-tolyldiamin.

Die Reaction vollzog sich in Benzollösung wie zuvor. Doch bedurfte der Körper längere Zeit bis er sich krystallinisch abschied. Da

stets ein Ueberschuss von Säurebromid genommen war, um die Bildung der monoacylirten Derivate zu verhindern, musste der Ueberschuss hier, da er die Krystallisation verhinderte, durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung entfernt werden.

Aus dem in Soda unlöslichen Antheil wurden durch fractionirtes Ausziehen mit Ligroïn Lösungen erhalten, aus denen sich später farblose Krystalle absetzten. Aus allen Fractionen ergaben sich die gleichen Schmelzpunkte. Zur Analyse wurde der Körper aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 125°. Die Krystalle hatten denselben Habitus wie die zuvor beschriebenen. Die Lösungsverhältnisse waren auch fast dieselben, nur in Bezug auf die leichtere Löslichkeit in heissem Ligroïn und in Aether zeigte sich ein Unterschied.

Ber. für $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 29.7	29.3 pCt.

Aethylen-di-α-monobromisobutyryldi-*p*-tolyldiamin.

Unter denselben Bedingungen wie bei dem Normalbuttersäurebromid konnten hier nur sehr geringe Mengen Krystalle erhalten werden. Es wurde daher auf 1 Mol. Base nur 1 Mol. Säurebromid in Reaction gebracht. Aus dem Benzolfiltrat setzten sich Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 175° schmolzen. Dieselbe stellten farblose durchsichtige lange sechsseitige Prismen dar, die in Aether und heissem Ligroïn schwerer, in den übrigen Lösungsmitteln ebenso löslich bezw. unlöslich waren wie die obige normale Verbindung.

Ber. für $C_{24}H_{30}N_2Br_2O$	Gefunden
Br 29.7	29.6 pCt.

Das bei den sämmtlichen Reactionen der Aethylendi-*p*-tolyldiamin erhaltene, in Benzol unlösliche, weisse krystallinische Pulver war das Bromhydrat der Ausgangsbase. Es schmolz bei 255°. Die Brombestimmungen deuteten auf eine partielle Dissociation in das Monobromhydrat hin.

482. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber neue Derivate des α- und β-Naphtylamins, welche asymmetrische Stickstoff- und Kohlenstoffatome enthalten.

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

(Eingegangen am 31. November.)

Derivate des α-Naphtylamins:

Aethylendiacetyl-di-α-Naphtyldiamin,

$C_{10}H_7N(COCH_3)CH_2 . CH_2 . N(COCH_3)C_{10}H_7$.

Hier trat die Reaction nur träge ein, wenn in der Kälte operirt wurde, jedoch schon nach kurzem Erwärmen erfolgte vollständige Lösung. Beim Eingiessen in siedendes Wasser erstarrte das Product sofort. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten eine schwach röthliche Färbung und konnten durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol gereinigt werden. Der so erhaltene Körper schmolz zwischen 239 und 241° und stellte farblose kleine schiefwinklige Tafeln vor.

In Chloroform oder in heissem Eisessig sind dieselben löslich, in den übrigen Lösungsmitteln dagegen nur schwer löslich.

Ber. für $C_{26}H_{24}N_2O_2$		Gefunden
C	78.8	78.3 pCt.
H	6.1	6.3 «

Auch hier war fast ausschliesslich das Diacetylproduct entstanden.

Aethylen-di-mono-bromacetyl-di-α-naphtylamin.

Herr Schildkrett löste dies Aethylen-di-α-naphtyldiamin (Schmp. 127°) in Benzol und fügte unter fortwährendem Umrühren nach und nach die zwei Molekeln entsprechende Menge Bromacetylbromid hinzu. Es entsteht sofort ein gelblicher Niederschlag, welcher abgesogen und mit Benzol gewaschen wurde. Der Niederschlag war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und besass keinen glatten Schmelzpunkt. In Essigsäureanhydrid war derselbe vollständig löslich. Als er daraus in der Hitze umkrystallisirt wurde, zeigte es sich, dass eine Umsetzung eingetreten war: der Körper war zuvor stark bromhaltig, nach dem Auskrystallisiren bromfrei. Er schmolz schliesslich bei 240° und erwies sich nach der Analyse in den Eigenschaften identisch mit dem oben beschriebenen

Di-Aethylen-di-acetyl-dinaphtyldiamin.

Ber. für $B_{26}H_{24}N_2O_2$		Gefunden	
C	78.8	79.4	79.0 pCt.
H	6.1	5.6	5.5 »

Dadurch war die Vermuthung erweckt, dass der in Benzol unlösliche Theil der Reactionsmasse ein Bromwasserstoffsalz der Aus-

gangsbase sei. Dies hat sich auch bestätigt. Denn schon durch Stehenlassen mit Ammoniakflüssigkeit konnte die Base daraus frei gemacht werden. Die Bromwasserstoffsalze der Base sind gelegentlich der im Folgenden beschriebenen Umsetzungen mit Brompropionylbromid näher studirt werden.

Aus dem ursprünglich erhaltenen Benzolfiltrat (s. o.) schieden sich beim Abdestilliren im Vacuum Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol in Form von farblosen vierseitigen Säulen erhalten wurden. Dieselben schmolzen bei 215° unter Zersetzung und waren unlöslich in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Ligroïn, verdünnten Mineralsäuren, Alkalien. In Eisessig waren sie in der Kälte nicht, in der Hitze schwer löslich, in Chloroform in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, etwas in Benzol; in Alkohol waren sie namentlich in der Hitze leicht löslich. Da Silbernitratlösung keine Bromreaction ergab, ist der Körper kein Bromwasserstoffsalz. Bei der Analyse bestätigte sich die Zusammensetzung als die des Aethylen-di-monobromacetyl-di-α-naphtyldiamin:

Ber. für $C_{28}H_{22}N_2Br_2O_2$		Gefunden		
C	56.3	56.7	—	pCt.
H	4.0	4.1	—	»
N	5.1	5.6	5.4	»
Br	28.9	28.7	—	»

Um bei den Homologen des eben beschriebenen Körpers die Existenz von Isomeren nachweisen zu können, erschien es nothwendig, zunächst die Bromwasserstoffverbindungen des Aethylen-α-dinaphtyldiamins kennen zu lernen.

Hr. Wilde begegnete denselben, als er die auch von Hrn. Schildkrett durchgeführte Einwirkung von α-Brompropionylbromid auf die genannte Base quantitativ zu studiren versuchte.

6.4 g Aethylen-di-α-naphtyldiamin wurden in Benzol gelöst, sodann 4.32 g Brompropionsäurebromid, mit Benzol verdünnt, zugegeben und dabei stetig gerührt. Die Reaction vollzog sich unter freiwilliger Erwärmung. Nach einer Viertelstunde trat eine reichliche Krystallausscheidung ein.

Die Krystalle wurden gesammelt, mit Benzol gewaschen, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Die Benzolfiltrate wurden gesammelt und durch Abdestilliren des Benzols aus ihnen farblose Krystalle gewonnen, die sich von den zuerst erhaltenen, in Benzol unlöslichen, weniger durch den Schmelzpunkt, als dadurch unterschieden, dass sie mit Silbernitratlösung in der Kälte keine Bromreaction zeigten.

Bei der näheren Untersuchung stellte es sich dann heraus, dass der in Benzol unlösliche Antheil das neutrale Aethylen-di-α-naphtyl-diaminbromhydrat war.

Ber. für $C_{22}H_{22}N_2Br_2$		Gefunden
Br	33.7	33.6 pCt. (nach Kekulé.)

Der Körper schmilzt zwischen 205 — 207°, krystallisirt in undeutlichen schwach gefärbten Aggregaten. In Aether ist derselbe unlöslich, ebenso in Benzol, löslich dagegen in heissem Chloroform und Alkohol, aus welch letzterem er zur Analyse umkrystallisirt worden war. Ammoniak stellt aus ihm die Ausgangsbase (Schmp. 127°) wieder her.

Aus den oben erwähnten Benzollösungen resultirten Krystalle, die ebenfalls aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Es waren vierseitige lange Prismen mit anscheinend parallelen Grundflächen, die bei 216° schmolzen, in Wasser und Aether unlöslich, dagegen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig leicht löslich waren. Die Analyse stimmt für

Aethylen-di-α-monobrompropionyl-di-α-naphtylamin.

Ber. für $C_{28}H_{28}N_2Br_2O_2$		Gefunden	
Br	27.5	27.3	27.7 pCt.

Dass der Process, soweit dies überhaupt nachgewiesen werden kann, quantitativ im Sinne der folgenden Gleichung sich abgespielt hat, geht aus den unten angegebenen Ausbeuten hervor:

$$2\,C_{10}H_7NHCH_2CHNHC_{10}H_7 + 2\,Br.CO.CHBr.CH_3$$
$$= 1)\ C_{10}H_7NH_2Br.CH_2.CH_2.NH_2Br.C_{10}H_7$$

1) berechnet : 4.8 g
erhalten : 4.5 g

$$+\ 2)\ C_{10}H_7N(CH_3.CHBr.CO).CHCH_2N(CO.CHBr.CH_3C_{10}H_7.$$

2) berechnet : 5.9 g
erhalten : 5.1 g.

Als auf 6.4 g Base 8 g Säurebromid in Reaction gebracht wurden, fand die Zersetzung ebenfalls im Sinne oben gegebener Gleichung statt.

Die Aufarbeitung geschah in der zuvor beschriebenen Weise. Aus der Benzollösung wurde dasselbe diacylirte Product wie zuvor isolirt. Dagegen schmolz der in Benzol unlösliche Antheil der Reactionsmasse nach dem Auskochen mit Alkohol bei 236—237° und erwies sich als

Aethylendi-α-naphtyldiaminmonobromhydrat.

Ber. für $C_{22}H_{21}N_2Br$		Gefunden
Br	20.3	23.1 pCt.

Dieses Salz war in Eisessig, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen neutralen, in der Hitze löslich. Ferner konnte es aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden und schied sich dabei in Form feiner Nädelchen aus.

Das zuvor erwähnte neutrale Salz (Schmp. 205—207°) geht beim anhaltenden Kochen mit Alkohol in das Monobrombydrat über.

Aethylendi-α-monobromnormalbutyryldi-α-naphtyldiamin.

Diese Substanz ist vorläufig von Hrn. Schildkrett ebenfalls nur in einer der von der Theorie geforderten zwei geometrisch isomeren Modificationen erhalten worden. Die Darstellung und die Aufarbeitung geschah genau in der zuvor beschriebenen Weise.

Aus der Benzollösung krystallisirt der Körper wiederum in langen viereckigen Prismen, die in Wasser, Aether, kaltem Benzol, Ligroïn, verdünnten Mineralsäuren und in kaltem Eisessig nahezu unlöslich, in kaltem Aceton schwer, in heissem, sowie in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig leicht löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 233—234°.

Ber. für $C_{30}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 26.2	25.8 pCt.

Aus den Mutterlaugen schieden sich noch andere, niedriger schmelzende Krystalle ab, die aber kein Isomeres, sondern nach den Brombestimmungen das Monobrompropionylproduct zu sein scheinen.

Aethylendi-α-monobromisobutyryldi-α-naphtyldiamin.

Die Einwirkung des Bromisobuttersäurebromides, in derselben Weise wie des normalen durchgeführt, lieferte neben den in Benzol unlöslichen Bromhydraten Krystalle, die ein etwas grösseres Schmelzpunktsintervall besassen. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol gelang es, den schwerer löslichen Antheil rein zu erhalten. Die Krystalle, im Habitus dem der oben beschriebenen normalen Verbindung sehr ähnlich, schmelzen bei 197°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie bei der normalen Verbindung.

Ber. für $C_{30}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 26.2	25.5 pCt.

Die obigen Reactionen ergaben bei den Brombestimmungen Werthe, die denen für die monoacylirte Verbindung ziemlich nahe kommen.

Derivate des β-Naphtylamins.

Di-β-naphtylharnstoff, $C_{10}H_2NH.CO.NH,C_{10}H_7$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das β-Naphtylamin in Aether gelöst und mit Phosgen (moleculare Menge), in Toluol gelöst versetzt. Es bildete sich sofort ein Niederschlag, welcher abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Durch Auskochen mit Alkohol wurde derselbe gereinigt und der dabei erhaltene feinpulverige farblose Rückstand, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln un-

löslich war, aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt, wobei feine verfilzte Nädelchen resultirten, die bei 295° schmolzen.

Ber. für $C_{21}H_{26}N_2O$		Gefunden
C	80.3	80.6 pCt.
H	5.1	5.3 »

Oxalsäure-di-β-naphtalid, $\begin{matrix}CONHC_{10}H_7\\ \vdots\\ CONHC_{10}H_7\end{matrix}$

Herr Simchowitsch erhitzte ein fein gepulvertes Gemisch von 5 g Oxalsäure und 8 g β-Naphtylamin im Oelbad unter beständigem Rühren auf 265°. Dabei war die ganze Masse geschmolzen. Als die Dampfentwicklung zu Ende war (nach ca. 2 Stunden) wurde die erkaltete und gepulverte Masse mit Wasser ausgekocht. Der in Wasser unlösliche Theil wurde durch Alkohol und Aceton von den noch anhaftenden harzigen Partikeln befreit und sodann zuerst aus Eisessig, später aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

Das β-Dinaphtalid der Oxalsäure schmolz bei 276° und war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es krystallisirte in flachen, farblosen Tafeln von länglich rechteckiger Form.

Ber. für $C_{22}H_{16}N_2O_2$		Gefunden	
C	77.6	78.0	77.8 pCt.
H	4.7	4.6	4.5 »
N	8.2	8.5	8.7 »

Alkoholisches Kali spaltete das Dinaphtalid schon beim Erhitzen im Wasserbade in oxalsaures Salz und Naphtylamin, wenn 2—3 Molekeln Kali angewendet wurden. Wurde dagegen nur eine Molekel Kali angewandt, so gelang es nach 3—4stündigem Kochen die Spaltung bis zu einer bei 179° schmelzenden Säure durchzuführen, bei deren Reinigung sich aber Schwierigkeiten ergaben, so dass von einer weiteren Untersuchung abgesehen wurde. Die Säure ist vermuthlich β-Naphtyloxaminsäure, $C_{10}H_7NH.CO.COOH$.

Bernsteinsäure-β-dinaphtalid, $\begin{matrix}CH_2.CO.NH.C_{10}H_7\\ \vdots\\ CH_2.CO.NH.C_{10}H_7\end{matrix}$

Herr Reebe erhitzte 10 g Bernsteinsäure und 24 g β-Naphtylamin im Oelbad. Bei 130° begannen Dämpfe aufzutreten, bei 180° begann die Masse zu schmelzen. Sodann wurde noch eine Stunde auf 190 bis 200° erhitzt, die beim Abkühlen erstarrte Reactionsmasse pulverisirt und mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand liess sich durch Behandeln mit Eisessig in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegen. Durch darauffolgendes Auskochen mit Alkohol waren die letzten Antheile der löslichen niedriger schmelzenden Producte ent-

fernt. Zur Analyse wurde der Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der mikrokrystallinischen farblosen Präparate lag bei 266°. Die Substanz war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser der concentrirten Schwefelsäure unlöslich. Der Analyse nach lag das Dinaphtalid vor.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_2$		Gefunden		
C	78.3	77.9	78.4	78.4 pCt.
H	5.4	5.5	5.3	5.4 »
N	7.6	—	7.8	7.6 »

Aus den löslichen Antheilen der Reactionsmasse gelang es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol das bei 172° schmelzende β-β-Dinaphtylamin zu isoliren. Dasselbe zeigte alle in der Literatur von diesem Körper aufgeführten Eigenschaften.

Ber. für $C_{20}H_{15}N$		Gefunden	
C	89.3	89.2	89.2 pCt.
H	5.6	6.4	6.2 »

Aethylen-di-acetyl-di-β-naphtyldiamin,

$C_{10}H_7N.(COCH_3)CH_2.CH_2.N(COCH_3)C_{10}H_7$.

Herr Moissejew stellte folgende Versuchsreihe an:

a) 1 Mol. Aethylen-β-Dinaphtyldiamin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid
b) 1 » » » 2 » »
c) 1 » » » 4 » »

Die drei Proben wurden, da in der Kälte keine merkliche Einwirkung zu beobachten war, am Steigrohr anderthalb Stunden auf 150° erhitzt. Dabei war nur in b) und c) Lösung eingetreten. Es wurde nun auf 175° weiter erhitzt, wobei schliesslich auch in a) vollständige Lösung erzielt wurde. Nach dem Erkalten wurde mit Ammoniak gewaschen und die weissen körnigen Massen getrocknet. Die Schmelzpunkte waren bei:

a) 120—130°; b) 161—167°; c) 155—165°.

Danach scheint es, dass beim β-Naphtylderivat sich auch das Monoacetylproduct gebildet habe, allein es ist bisher nicht gelungen, dieses in reinem Zustande zu isoliren. Aus den sich zuerst beim Umkrystallisiren aus Alkohol abscheidenden Antheilen konnte ein farbloser Körper isolirt werden, der nach wiederholtem Umkrystallisiren zwischen 175—176° schmolz und in Wasser, Ligroïn unlöslich, in Aceton, Aether schwer löslich war, sich dagegen, namentlich in der Hitze, in Alkohol, Benzol, Xylol, sowie in kalter concentrirter Schwefelsäure löste. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle erschienen als kleine farblose Täfelchen.

Die Analyse zeigte, dass das Diacetylproduct vorlag:

Ber. für $C_{36}H_{24}N_2O_2$		Gefunden	
C	78.8	78.7	— pCt.
H	6.1	6.0	7.4 »
N	7.1	7.2	6.4 »

Aethylen-di-monobromacetyl-β-dinaphtyldiamin.

Hr. **Frumkin** löste Aethylen-β-dinaphtyldiamin (Schmp. 149 bis 150°) in Benzol und versetzte die Lösung mit Bromacetylbromid (gleiche Molekeln). Nach Beendigung der Reaction wurde das ausgeschiedene bromwasserstoffsaure Salz der Base abfiltrirt. Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol und aus Alkohol bei 230° unter Zersetzung und erwies sich als das Monobromhydrat der angewandten Base.

Ber. für $C_{24}H_{21}N_2Br$		Gefunden	
Br	20.4	20.1	19.9 pCt.

Ammoniak regenerirt aus dem Salz die secundäre Base. Das Salz ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Aus dem Benzolfiltrat setzten sich nach längerem Stehen Krystalle ab, die aus mikroskopischen verfilzten farblosen Nädelchen bestanden, bei 144° schmolzen und in Aether, kaltem Alkohol und Eisessig schwer, in der Hitze leichter löslich waren. In Ligroïn waren dieselben wenig, in Benzol, namentlich in der Hitze, ferner in Chloroform und Aceton leicht löslich.

Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_2Br_2$		Gefunden
Br	28.9	29.0 pCt.

Aethylen-di-α-monobrompropionyl-β-dinaphtyldiamin.

Die Darstellung erfolgte wie zuvor. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in schönen farblosen dünnen Säulen, die Krystallbenzol enthalten, das bei 90° entweicht. Auch beim längeren Liegen an der Luft verwittern die Anfangs durchsichtigen Krystalle, indem sie matt werden, wobei deutlich Benzolgeruch auftritt. Die bei 100° getrocknete Substanz schmolz bei 196—197°.

Ber. für $C_{18}H_{26}Br_2N_2O_2 + C_6H_6$		Gefunden
Br	24.2	24.9 pCt.

Ber. für $C_{28}H_{26}Br_2N_2O_2$		Gef. in der bei 90° getrockn. Substanz	
C	57.7	57.3	— pCt.
H	4.5	4.7	— »
Br	27.5	—	27.3 »

Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind ganz ähnliche wie bei der Acetylverbindung.

Aethylen-di-α-monobromnormalbutyryl-β-dinaphtyldiamin.

Die Verbindung, analog der vorigen erhalten, stellt feine, matte, weisse Nädelchen dar, die bei 180° schmelzen, in kaltem Aceton etwas schwerer, im übrigen aber gleich löslich sind wie die beiden vorstehend beschriebenen niedrigeren Homologen.

Ber. für $C_{28}H_{26}Br_2N_2O_2$	Gef. in der bei 180° getrockn. Substanz.
Br 26.2	26.1 pCt.

Aethylen-dibenzoyl-β-dinaphtyldiamin.

Hr. Fehrmann suspendirte 18 g Aethylen-di-β-naphtyldiamin in 300 g Benzol, fügte 30 g Benzoylchlorid hinzu und kochte 15 Stunden lang am Rückflusskühler. Dann wurde filtrirt. Der Rückstand schmolz bei 225° und erwies sich als das salzsaure Salz der Ausgangsbase. Aus dem Benzolfiltrat krystallisirten kleine, stark glänzende weisse Nädelchen, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 202—203° schmolzen. Ihre Menge betrug 21 g. Die Substanz ist löslich in kaltem und heissem Chloroform, in heissem Eisessig, heissem Schwefelkohlenstoff und heissem Benzol, schwer löslich in heissem Aceton, sehr schwer in kaltem Benzol, nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in kaltem Schwefelkohlenstoff.

Ber. für $C_{36}H_{28}N_2O_2$	Gefunden
C 83.1	82.8 pCt.
H 5.4	5.6 »

Die im Vorstehenden, sowie der folgenden Abhandlung des Hrn. Trapesonzjanz beschriebenen Reactionen lassen ersehen, dass bei den von uns studirten Verbindungen des dreiwerthigen Stickstoffs geometrische Isomerie nicht auftritt. Zu ähnlichen Resultaten sind ja auch andere Forscher gelangt, z. B. Fr. Kraft[1]). Alle diese Resultate festigen mehr und mehr die Ueberzeugung, dass bei Abwesenheit doppelter Bindung geometrische Isomerie nur bei Derivaten des fünfwerthigen Stickstoffs zu suchen sei, wie dies schon im Jahre 1877 von J. Wislicenus und 1881 von J. H. van't Hoff ausgesprochen worden ist.

[1]) Diese Berichte XXIII, 2780.

483. Ch. Trapesonzjanz: Ueber Derivate des Propylen- und Pseudobutylendiamins.

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

(Eingegangen am 3. November.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff ausgeführt habe, sind angestellt worden, um zur Beantwortung zweier Fragen Material zu erhalten.

Erstens handelte es sich darum, Verbindungen darzustellen, welche in einer offenen Kette zwei sogenannte »asymmetrische« Stickstoffatome und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Um hierbei auf die möglicherweise sich darbietenden Isomeriefälle Rücksicht nehmen zu können, war es nothwendig, gut krystallisirbare Derivate auszuwählen. Da sich nun die der zuerst geschilderten Bedingung entsprechenden secundären Basen:

$$X.NH.C(CH_3)CH_2.NH.X$$

im Gegensatz zu den von Aethylen derivirenden nicht im krystallinischen Zustand erhalten liessen, war ich genöthigt, die Acidoxylproducte derselben darzustellen. Hierbei begegnete ich keinen besonderen Schwierigkeiten. Isomeriefälle sind in dieser Gruppe nicht beobachtet worden, ebensowenig bei den Derivaten des Pseudobutylens,

$$X.NH.CH(CH_3).CH(CH_3)NH.X,$$

in denen ja schon die Anwesenheit zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome zur Bildung geometrisch-isomerer Modificationen hätte Veranlassung geben können.

Die zweite Frage war die: inwieweit ist der Einfluss der Methylgruppe des Propylens bei der Bildung von fünf- resp. sechsgliedrigen Ringen zu verfolgen?

Derselbe trat schon, wie früher [1]) mitgetheilt wurde, deutlich zu Tage bei der Umsetzung des Propylenbromids mit Anilin, die anders verläuft als die des Aethylenbromids mit Anilin. Im letzteren Falle gelingt es leicht, mit vortrefflicher Ausbeute die tertiäre Base zu erhalten, im ersteren, wie die folgende Mittheilung zeigt, nur die secundäre Base.

Propylendiphenyldiamin, $C_6H_5NH.CH(CH_3)CH_2.NHC_6H_5$.

100 g Anilin (4 Mol.) wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben am Rückflusskühler auf dem Oelbade auf 130° vorgewärmt und dazu 54.5 g Propylenbromid (1 Mol.) zugesetzt; die Temperatur des Bades wurde dann auf 160° erhöht; nach Verlauf von einigen Minuten fand

[1]) Diese Berichte XXIII, 1977.

eine heftige Reaction statt. Der Kolben wurde aus dem Bade entfernt und stark geschüttelt. Nachdem die erste lebhafte Reaction vorbei war, wurde noch 1—1½ Stunden auf 150 — 160° erhitzt, worauf der Geruch des Propylenbromids verschwand und die Reactionsmasse, in Folge der Bildung einer reichlichen Menge des bromwasserstoffsauren Anilins zu einem halbfesten Krystallkuchen erstarrte. Die Schmelze wurde mit warmem Wasser wiederholt ausgezogen; es hinterblieb im Kolben ein braungefärbtes Oel. Um die letzten Antheile des Anilins, sowie des Propylenbromids zu entfernen, wurde es mit verdünnter Natronlauge versetzt und im Wasserdampfstrome so lange destillirt, bis das Destillat klar war; dann wurde das Oel von der Lauge getrennt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Bei 60 mm Druck geht fast alles bei 265° als farbloses, beim Erkalten sehr dickflüssiges Oel über. Die Ausbeute betrug ca. 80 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

	Ber. für $C_{15}H_{18}N_2$	Gefunden
C	79.7	79.8 pCt.
H	8.0	8.0 »
N	12.4	12.0 »

Das Propylendiphenyldiamin löst sich leicht in heisser Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz in Form von weissen sphärischen Aggregaten aus, die sich aber beim längeren Liegen an der Luft röthlich färben. Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich nicht beim Kochen. Das Salz schmilzt unter Gasabspaltung bei etwa 100°. Platinchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des Salzes einen gelben Niederschag; derselbe besteht aus dem Platindoppelsalz,

$$(C_6H_5NH.CH(CH_3).CH_2NHC_6H_5HCl)_2PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.5	22.8 pCt.

Propylendiacetyldiphenyldiamin.

Dasselbe entsteht beim Zusammenbringen von Benzollösungen der Base und des Acetylchlorids in der Kälte. Nachdem die erste heftige Reaction vorbei ist, wird noch kurze Zeit (etwa ½ Stunde) am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt; dann versetzt man die Masse mit Wasser, wobei sich das, bei der Reaction gebildete salzsaure Salz auflöst. Die Benzollösung wird abgehoben und nach dem Trocknen das Benzol abdestillirt; beim Abkühlen der concentrirten Lösung fallen weisse unregelmässig gebildete Krystalle nieder, die behufs Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 146—147°.

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$

C	73.6 pCt.
H	7.1 »
N	9.0 »

Der Körper ist löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol; schwerer löslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

Propylendibenzoyldiphenyldiamin.

Zur ätherischen Lösung der Base wurde Benzoylchlorid im Ueberschuss zugesetzt; schon in der Kälte ging die Einwirkung vor sich; es wurde noch auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt und dann der Aether vertrieben. Dabei blieb ein grünlich gefärbter Krystallbrei zurück, welcher mit heisser Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen in Benzol gelöst und mit Aether gefällt wurde. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden weisse flache, längliche Tafeln erhalten, die bei 136—137° schmolzen.

Berechnet für $C_{29}H_{26}N_2O_2$		Gefunden	
C	80.2	79.9 —	pCt.
H	6.0	6.3 —	»
N	6.5	— 6.6	»

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und sehr schwer in Petroleumäther; in Wasser ist derselbe unlöslich.

Propylendiphenylharnstoff.

$C_6H_5N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N\,C_6H_5$

CO

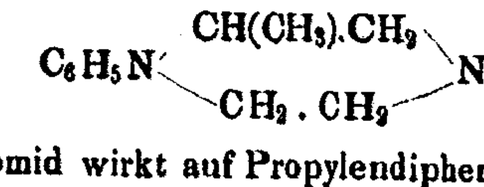
Das Propylendiphenyldiamin wurde in Benzol gelöst und in der Kälte langsam die berechnete Menge von in Benzol gelöstem Phosgen zugesetzt; dabei schied sich gleich das salzsaure Salz ab, welches durch Wasserzusatz von dem in Lösung gebliebenen Harnstoff getrennt wurde. Die Benzollösung wurde abgehoben, durch Chlorcalcium getrocknet und aus dem Wasserbade abdestillirt; durch Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol wurde der Harnstoff gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 121—122°.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O$		Gefunden	
C	76.2	75.9 —	pCt.
H	6.4	6.4 —	»
N	11.1	— 11.4	»

Der Körper ist leicht löslich in: heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; schwerer in Aether und Ligroïn, un-

löslich in Wasser. Durch concentrirte Schwefelsäure wird derselbe gelöst, und beim Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. Von wässriger Kalilauge wird derselbe auch beim Kochen nicht angegriffen.

Monomethyldiphenylpiperazin



Aethylenbromid wirkt auf Propylendiphenyldiamin bei Gegenwart von wasserfreier Soda unter Ringschliessung ein: 5 g des Diamins, 4.1 g Aethylenbromid und 2 g Soda wurden zusammengebracht und am Rückflusskühler erwärmt, bei 150° fing schon eine starke Kohlensäureentwicklung an. Nach anderthalbstündigem Erhitzen hörte das Schäumen auf, die erkaltete Schmelze wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis das Waschwasser keine merkliche Bromreaction mehr zeigte. Der Rückstand wurde in heissem Alkohol aufgelöst, beim Erkalten fielen dunkelroth gefärbte, mit Oel vermischte Krystalle aus. Durch Absaugen auf einer Thonplatte und wiederholtes Umkrystallisiren wurde der Körper gereinigt. Zuletzt aus absolutem Aether umkrystallisirt, stellte er schneeweise, kleine, unregelmässig gebildete Prismen vom Schmp. 100° dar.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2$		Gefunden		
C	80.9	80.7	—	pCt.
H	8.0	8.3	—	»
N	11.1	—	11.2	»

Das Piperazin ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Alkohol, Aether, schwerer in Petroleumäther. In kaltem sowie heissem Wasser ist es unlöslich, wird aber von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen gelöst. Bei einem Versuche, zu diesem Körper auf umgekehrtem Wege zu gelangen, nämlich durch Einwirkung von Propylenbromid auf Aethylendiphenyldiamin bei Gegenwart von Soda, zeigte es sich, dass beim Erhitzen auf 160° und höher keine merkliche Reaction stattfand. Beim Versetzen der Reactionsmasse mit Wasser konnten in der wässerigen Lösung nur Spuren von Brom und viel unzersetzte Soda nachgewiesen werden. Bekanntlich wirkt das Aethylenbromid leicht auf Aethylendiphenyldiamin unter Ringschliessung ein, sodass bei der Darstellung der secundären Base (Aethylendiphenyldiamins) immer grössere oder kleinere Mengen von tertiären Basen (Diphenylpiperazin) sich bilden. Bei der Darstellung der entsprechenden Propylenbasen aber entstehen nur die secundären Basen, da beim Destilliren fast alles bei dem Siedepunkte dieser Base übergeht.

Jedenfalls ändert schon der Eintritt einer Methylgruppe im Aethylenbromid wesentlich die Eigenschaften der Derivate, indem die mit Anilin, sowie mit den Toluidinen etc. entstehenden Basen immer ölige Flüssigkeiten darstellen, im Gegensatz zu den Aethylenbasen, die alle feste Körper sind.

Der oben erwähnte Versuch, sowie die nachfolgenden zeigen, wie schwer bei dem Propylenbromid die entsprechenden Ringschliessungen eintreten. Nach dem, was Hr. Prof. Dr. C. A. Bischoff bei seinen Studien in der Bernsteinsäurereihe gezeigt hat [1]), nämlich, dass bei Anhäufung von Methylgruppen in den Molekeln die Reactionen manchmal ganz abnorm vor sich gehen, ist es nicht unwahrscheinlich, dass hier auch dieselben Ursachen mitwirken können.

Diphenyldimethylpiperazin

$C_6H_5N<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}>NC_6H_4$ bezw. $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}>NC_6H_5$

Da Versuche im offenen Kolben zu einem negativen Resultate führten, wurde im geschlossenen Rohr gearbeitet: 22 g Propylendiphenyldiamin (1 Mol.) 22 g Propylenbromid (1 Mol.) wurden in einem zugeschmolzenen Rohr fünf Stunden lang auf 140—150° erwärmt; der Rohrinhalt war dunkelroth und schmierig; beim Oeffnen des Rohres war nur unbedeutender Druck wahrnehmbar. Die Reactionsmasse wurde mit heissem Wasser ausgelaugt; bis auf einen kleinen Rest ging alles in Lösung. Daraus war ersichtlich, dass hier jedenfalls die Reaction stattgefunden hatte, da die wässrige Lösung das bromwasserstoffsaure Salz enthielt. Sie wurde mit Natronlauge zersetzt und die ausgeschiedene, dunkelrothe, ölige Masse mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen wurde der Aether abgedunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt; unter einem Druck von 50 mm ging bei ca. 250—270° ein farbloses dickflüssiges Oel über. Die Analyse zeigte, dass hier ein Gemisch der beiden Basen vorlag.

Die Trennung beider Basen von einander mittels der Ueberführung der secundären in ihr Acetylderivat wollte vorläufig nicht gelingen, da sich dabei harzige Producte bildeten. Obwohl ich die tertiäre Base (Diphenyldimethylpiperazin) noch nicht rein erhalten konnte, so war aus alledem doch ersichtlich, dass sie auch, wie das Stroche'sche Dimethylpiperazin [2]) einen flüssigen Körper darstellt, dazu noch nur im Vacuum destillirbar. In Folge dieser Eigenschaften musste man davon absehen, hier die geometrisch-isomeren Formen zu isoliren.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1084.
[2]) Diese Berichte XXI, 2358.

Propylendi-*o*-tolyldiamin,

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4\overset{2}{N}H . CH(CH_3) . CH_2\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{2}{C}H_3$$

Die Darstellung erfolgte analog wie beim Anilin; 65 g *o*-Toluidin (4 Mol.) mit 30 g Propylenbromid (1 Mol.) wurden am Rückflusskühler erwärmt; bei 150—160° trat eine heftige Reaction ein; es wurde noch anderthalb Stunden erhitzt, worauf die Reaction fertig war. Beim Aufarbeiten wurde genau so verfahren wie beim Anilin. Die Base siedet bei einem Drucke von 70 mm hauptsächlich zwischen 250—265° und bei 120 mm Druck bei 280°.

Ber. für $C_{17}H_{22}N_2$		Gefunden
C	80.3	80.5 pCt.
N	8.7	8.6 »

Propylendiacetyldi-*o*-tolyldiamin.

Der Körper entstand beim Zusammengiessen der ätherischen Lösung der Base und die berechnete Menge von in Aether aufgelöstem Acetylchlorid. Aus der ätherischen Lösung schieden sich, beim längeren Stehen weisse Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Schmelzpunkt 101—102°.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen länglichen Tafeln.

Ber. für $C_{21}H_{26}N_2O_2$		Gefunden	
C	74.5	74.1	— pCt.
H	7.7	7.6	— »
N	8.3	—	8.5 »

Propylendi-*o*-tolylharnstoff,

$$CH_3 . C_6H_4N . CH(CH_3) . CH_2 . NC_6H_4 . CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die secundäre Base in Benzol aufgelöst und in der Kälte mit der berechneten Menge des in Benzol gelösten Phosgens versetzt. Es schied sich sogleich das salzsaure Salz aus. Der Harnstoff war in der Benzollösung geblieben, woraus er nach dem Verdunsten des Benzols als röthlich gefärbtes Oel niederfiel, welches nach längerer Zeit erstarrte. Die letzten Antheile des Oeles wurden durch Absaugen auf der Thonplatte entfernt und die Krystalle durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 93°.

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O$		Gefunden
C	77.1	76.9 pCt.
H	7.1	7.2 »

Der Körper ist ausser in Petroleumäther in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form von kleinen unregelmässig ausgebildeten Prismen.

Propylendi-*p*-tolyldiamin.

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4\overset{4}{N}H . CH(CH_3) . CH_2\overset{1}{N}HC_6H_4 . \overset{4}{C}H_3.$$

Dargestellt aus 4 Mol. *p*-Toluidin und 1 Mol. Propylenbromid; die Reaction fing bei 150° an und nach einstündigem Erhitzen erstarrte der Kolbeninhalt. Die Aufarbeitung fand genau so statt, wie bei den zuvor beschriebenen Basen. Die Substanz siedet unter einem Druck von 48 mm bei 276—278° und stellt ein schwach gelblich gefärbtes Oel dar.

Ber. für $C_{17}H_{22}N_2$		Gefunden		
C	80.3	80.2	—	pCt.
H	8.7	8.5	—	»
C	11.0	—	10.7	»

Propylendiacetyldi-*p*-tolyldiamin.

4.3 g Base wurden in Benzol gelöst und dazu 3 g Acetylchlorid, auch in Benzollösung tropfenweise zugesetzt. Nachdem die erste heftige Reaction vorbei war, wurde noch auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt; dann wurde mit Wasser versetzt, die abgehobene Benzollösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol abdestillirt. Dabei hinterblieb im Kölbchen ein röthlich gefärbtes Oel, welches sehr bald erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus Aether wurde es in schneeweissen kleinen Prismen erhalten, die bei 113.5—114° schmolzen. Der Körper ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroleumäther.

Ber. für $C_{21}H_{26}H_2O_2$		Gefunden			
C	74.5	74.5	75.0	—	pCt.
H	7.7	7.7	7.9	—	»
N	8.3	—	—	8.5	»

Propylendibenzoyldi-*p*-tolyldiamin.

5 g der secundären Base wurden in ätherischer Lösung in der Kälte mit 5 g Benzoylchlorid versetzt. Von dem ausgeschiedenen salzsauren Salz abfiltrirt, gab die ätherische Lösung nach dem Einengen eine weisse Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurde. Schmp. 151—152°.

Ber. für $C_{31}H_{30}N_2O_2$	Gefunden
N 6.1	6.1 pCt.

Der Körper ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser in Ligroïn und in Wasser löslich.

Propylendi-*p*-tolylharnstoff.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde genau so verfahren, wie es bei dem Phenylderivate angegeben ist. Die Base wurde in Benzol gelöst und die Lösung in der Kälte mit Phosgenlösung versetzt. Das dabei entstandene salzsaure Salz wurde durch Wasserzusatz getrennt und die Benzolschicht nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestillirt; es hinterblieben röthlich gefärbte Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose schmale Prismen vom Schmp. 129.9° darstellten. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und fast unlöslich in Petroleumäther.

Ber. für $C_{19}H_{20}N_2O$		Gefunden
C	77.1	77.2 pCt.
H	7.1	7.1 »

Di-*p*-tolylmonomethylpiperazin.

Dasselbe entstand bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Propylendi-*p*-tolyldiamin bei Gegenwart von entwässerter Soda. 5 g Base (1 Mol.), 4 g Aethylenbromid (1 Mol.) und 2.5 g wasserfreie Soda (1 Mol.) wurden auf 150° erhitzt; es trat bald eine Reaction ein, indem die Schmelze stark schäumte. Nach einer Stunde war die Reaction beendet; es resultirte eine röthliche harzige Masse, die durch Auswaschen mit heissem Wasser aschenfrei und durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Benutzung von Thierkohle in Form von schneeweissen kleinen Nadeln erhalten wurde. Der Körper ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Petroleumäther. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°.

Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$		Gefunden	
C	81.4	81.7 —	pCt.
H	8.6	8.7 —	»
N	10.0	— 10.2	»

Propylen-di-α-naphtyldiamin, $\alpha C_{10}H_7NH.CH(CH_3).CH_2.NHC_{10}H_7(\alpha)$.

14.3 g α-Naphtylamin (2 Mol.), 10.1 g Propylenbromid (1 Mol.) und 5.3 g entwässertes Natriumcarbonat (1 Mol.) wurden in einem Kölbchen am Rückflusskühler erwärmt. Sobald die Temperatur des Bades auf 165° gestiegen war, trat eine heftige Reaction ein und nach 1—1½stündigem Erhitzen war die Einwirkung beendet, wobei die

Masse halbfest wurde. Nach der zuvor angegebenen Weise aufgearbeitet, stellte die neue Base eine sehr dickflüssige, braune, in der Kälte kolophoniumartige Masse dar. Sie wurde durch Auflösen in Alkohol und Versetzen mit concentrirter Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt, welches beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser als flockiger, weisser Niederschlag ausfiel. Das abfiltrirte Salz wurde durch Auskochen mit kleinen Mengen Alkohol, worin die mitgefällten Schmieren sich leicht lösten, in weissen kleinen körnigen Krystallen erhalten, die bei 218—220° schmolzen. Die Elementaranalyse, sowie eine Chlorbestimmung zeigten, dass die Base sich mit nur einer Molekel Salzsäure vereinigt hatte.

Ber. für $C_{23}H_{23}N_2Cl$		Gefunden	
C	76.1	76.1 —	pCt.
H	6.3	6.4 —	»
Cl	9.8	— 9.4	»

Propylendi-β-Naphtyldiamin.

$(\beta)C_{10}H_2NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2NHC_{10}H_7(\beta)$.

Bei der Darstellung dieser Masse aus Propylenbromid und β-Naphtylamin wurde die Erfahrung gemacht, dass bei diesem die Anwendung eines Ueberschusses der primären Base zur Bindung des Bromwasserstoffes eine Nebenreaction verursachte, indem das zuerst gebildete bromwasserstoffsaure Salz des Naphtylamins auf den zweiten Theil des freien Naphtylamins unter Bildung von Dinaphtylamin einwirkt. 10 g β-Naphtylamin (4 Mol.) wurden mit 3.5 g Propylenbromid (1 Mol.) auf 170—180° erwärmt; die Reaction trat heftig ein. Durch zweistündiges Erhitzen wurde sie beendet. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser hinterblieb ein gelbliches Pulver, welches aus Benzol umkrystallisirt schöne weisse Blättchen darstellte, die bei 170° schmolzen. Nach der Analyse, sowie den sonstigen Eigenschaften lag das β-Dinaphtylamin vor.

Ber. für $C_{20}H_{15}N$	Gefunden
N 5.2	5.8 pCt.

Es wurde daher zur Bindung des Bromwasserstoffes entwässerte Soda angewendet.

57 g β-Naphtylamin (2 Mol.), 40.5 g Propylenbromid (1 Mol.) und 21.5 g wasserfreie Soda (1 Mol.) reagirten beim Erwärmen auf 155—160° unter starker Kohlensäureentwicklung, dabei war auch eine deutliche Ammoniakabspaltung wahrnehmbar. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser blieb eine knetbare, braun gefärbte Masse zurück. Es wurde versucht, dieselbe im Vacuum zu destilliren, aber sie zersetzte sich dabei unter starkem Schäumen. Unter einem Drucke von 50 mm ging zwischen 235—360° nur ein kleiner Theil

über. Es wurde daher davon abgesehen, die Base auf diese Weise zu reinigen. Sie wurde in heissem Alkohol aufgelöst und durch concentrirte Salzsäure das Monochlorhydrat in kleinen körnigen Krystallen gefällt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Das Salz schmolz unter Zersetzung bei 190—191°.

Ber. für $C_{23}H_{23}N_2Cl$		Gefunden	
Cl	9.8	9.7	— pCt.
N	7.7	—	7.7 »

Von den Derivaten des Propylendi-β-naphtyldiamins wurde ferner der

Propylendi-β-naphtylharnstoff,

$$(\beta)C_{10}H_7N.CH(CH_3).CH_2.N.C_{10}H_7(\beta)$$
$$\diagdown\!\!\diagup CO$$

dargestellt, indem entweder die freie Base in Benzollösung, oder das salzsaure Salz derselben (in Benzol suspendirt) mit in Benzol gelöstem Phosgen versetzt wurde. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade fielen aus dem Filtrate weisse Krystalle nieder, die durch Umkrystallisiren aus Benzol und später aus absolutem Alkohol in Form feiner Nadeln erhalten wurden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 157°.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O$		Gefunden	
C	81.8	82.0	— pCt.
H	5.7	5.8	— »
N	8.0	8.1	8.1 »

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, heissem Aceton, Eisessig, schwer in Alkohol und unlöslich in Ligroïn und Wasser.

CXXII. Einwirkung des Pseudobutylenbromids auf Anilin.

s-Dimethyläthylendiphenyldiamin,

$$C_6H_5NH.CH(CH_3).CH(CH_3).NHC_6H_5.$$

Die Vorversuche zur Darstellung dieses Körpers zeigten, dass auch hier, wie beim Propylenbromid, die Reaction am besten geht, wenn man auf je 1 Mol. Bromid 4 Mol. der primären Base anwendet. 100 g Anilin und 60 g Pseudobutylenbromid reagirten beim Erwärmen auf 160° heftig auf einander unter theilweisem Erstarren; es wurde auf derselben Temperatur noch vier Stunden erhalten. Die weitere Aufarbeitung geschah genau wie bei der Propylenbase: zuerst wurde mit warmem Wasser ausgewaschen, dann im Wasserdampfstrome destillirt und der Rückstand nach dem Trocknen im Vacuum destillirt.

Bei 41 mm Druck ging die Hauptmasse bei 225—228° als schwach gelblich gefärbtes Oel über.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base wurde eine weisse flockige Krystallmasse erhalten, die zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei das Salz in kurzen Nadeln niederfiel; dieselben schmolzen bei 205° und zersetzten sich bei 230° unter Gasentwicklung. Eine Chlorbestimmung zeigte, dass hier, wie bei den entsprechenden Aethylenbasen, ein neutrales salzsaures Salz entstanden war.

Ber. für $C_{16}H_{22}N_2Cl_2$	Gefunden
C 22.7	22.1 pCt.

s-Dimethyläthylendiacetyldiphenyldiamin.

5 g der Base wurden in Benzol gelöst und mit 5 g Acetylchlorid, auch in Benzollösung, versetzt. Sogleich trat eine heftige Reaction ein und das Benzol gerieth ins Sieden; es wurde daher anfangs mit Wasser gekühlt und, nachdem die ganze Menge des Acetylchlorids zugesetzt war, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entwich reichlich Chlorwasserstoff. Die abfiltrirte Benzollösung gab nach dem Verjagen des Benzols weisse Krystalle, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, kleine prismatische Tafeln vom Schmp. 195—196° darstellten. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, sehr schwer in Petroleumäther und in Aether.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C 74.1	73.7 pCt.
H 7.4	7.3 »

s-Dimethyläthylendibenzoyldiphenyldiamin.

Dasselbe wurde dargestellt durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit Benzoylchlorid (auf 1 Mol. Base 2 Mol. Benzoylchlorid), indem die Masse kurze Zeit sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Abdunsten der abfiltrirten ätherischen Lösung blieb eine mit Oel durchgetränkte Krystallmasse zurück, die durch Auflösen in Chloroform und Fällen der Chloroformlösung mit absolutem Aether in kleinen undeutlich krystallisirten Körnern erhalten wurde.

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 243—244°.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, Alkohol, und sehr schwer in Aether und Petroleumäther

Ber. für $C_{30}H_{28}N_2O_2$	Gefunden
N 6.3	6.4 pCt.

ε-Dimethyläthylendiphenylharnstoff,
$C_6H_5N.CH(CH_3).CH(CH_3).NC_6H_5$
CO

Beim Hinzufügen der Benzollösung des Phosgens zur Benzollösung der Base (gleiche Molekeln) trat sogleich eine energische Reaction ein, indem weisse flockige Krystalle des salzsauren Salzes ausgeschieden wurden. Nachdem das Ganze einige Stunden sich selbst überlassen worden war, wurde abfiltrirt, der Rückstand mit Benzol ausgekocht und beide Filtrate vereinigt. Beim Abdestilliren des Benzols blieben weisse Prismen zurück, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt wurden; der Schmelzpunkt derselben lag bei 139—141°. Der in Benzol unlösliche Theil erwies sich als das salzsaure Salz der Base.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O$		Gefunden	
C	76.7	76.1	76.4 pCt.
H	6.8	6.7	6.7 »

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

---

484. A. Hantzsch: Zur Geschichte des Rhodanacetons.

(Eingeg. am 31. October; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. S. Gabriel.)

In einem kürzlich erschienenen Artikel gleichen Titels [1]) hat Hr. Tscherniac einige Arbeiten von mir und meinen ehemaligen Schülern J. H. Weber und L. Arapides derart abfällig kritisirt, dass ich mich dagegen, wenn auch in möglichster Kürze, verwahren muss. Hr. Tscherniac behauptet, dass er zuerst das reine Rhodanaceton erhalten habe, dass wir dessen Existenz anfangs überhaupt geläugnet hätten, sie aber später hätten anerkennen müssen, und dass unsere Angaben und Versuche über Rhodanaceton und namentlich über seine Umwandlung zu dem von uns entdeckten isomeren Oxythiazol sämmtlich unrichtig seien. In wie weit diese Anschuldigungen auf Wahrheit beruhen, wird der Unbetheiligte aus folgendem entnehmen können:

In zwei sehr kurzen Mittheilungen [2]) hatten Tscherniac und Norton das von ihnen aus Chloraceton und Rhodanammonium

[1]) Diese Berichte XXV, 2607.
[2]) Diese Berichte XVI, 345, 348.

erhaltene Product als »Rhodanpropimin«-Imidorhodanaceton, $CH_3 . CNH . CH_2 . SCN$, dasjenige aus Chloraceton und Rhodanbaryum als Rhodanaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . SCN$, beschrieben.

J. H. Weber und ich [1]) erkannten das sogen. Rhodanpropimin Tscherniac's mit Sicherheit als methylirtes Amidothiazol (Imidothiazolin). Bei wiederholter Darstellung des als ein langsam roth werdendes Oel beschriebenen Rhodanacetons und bei Versuchen, dieses Product zu reinigen, erhielten wir eine von Hrn. Tscherniac unbegreiflicher Weise übersehene, gut krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung des Rhodanacetons, die wir ebenfalls mit Sicherheit als das demselben isomere methylirte Oxythiazol erwiesen. Nur auf diesen festen Körper beziehen sich, wie wir ausdrücklich hervorgehoben haben, unsere ersten Angaben. Es ist daher zunächst incorrect, wenn Hr. Tscherniac in seiner neuesten Auslassung durch unvollständige Citation unserer Abhandlung den Eindruck hervorbringt, als ob sie auch dem von ihm beschriebenen Oel gelten. Die dürftigen ersten Angaben Tscherniac's über Rhodanaceton, in denen vor allem das Kriterium seiner Reinheit und der sichere Beweis seiner Ketonnatur vermisst wird, sowie der von uns berichtigte Irrthum Tscherniac's über die Natur des »Rhodanpropimins« verleiteten uns allerdings anfänglich zu der Meinung, dass das primäre ölige Product vielleicht nur unreines Oxythiazol sein könnte. Allein unmittelbar darauf [2]) habe ich selbst die Ketonnatur des ursprünglich gebildeten Oeles nicht nur ausdrücklich bestätigt, sondern auch die von Tscherniac nur wahrscheinlich gemachte Existenz von α-Rhodanketonen gemeinsam mit Arapides [3]) beim Rhodanacetophenon direct und beim Rhodanaceton indirect bewiesen; und zwar im letzteren Falle durch Isolirung eines krystallisirten Oxims, vor allem aber, worauf nach Erkenntniss des Bildungsprocesses der Thiazolderivate der Hauptnachdruck zu legen ist, dadurch, dass nur das primäre Oel als offenes Keton sich mit Ammoniak oder Aminen zum ringförmigen Amidothiazol condensirt, während das krystallisirte isomere Oxythiazol sich nicht unter denselben Bedingungen in die Amidobase überführen lässt [4]). Es sind das beiläufig die nämlichen Reactionen, die Hr. Tscherniac wiederum in falschem Lichte darstellt, indem er in seiner jüngsten Notiz sagt, »dass sie, wie die Verfasser jetzt wohl wissen werden, nur mit Hülfe des echten Rhodanacetons möglich sind«. Die neueren, mit ihrer Spitze gegen uns gerichteten

[1]) Diese Berichte XX, 3127.
[2]) Diese Berichte XX, 3337.
[3]) Ann. d. Chem. 249, 1.
[4]) Ann. d. Chem. 249, 21.

qualitativen Nachweise Tscherniac's, dass das nach seinen ursprünglichen Angaben hergestellte Product im Wesentlichen Rhodanaceton sei, sind also bereits durch unsere eigenen Versuche überflüssig gemacht. Denn es ist eine directe Entstellung des Sachverhaltes, wenn Hr. Tscherniac des weiteren behauptet »dass nach der Auffassung von Hantzsch und Weber die Substanz, welche Hellon und ich als reines Rhodanaceton beschrieben haben, weder Rhodanaceton noch rein gewesen sei, sondern ein unreines Präparat des krystallinischen Körpers, dem sie den Namen Methyloxythiazol gegeben haben«.

Wir haben auf Grund wiederholter Versuche nur behauptet und halten dies völlig aufrecht, dass in den ersten vagen Angaben Tscherniac's über Rhodanaceton trotz der angeführten Analyse keine Garantie für die Reinheit desselben gegeben ist, sondern dass hierbei, allerdings unter gewissen, damals noch unbekannten Umständen, häufig auch das isomere Methyloxythiazol entsteht. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Beobachtungen ist geradezu in Tscherniac's zweiter, nach neun Jahren erschienener Mittheilung zu finden, in der nunmehr die Bedingungen zur Bildung reinen Rhodanacetons genau präcisirt sind.

Tscherniac will dabei z. B. selbst auf einen Umstand aufmerksam machen, den er »früher vielleicht nicht genügend betont habe, der aber für das gute Gelingen der Operation nicht unwichtig ist«; bei der Gewinnung von Rhodanaceton aus Chloraceton und Rhodanbaryum hatte er, aber ohne dies damals anzugeben, ein »minderwerthiges technisches Product« angewandt, was, wie sich jetzt herausstellte, gerade wegen seines Mindergehaltes an Rhodanbaryum in diesem Falle günstig wirkte; er weist erst jetzt nach, dass Rhodanaceton durch überschüssiges Rhodanbaryum verharzt, und dass es durch geringe Mengen schwacher Alkalien (Soda, Kalk, selbst Magnesia u. s. w.), partiell in Methyloxythiazol umgelagert wird; er kann sich deshalb erst jetzt erklären, warum er früher selbst das Trocknen mit Chlorcalcium als unzweckmässig vermieden hat; kurz, er hat durch eine recht zeitraubende Arbeit und eine besondere »thermoanalytische« Methode nunmehr die Bedingungen festgestellt, wann das primäre Oel reines Rhodanaceton ist — wobei man sich freilich fragen darf, ob die Wichtigkeit dieses Resultates zu der darauf verwandten Zeit in Verhältniss steht.

Dass nach Kenntniss aller Cautelen ein reines Rhodanaceton erhalten werden könnte, würde ich ebenso wenig bestritten haben, als ich umgekehrt auf Grund eigener Erfahrung behaupte, dass man ohne Kenntniss dieser Vorsichtsmaassregeln kein reines Product erhalten kann. Auf jeden Fall aber muss ich mich nachdrücklich gegen die Art und Weise verwahren, wie Hr. Tscherniac auf der Basis dieser späteren Versuche von einem unberechtigten und verschobenen Stand-

punkte aus die Arbeit von Arapides zu entstellen versucht. Nur zur Rechtfertigung meines ehemaligen Schülers sei es hervorgehoben, dass derselbe in seiner von Tscherniac verunglimpften Untersuchung die wichtigsten Entdeckungen innerhalb der Thiazolgruppe gemacht hat. Er hat die ihm gestellte, damals in erster Linie wichtige Aufgabe gelöst, die Umwandlungs-bedingungen von α-Rhodanketonen in Oxythiazole im Allgemeinen zu ermitteln: er hat in der Phenylreihe nachgewiesen, dass das Rhodanacetophenon, $C_6H_5 . CO . CH_2 . SCN$, in reinem Zustande existirt, dass es sich unter Aufnahme von Wasser in »Carbaminthioacetophenon«, $C_6H_5 . CO . CH_2 . SCO . NH_2$, verwandelt, und dass dieses Zwischenproduct endlich unter Wiederabspaltung von Wasser, durch Vermittelung von Salzsäure, das dem Rhodanacetophenon isomere Phenyloxythiazol liefert; er hat die Constitution dieses letzteren Productes durch seine Reduction zu Phenylthiazol bestimmt und zugleich aus dem Isomeren des Rhodanacetons, dem Methyloxythiazol, das erste Pyridin der Thiophenreihe gewonnen. Gegenüber diesen nicht unwichtigen Resultaten hatte die genaue Kenntniss des analogen, schwer in reinem Zustande zu isolirenden Methylkörpers, des öligen Rhodanacetons, für ihn — wie überhaupt für die allgemeine Kenntniss der ganzen Thiazolgruppe — nur eine sehr untergeordnete Bedeutung. Arapides hat sich also überhaupt nicht die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen das ölige Product aus Chloraceton und Rhodanbaryum reines Rhodanaceton sei; er hat sich damit begnügt, ein vom isomeren Methyloxythiazol freies Rhodanaceton darzustellen, indem er das nach seinen Untersuchungen für die Thiazolbildung unbedingt nöthige Wasser ausschloss. Es bedeutet also wiederum eine Verdrehung des Sachverhaltes, wenn Tscherniac diese Versuche als Darstellungsmethode des Rhodanacetons gegenüber seiner ursprünglichen Methode abfällig kritisirt. Er thut dies aber nicht einmal mit Glück, denn nach Arapides Vorschrift hat er zufolge seiner inzwischen ausgebildeten quantitativen Bestimmungsmethode immerhin ein Product von 92 pCt. Rhodanaceton erhalten; er bemängelt die Qualität dieses Productes deshalb, weil ihm dessen directe Schwefelbestimmung statt 27.85 pCt. nur 27.12 pCt. ergab, verlangt aber, dass man seine früheren Analysen, die z. B. statt 12.2 pCt. Stickstoff 12.9 pCt. ergaben, als Beweis für die Anwesenheit »völlig reinen Sulfocyanacetons« ansehe. Welches der beiden Producte das reinere gewesen sein mag, ist also mindestens zweifelhaft. Jedenfalls enthielt nur dasjenige von Arapides sicher kein Oxythiazol, und hierauf kam es uns allein an. Damit fällt also die Kritik Tscherniac's über das Verfahren von Arapides dahin.

Ein wenig anders steht es allerdings mit den detaillirten Bedingungen der Umlagerung des Rhodanacetons in Methyloxythiazol.

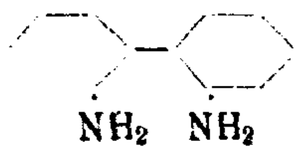
Nachdem Tscherniac neuerdings unzweifelhaft reines Rhodanaceton erhalten hat, ist dessen Beständigkeit gegenüber reinem Wasser nicht zu bezweifeln. Die gegentheiligen Angaben von Arapides über seine durch Wasser allein allmählich erfolgende spontane Umlagerung und vielleicht auch die beobachtete beschleunigende Wirkung der Salzsäure, sind also jedenfalls dadurch veranlasst worden, dass sein ausdrücklich als »annähernd reines Rhodanaceton« bezeichnetes Product kleine Mengen solcher Verunreinigungen enthielt, welche die Umlagerung selbst sowie deren Bedingungen begünstigen und beeinflussen. Wie leicht dieser Fall eintreten kann, wird gerade durch die bereits oben angeführte, von Tscherniac näher verfolgte Empfindlichkeit des Rhodanketons illustrirt; dass der Process der Umwandlung selbst lange nicht so glatt verläuft, als der von Arapides in der Phenylreihe als typisch studirte, nur durch starke Salzsäure erfolgende, zeigt sich daraus, dass auch Tscherniac diese Aufgabe trotz ihrer speciellen Bearbeitung bisher noch nicht gelöst hat. Das Zusammentreffen dieser beiden Umstände hat die bereitwilligst eingestandenen irrigen Detailangaben von Arapides über die speciellen Umwandlungsbedingungen des Rhodanacetons in Methyloxythiazol veranlasst. Trotz ihrer Unerheblichkeit hätten wir gewiss eine tadelnde Berichtigung ohne weiteres über uns ergehen lassen. Allein ich muss dagegen protestiren, dass derselbe Chemiker, welcher den offenbaren Widerspruch zwischen dem Verhalten des »Rhodanpropimins« und der ihm fälschlich beigelegten Constitutionsformel, sowie die Existenz des gut charakterisirten Methyloxythiazols nicht bemerkt hat, denjenigen »Haltlosigkeit der Auffassung« und »groben Irrthum« vorwirft, welche seine eigene Auffassung in wesentlichen Punkten corrigirt und hierdurch das damals neue Gebiet der Thiazole erschlossen haben. Denn im directen Gegensatz zu diesen Fehlern Tscherniac's, welche durch die obigen, von ihm herrührenden Ausdrücke treffend charakterisirt werden könnten, handelte es sich hier um die Berichtigung eines für das Gesammtgebiet unwesentlichen und deshalb von uns überhaupt nicht eingehend untersuchten Punktes, und zwar ebenfalls nur auf Grund einer von uns entdeckten, von Tscherniac übersehenen Reaction. Damit ist das eine der drei »bedeutendsten Ergebnisse dieser langwierigen Auseinandersetzung« Tscherniac's auf eine künstliche und unberechtigte Uebertreibung zurückgeführt. Dass die beiden ersten uns zur Last gelegten Punkte, welche die Reindarstellung des Rhodanacetons betreffen, auf Entstellung des Sachverhaltes beruhen und deshalb gegenstandslos sind, ist bereits oben dargethan worden.

Zürich, im October 1892.

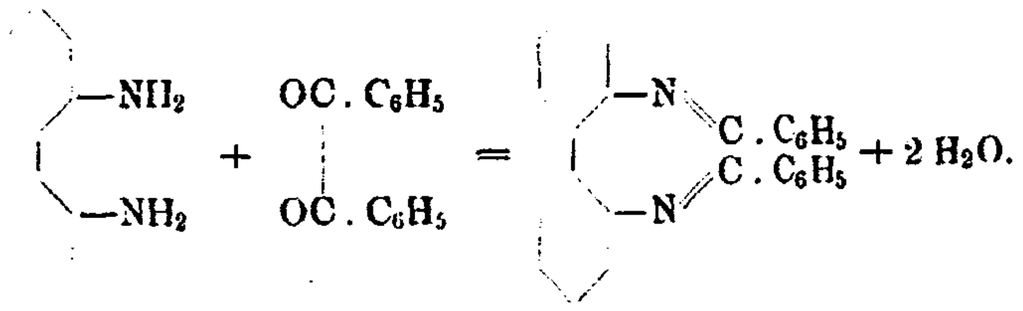
485. Ernst Täuber: Zur Kenntniss des Di-*o*-Diamido-diphenyls.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

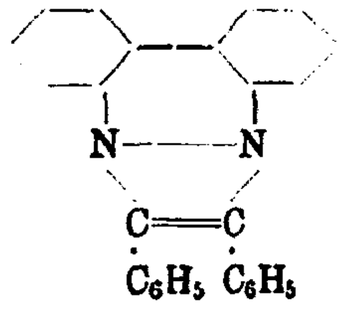
Das von mir vor einiger Zeit[1]) dargestellte Di-*o*-Diamidodiphenyl



nimmt in Beziehung auf die Lage der Amidogruppen zu einander eine Sonderstellung unter den Diaminen ein. Nachdem sein Verhalten beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck (Ueberführung in Carbazol), sowie die Einwirkung von salpetriger Säure[2]) (Bildung einer normalen Tetrazoverbindung, und Uebergang derselben beim Erwärmen in Diphenylenoxyd) studirt worden war, schien es nicht uninteressant auch das Verhalten der Base gegen *o*-Diketone kennen zu lernen. Ein positiver Erfolg wurde hier bisher nur mit Benzil erreicht. Dieses *o*-Diketon reagirt mit dem Diamin ganz ähnlich wie mit einem wahren *o*-Diamin unter Bildung einer sauerstofffreien, schön krystallisirenden Verbindung, die nach folgender Formelgleichung entsteht:

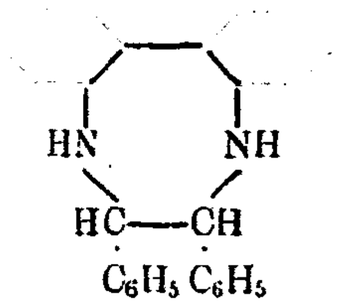


Es ist hier ein achtgliedriger neuer Ring gebildet worden, wofür auch die Eigenschaft der neuen Verbindung, unzersetzt zu destilliren, spricht. Nicht ausgeschlossen ist es, dass bei der Synthese eine Verschiebung der doppelten Bindungen stattgefunden hat, derart, dass, wie im Phenazin, die beiden Stickstoffatome unter einander gebunden sind, und zwischen den beiden vom Benzil herrührenden Kohlenstoffatomen doppelte Bindung eingetreten ist, wie es die folgende Formel andeutet:



[1]) Diese Berichte XXIV, 198.
[2]) Diese Berichte XXV, 2745 f.

Welche Formel zutreffend ist, dürfte vorläufig schwer zu entscheiden sein; dagegen lässt sich durch Reduction des Condensationsproductes mit Natriumamalgam unter Anlagerung von vier Wasserstoffatomen eine Verbindung erhalten, deren Constitution zweifellos diese ist:



Die Verbindung besitzt deutlich basische Eigenschaften, enthält aber keine Amidogruppe, sondern secundär gebundenen Stickstoff; die Entstehungsweise, die Analyse und das Vorhandensein von Imidgruppen lassen für ihre Constitution nur die durch obige Formel gegebene Deutung zu.

Experimentelles.

Erwärmt man ein Gemisch der für gleiche Moleküle berechneten Mengen *o-o*-Diamidodiphenyl und Benzil mit einander, so schmelzen die beiden Substanzen unterhalb 100° zu einer öligen Flüssigkeit zusammen. Bei Steigerung der Temperatur auf 160 — 70° entweichen reichliche Quantitäten Wasser, und schon nach einigen Minuten beginnen Krystalle sich auszuscheiden. Nach 10 — 15 Minuten ist die ganze Masse zu einem Aggregat schwefelgelber prismatischer Krystalle erstarrt.

Für die Analyse wurden dieselben aus Alkohol umkrystallisirt.
Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{26}H_{18}N_2$
H	5.40	—	5.03 pCt.
C	86.87	—	87.15 »
N	—	7.84	7.82 »

Das Ergebniss der Analyse lässt für die Constitution der Verbindung eine andere Deutung als die in der Einleitung gegebene nicht zu, indessen wurde zur Bestätigung der Analyse auch noch eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ausgeführt.

	Gefunden (in Benzol)	Ber. für $C_{26}H_{18}N_2$
M. G.	354	358

Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig und aus Alkohol in schwefelgelben Prismen vom Schmp. 238°. In kleinen Mengen destillirt sie selbst bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt. Gegen Säuren

ist sie gänzlich indifferent. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Petroläther und Eisessig schwer, in Aether, Benzol und Phenol leichter löslich.

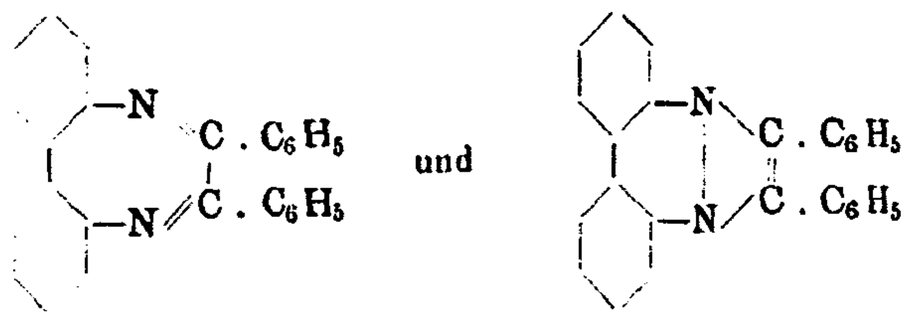
Wird die fein zerriebene Substanz mit einer zur Lösung nicht zureichenden Menge Alkohol und überschüssigem 3 procentigem Natriumamalgam gekocht, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher auf Zusatz von Wasser rein weisse Flocken vom Aussehen des frisch gefällten Chlorsilbers niedergeschlagen werden. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}N_2$, sie ist also durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen aus dem gelben Körper entstanden.

Analyse:

	Gefunden			Ber. für $C_{26}H_{22}N_2$
H	6.20	6.11	6.37	6.07 pCt.
C	85.94	86.07	86.20	86.18 »

Dieses Reductionsproduct besitzt basische Eigenschaften; in amorphem Zustande löst es sich in verdünnter Salzsäure. Concentrirte Salzsäure löst nicht, sondern bildet das schwer lösliche salzsaure Salz, das beim Auswaschen mit Wasser seine Säure verliert. In verdünnter Schwefelsäure ist die Base gleichfalls löslich, in krystallisirtem Zustande aber nur bei längerem Kochen. Durch essigsaures Natrium wird sie aus ihrer Lösung in Mineralsäuren gefällt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, körnigen Krystallen, die viel Aehnlichkeit mit Kalkspathrhomboëdern besitzen, bei starker Vergrösserung aber, oder besser ausgebildet mehr den Eindruck klinorhombischer Prismen mit stark ausgebildeten Domenflächen machen; sie ist in Wasser unlöslich, sonst leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 154°.

Für die Constitution der Verbindung, aus welcher die vorliegende Base entstanden ist, sind, wie einleitend bereits bemerkt wurde, folgende zwei Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen.



Die Aufnahme von Wasserstoff bei der Behandlung mit Natriumamalgam kann nur in dem stickstoffhaltigen Complex, nicht in den vorhandenen Phenylresten stattfinden. Da 4 Wasserstoffatome aufgenommen werden, so ist die einfachste und natürlichste Annahme die, dass in dem stickstoffhaltigen Complex die doppelten Bindungen

resp. auch die Bindung der beiden Stickstoffatome unter einander gelöst werden, dass also eine Base mit achtgliedrigem, stickstoffhaltigem Ring gebildet wird. Das ganze Verhalten des Reductionsproductes steht mit dieser Annahme, und nur mit dieser in vollkommenstem Einklang. Dass die Basicität der Verbindung durch vorhandene Imidgruppen hervorgerufen ist, beweist das Verhalten gegen salpetrige Säure. Diese erzeugt eine krystallinische Nitrosoverbindung, die in Alkohol fast unlöslich ist, bei 208° unter Gasentwicklung schmilzt, und die in deutlichster Weise mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosaminreaction zeigt. Die Abwesenheit von Amidogruppen wurde ausserdem noch durch Phenylsulfochlorid nach Hinsberg constatirt.

Hiernach erachte ich die für die Verbindung angenommene Constitution als bewiesen.

Eine Rückverwandlung der Base in die gelbe indifferente Verbindung durch gelinde Oxydation ist mir nicht gelungen. Kräftige Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure zerstören die Substanz vollkommen, wobei deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

486. H. G. Söderbaum und O. Widman: Ueber die Darstellung des *o*-Nitrobenzylalkohols.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel).

In dem uns eben zugegangenen Heft dieser Berichte (S. 2961) haben C. Paal und A. Bodewig eine von ihnen ausgearbeitete Methode für die Darstellung des *o*-Nitrobenzylalkohols aus *o*-Nitrobenzylchlorid ziemlich eingehend beschrieben. Die genannten Forscher stellen zunächst das *o*-Nitrobenzylacetat oder *o*-Nitrobenzylbenzoat durch 8 bis 10stündiges Kochen des Chlorids mit essigsaurem oder benzoësaurem Natron in wässriger Lösung[1]) dar und verseifen dann die Ester mit siedender Schwefelsäure oder alkoholischer Kalilauge. Die Ausbeute soll bei der Darstellung von *o*-Nitrobenzylbenzoat quantitativ sein, bei dem Verseifen des Benzoats 60—70 pCt. der theoretischen Menge betragen und dürfte somit im Ganzen, da bei der Umkrystallisation des Benzoats doch kaum ein Verlust zu vermeiden ist, auf 60 pCt. der theoretischen Menge, d. h. etwa 53 pCt. des an-

[1]) Eugen Fischer hatte vorher dieselbe Reaction in alkoholischer Lösung ausgeführt.

gewendeten *o*-Nitrobenzylchlorids geschätzt werden können. Die Ausbeute bei dem Acetate ist schlechter.

Beim Bereiten des Materials für unsere Untersuchungen über die Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols [1]) haben wir auch *o*-Nitrobenzylalkohol aus *o*-Nitrobenzylchlorid dargestellt und dabei eine Methode benutzt, die viel einfacher, leichter und schneller zum Ziele führt, ohne eine nennenswerth schlechtere Ausbeute zu liefern. Da wir ausserdem von Fachgenossen Anfragen erhalten haben, wie sich der *o*-Nitrobenzylalkohol am besten darstellen lasse, dürfte es vielleicht nicht ganz überflüssig sein, diese Methode mit einigen Worten zu erwähnen.

Ein Gemisch von 10 g *o*-Nitrobenzylchlorid, 8 g entwässertem Kaliumcarbonat und 150 ccm Wasser wird 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit von nadelförmig auskrystallisirtem *o*-Nitrobenzylalkohol, der abfiltrirt und aus kochendem Benzol krystallisirt wird.

Die Ausbeute entspricht etwa 50 pCt. vom angewendeten *o*-Nitrobenzylchlorid.

Die angegebenen Mengenverhältnisse sind ziemlich genau einzuhalten, sonst bekommt man schlechtere Ausbeuten. Ein Versuch, die Wassermenge von 150 bis 100 ccm zu vermindern, ergab z. B. ein stark braungefärbtes Product, welches sich als sehr schwer zu reinigen erwies.

Upsala, Universitätslaboratorium. October 1892.

487. W. R. Cathcart jun. und Victor Meyer: Ueber die Indoxazengruppe.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor zwei Jahren machten fast gleichzeitig V. Meyer, Auwers und Schäfer einerseits, Hantzsch andererseits die Beobachtung, dass asymmetrisch substituirte Benzophenone bei der Behandlung mit Hydroxylamin je zwei raumisomere Oxime liefern. [2])

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1665, 2939 und XXIII, 2183.

[2]) Bemerkenswerther Weise scheinen die in Orthostellung substituirten Benzophenone hiervon eine Ausnahme zu machen, insofern sie nicht — oder weit weniger leicht raumisomere Oxime liefern (Hantzsch, Goldschmidt, Auwers u. v. Meyenburg, A. W. Smith). Während *m*- und *p*-Chlor-, Brom- und Jodbenzophenon zwei Oxime liefern, erhält man, soweit die bis-

Um zu prüfen, ob, wie zu erwarten, diese Erscheinung auf dem unsymmetrischen Bau des Moleküles beruht, liess der Eine von uns durch mehrere seiner Schüler eine Anzahl symmetrisch substituirter Benzophenone darstellen und auf ihre Fähigkeit, isomere Oxime zu liefern, prüfen. Durch Dittrich [1]) und Ed. Hoffmann [2]) wurden die Oxime des symmetrischen *p*-Bichlor-, *m*-Bibrom-, *p*-Bijodbenzophenons untersucht und es wurde gezeigt, dass sie je nur ein Oxim geben, während die entsprechenden monosubstituirten Ketone deren je zwei liefern. Bei der Wichtigkeit der hieraus zu ziehenden Schlussfolgerung schien es geboten, die Erscheinung an einer grösseren Anzahl von Beispielen zu prüfen und der eine von uns (Cathcart) hat daher einige weitere symmetrisch bisubstituirte Benzophenone in der angegebenen Richtung untersucht. Ueber das Ergebniss dieser Versuche, welche sich auf das symmetrische Dibrom-, Dimethyl- und Dimethoxylbenzophenon erstrecken, ist in einer nachfolgenden Abhandlung berichtet. — Bei diesem Anlass waren wir genöthigt, öfter grössere Mengen des symmetrischen *p*-Dibrombenzophenons darzustellen und diese Arbeiten gaben unserer Untersuchung dann eine Richtung, welche anfangs nicht vorausgesehen werden konnte.

Bei der Darstellung des symmetrischen *p*-Dibrombenzophenons aus *p*-Brombenzoylchlorid und Brombenzol ist uns nämlich einmal eine seltsame Anomalie begegnet. Während wir sonst stets glatt das gewünschte Keton erhielten, wurde in einem Versuche statt seiner ein neuer Körper gebildet, welcher Blättchen vom Schmp. 142° bildet und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Ber. für $C_6H_4Br.CO.C_6H_4Br$		Gefunden		
Br	47.05	29.37	29.26	28.92 pCt.

Mit Hydroxylamin gab der Körper ein Oxim, dessen Analyse folgende Werthe lieferte:

Berechnet für $C_{13}H_9Br_2NO$		Gefunden
N	3.94	4.65 pCt.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Oxim farblose Säulchen, die bei 156—159° C schmelzen.

her vorliegenden Beobachtungen reichen, aus *o*-Chlor- und *o*-Brombenzophenon nur ein Oxim, selbst wenn man die Oximirung ganz in der Kälte vor sich gehen lässt. Hr. Thorp ist im hiesigen Laboratorium mit einer eingehenden Untersuchung beschäftigt, welche prüfen soll, ob diese Regel allgemeinere Gültigkeit besitzt. Es werden ausser den schon genannten auch die in Orthostellung mit J, Fl, OCH_3 u. s. w. substituirten Benzophenone in der angegebenen Richtung untersucht.

[1]) Ann. d. Chem. 264, 174; diese Berichte XXIII, 3614. V. M.

[2]) Ann. d. Chem. 264, 160.

Diese Zahlen beweisen, dass es sich um einen, um ein Atom Brom ärmeren Körper handelt, und es war daher an die Bildung eines Monobrombenzophenons um so eher zu denken, als ja ähnliche Verdrängungen des Broms von Schöpff und Anderen bei der Aluminiumchlorid-Reaction vielfach beobachtet worden sind. Unsere Substanz enthielt viel weniger Brom, als für das Dibromid berechnet ist, welches 47.05 pCt. enthält. Wir fanden aber im Durchschnitt 29 pCt., während sich für Monobrombenzophenon 30.7 pCt. berechnen. Allein der Körper — welchen wir, beiläufig gesagt, später niemals wieder erhalten haben und dessen Natur wir daher nicht haben aufklären können — stimmte in seinen Eigenschaften nicht mit dem *p*- und *m*-Brombenzophenon überein und wir wünschten daher, das noch unbekannte *o*-Brombenzophenon kennen zu lernen, um die räthselhafte Substanz mit diesem zu vergleichen.

Das *o*-Brombenzophenon, in üblicher Weise dargestellt, bildet grosse farblose Prismen, die in Alkohol sehr leicht löslich sind, und deren Analyse wir bereits früher [1]) mitgetheilt haben. Dasselbe bildete den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung, denn bei der Darstellung seines Oxims machten wir die überraschende Beobachtung, über welche wir bereits in einer kurzen Mittheilung [2]) unter dem Titel »Ueber Ringschliessung unter Abspaltung von Brom aus dem Benzolkern« berichtet haben.

Das Oxim des *o*-Brombenzophenons erhält man durch mehrtägiges Stehenlassen des Ketons mit alkalischer Hydroxylaminlösung bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol auf 130°. Erwärmen mit alkalischer Hydroxylaminlösung ist zu vermeiden, da hierbei das Oxim zum grossen Theil unter Verlust von Bromwasserstoff in Phenylindoxazen übergeht. Das Oxim bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 132—133° C. Aus Alkohol krystallisirt es mit Krystallalkohol in sehr grossen Prismen, die beim Trocknen rasch verwittern. Alkoholhaltig schmelzen sie bei 76 bis 132° C., alkoholfrei bei 132—133° C. Die Untersuchung einer grösseren Partie des bei Zimmertemperatur bereiteten Oxims durch fractionirte Krystallisation ergab selbst in den letzten Mutterlaugen keine Anzeichen für die Entstehung eines isomeren Oximes. Die Prüfung wird freilich durch das lästige Mitkrystallisiren des Alkohols erschwert, aber ein Isomeres hätte uns trotzdem nicht wohl entgehen können, wenn es in irgend erheblicher Menge gebildet worden wäre.

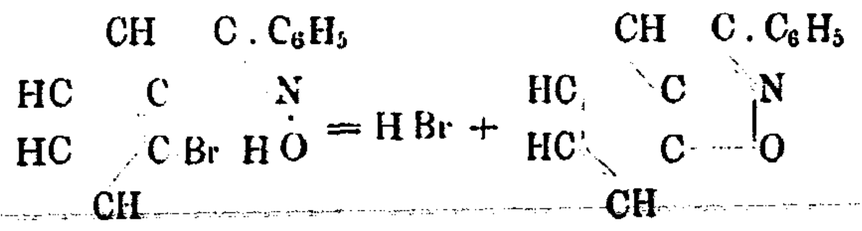
[1]) Diese Berichte XXV, 1498.

[2]) Diese Berichte XXV, 1498.

[Die entsprechende Chlorverbindung, welche Hr. Thorp untersucht hat, krystallisirt ebenfalls mit Alkohol, aber giebt beim Verwittern viel leichter ein reines, völlig alkoholfreies Product, und hier liess sich mit noch grösserer Bestimmtheit nachweisen, dass auch beim Arbeiten bei Zimmertemperatur nur ein Oxim gebildet wird.]

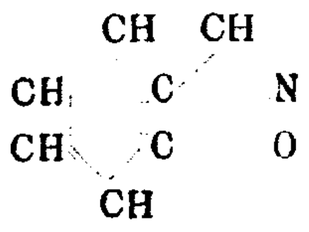
Phenylindoxazen.

Wird das Oxim mit wässriger Alkalilösung gekocht, so verliert es Bromwasserstoff nach der Gleichung:



Der neue Körper, welcher ein seltenes Krystallisationsvermögen besitzt, ist bereits in unserer vorläufigen Mittheilung beschrieben, woselbst auch seine Analyse mitgetheilt ist. Hinzuzufügen ist noch der Siedepunkt. Er kocht unter sehr geringer Zersetzung bei 331 bis 336° C. Das Präparat, wenn nicht destillirt, ist meist schwach gelblich gefärbt, wird aber nach dem Destilliren und einmaligem Umkrystallisiren in blendend weissen Krystallen erhalten.

Die interessante Bildungsweise der Indoxazene, welche die Abspaltung des aromatisch gebundenen Broms — bedingt durch eintretende Ringschliessung — in überraschend leichter Weise voraussetzt, ist, wie der eine[1]) von uns schon mitgetheilt hat, an die Anwesenheit zweier negativer (Phenyl-) Gruppen an dem mittleren Kohlenstoffatome gebunden. Das Oxim des *o*-Brombenzaldehyds, von welchem man bei analogem Verhalten zu der Muttersubstanz der Reihe — dem phenylfreien Indoxazen gelangen sollte:



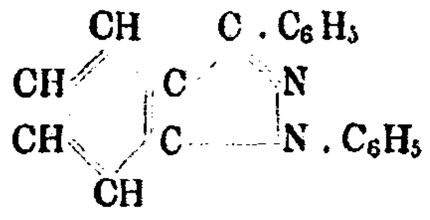
zeigt die Reaction nicht, ist vielmehr der Abspaltung von Bromwasserstoff nicht fähig. Ebenso verhält sich nach Versuchen von Claus[2]) das Oxim des *o*-Bromacetophenons, welches sonst zu einem Methylindoxazen führen müsste.

Den sehr nahe liegenden Gedanken, das Hydrazon des *o*-Brombenzophenons in ein entsprechendes Isindazol

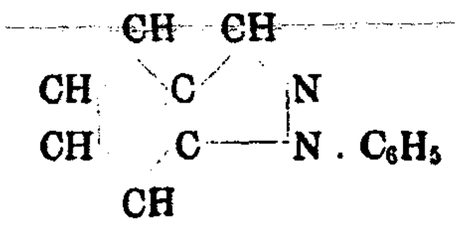
---

[1]) Diese Berichte XXV, 2188.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 46, 26.



überzuführen, konnten wir bisher nicht realisiren, da auffallenderweise *o*-Brombenzophenon mit Phenylhydrazin nur eine stickstoffarme schmierige Masse erzeugt. [Ebenso verhalten sich, nach bisher vorliegenden Versuchen, *o*-Chlor und *o*-Jodbenzophenon.] Das Hydrazon des *o*-Brombenzaldehyds, welches der eine von uns kürzlich beschrieb[1]), ist der Abspaltung von Bromwasserstoff ebenfalls nicht fähig, so dass die Erwartung, es in ein Phenylisindazol



umzuwandeln, sich nicht erfüllen liess.

Mit Bezug auf die Leichtigkeit der Halogenwasserstoff-Abspaltung ist noch Folgendes zu bemerken:

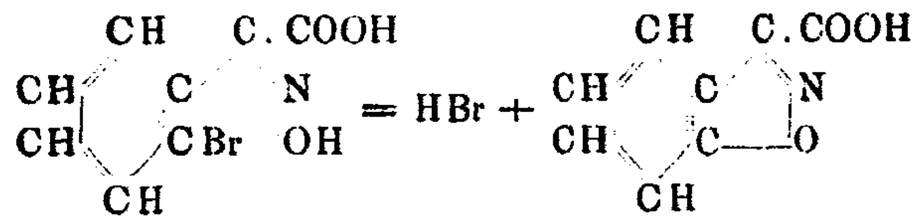
Orthochlorbenzophenonoxim — über welches Hr. Thorp später berichten wird — giebt die Reaction ebenfalls, aber schwieriger als die Bromverbindung. Immerhin gelang es uns, Phenyl-Indoxazen daraus zu isoliren und rein darzustellen. Orthojodbenzophenonoxim, von Hrn. Wachter dargestellt und untersucht, geht mit der grössten Leichtigkeit in Phenyl-Indoxazen über.

Voraussichtlich wird das Orthofluorbenzophenonoxim, welches Hr. Thorp untersucht, die Reaction gar nicht mehr zeigen. Wie sich das Orthonitrobenzophenon verhalte, wird ebenfalls im hiesigen Laboratorium geprüft. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen zeigt es die Reaction noch bei weitem leichter als das *o*-Brombenzophenon. — Dass die Reaction eine allgemeine ist, ergiebt sich aus den Versuchen des Hrn. Heidenreich, welcher mit der Darstellung der homologen Phenylindoxazene beschäftigt ist und die Reaction auch auf die Thiophenreihe ausdehnt.

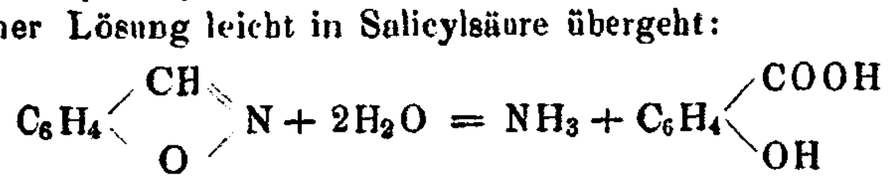
Auf Veranlassung des einen von uns hat Hr. Russanow die Orthobrom-phenylglyoxylsäure dargestellt. Da nämlich der nächstliegende Weg zur Gewinnung der Muttersubstanz, des Indoxazens selbst: die Bromwasserstoffabspaltung aus dem Oxim des *o*-Brombenzaldehyds, wie schon mitgetheilt, nicht zum Ziel führt, so wurde, um dasselbe zu erhalten, der Weg über diese Säure eingeschlagen.

[1]) Diese Berichte XXV, 2188.

Das Oxim sollte mit Alkali nach folgender Gleichung reagiren:



und die entstehende Säure durch Kohlensäureabspaltung in Indoxazen übergeführt werden. (Auch das entsprechende Hydrazon ist in ähnlicher Richtung zu untersuchen.) Auffallenderweise treten hier indessen andere, sehr interessante Erscheinungen auf, über welche in der nachfolgenden Abhandlung des Hrn. Russanow berichtet ist. — Um den Beständigkeitsgrad des Indoxazenringes kennen zu lernen, haben wir geprüft, ob es gelingt, denselben wieder aufzuspalten. Dies scheint indessen nicht der Fall zu sein. Dass er gegen Alkalilauge beständig ist, ergiebt sich aus seiner Bildungsweise; es erschien aber möglich, dass der Ring durch Einwirkung von Säuren geöffnet werde. Wir haben deshalb Phenylindoxazen mit rauchender Salzsäure auf 200° erhitzt, wobei es möglicherweise in Hydroxylamin und *o*-Oxybenzophenon zerfallen konnte. Es blieb aber bei diesem energischen Eingriffe vollkommen unverändert. Der Indoxazenring ist daher durch einen hohen Grad von Beständigkeit ausgezeichnet. Diese Stabilität ist indessen nicht unter allen Umständen vorhanden, ja es erscheint sogar möglich, dass das phenylfreie Indoxazen wenig beständig ist und in alkalischer Lösung leicht in Salicylsäure übergeht:



Hierüber s. die nachstehende Abhandlung von Russanow.

Von

Derivaten des Phenylindoxazens

haben wir bisher nur das Dinitroproduct dargestellt. Phenylindoxazen löst sich in rauchender Salpetersäure unter Erwärmung. Unter Abkühlung mit Eiswasser trägt man das gepulverte Phenylindoxazen in kleinen Portionen in conc. Salpetersäure ein, und giesst dann die Salpetersäurelösung plötzlich in viel Eiswasser. Alsbald scheidet sich der gebildete Dinitrokörper in weissen Flocken ab, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhält. Er schmilzt bei 239—241° C. und gab bei der Analyse:

Ber. für $C_{13}H_7O_5N_3$		Gefunden
C	54.73	54.21 pCt.
H	2.45	3.10 »
N	14.73	15.17 »

Merkwürdigerweise gelang es nicht, aus diesem Körper durch Reduction eine wohlcharakterisirte Base zu erhalten. Um das in mancher Hinsicht interessante Monoamidoderivat zu erhalten, werden wir vom nitrirten *o*-Brombenzophenon bezw. *o*-Chlorbenzaldehyd auszugehen haben. Die Oxime dieser Körper werden die Bromwasserstoffabspaltung voraussichtlich noch leichter zeigen, als die nitrofreien Körper und die so zu erwartenden Mononitroderivate werden sich hoffentlich durch Reduction in Monoamidoderivate überführen lassen. Nach den bisher gemachten Beobachtungen giebt das Oxim des nitrirten *o*-Chlorbenzaldehyds beim Kochen mit Alkalien leicht Chlorwasserstoff ab und liefert wohlcharakterisirte Producte, deren Untersuchung im Gange ist.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

488. A. Russanow: Zur Kenntnis der Indoxazengruppe.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Aus den Untersuchungen von V. Meyer und Cathcart hat sich ergeben, dass die Gruppe

$$o\,.\,C_6H_4{<}\begin{matrix}CH:N.OH\\ Br\end{matrix}$$

die von diesen Autoren beobachtete, auffallend leichte Abspaltung von Bromwasserstoff und die Bildung des Indoxazenringes nur dann zeigt, wenn mit dem, das Stickstoffatom tragenden Kohlenstoffatom noch eine zweite negative Gruppe, wie z. B. Phenyl, verbunden ist. Wenn demnach das Oxim des Orthobrombenzaldehyds nach V. Meyer und das des Orthobromacetophenons nach Claus die Bromwasserstoffabspaltung nicht gestatten, so war vorauszusehen, dass das Oxim der Orthobromphenylglyoxylsäure

$$o\,.\,C_6H_4{<}\begin{matrix}C(NOH)COOH\\ Br\end{matrix}$$

dieselbe mit gleicher Leichtigkeit, wie die bisher untersuchten benzophenonartigen Körper zeigen würde, da hier an die Stelle der negativen Phenylgruppe, das ebenfalls negative Carboxyl getreten ist. Dies ist in der That der Fall, wie die folgende Untersuchung zeigt, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer unternommen habe. Die genannte Säure giebt beim Erwärmen mit Alkalien mit Leichtigkeit ein Molekül Bromwasserstoff ab.

Allein anstatt der erwarteten »Indoxazencarbonsäure« erhält man überraschender Weise nur deren Spaltungsproducte.

Die Orthobrombenzoylameisensäure war bisher nicht bekannt. Ich bereitete sie nach der Methode von Claisen. Orthobrombenzoësäure wird mit Phosphorpentachlorid behandelt, das Oxychlorid im Vacuum im Wasserbade abdestillirt und das zurückbleibende Säurechlorid ohne weitere Reinigung verarbeitet. Ein Theil des Chlorides wird mit 0.8 Theilen bei 110° getrockneten Cyansilbers 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen zeigt sich geringer Druck. Der Röhreninhalt wird mit völlig trocknem Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel, welches bald zu Krystallen erstarrt.

Die Krystalle werden auf der Thonplatte von einer öligen Flüssigkeit befreit. Zur Darstellung des Amids kann das Product in diesem Zustande verwendet werden, denn das Amid ist leichter zu reinigen als das Cyanid. Allein auch dies krystallisirt leicht aus Ligroïn in kurzen gelben Prismen, Schmp. 62—64°.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	6.66	6.73 pCt.

Aus 15 g des Chlorids bekommt man 10.6 g Cyanid.

o-Brombenzoylformamid, $o . C_6 H_4 Br . CO . CO NH_2$.

Das Cyanid wird mit conc. Salzsäure übergossen. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass eine Probe, in Natron aufgelöst, nicht mehr auf Blausäure reagirt. Bei einer Portion wurde die Reaction in 24 Stunden zu Ende geführt, während in der anderen nach 48 Stunden das Cyanid noch nicht verschwunden war; diese wurde daher auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt.

Das Amid wurde abfiltrirt, mit Sodalösung zerrieben, um etwas Brombenzoësäure zu entfernen, und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Flache Nadeln oder Blättchen, Schmp. 136—137°. In Aether ziemlich schwer, in kaltem Wasser unlöslich, auch in heissem ziemlich schwer löslich; um 8.5 g des Amids umzukrystallisiren, braucht man ungefähr 400 ccm Wasser.

	Berechnet	Gefunden
N	6.14	6.08 pCt.

Aus 10 g Cyanid bekommt man 8.5 g Amid.

o-Brombenzoylameisensäure, $o . C_6 H_4 Br . CO . CO_2 H$.

Zur Verseifung des Amids nimmt man die berechnete Menge schwacher Kalilauge.

8.5 g des Amids wurden mit 155 ccm Wasser übergossen und mit einer Lösung von 2.1 g Aetzkali in 45 ccm Wasser versetzt.. Das

Amid fängt an in Lösung zu gehen, aber bald trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt fast zu einem Brei seidenglänzender Kryställchen (wahrscheinlich eine Kaliumverbindung o . C_6H_4 . Br . CO . CONHK).

Beim Erwärmen löst sich Alles auf und Ammoniak entweicht. Nach schwachem Kochen während $1^1/_2$ Stunden ist alles Ammoniak verschwunden. Bei längerem Kochen bräunt sich die Flüssigkeit. Nach dem Abkühlen säuert man mit Salzsäure an; dabei scheidet sich ein Oel aus, das mit Aether extrahirt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein Oel zurück, welches schnell krystallisirt. Aus 8.5 g des Amids bekommt man 8 g der Säure. Die auf obige Weise dargestellte Säure ist ganz weiss, schmilzt aber nicht scharf bei 93—103°.

Die Brombestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	34.93	35.14 pCt.

Das Product enthält wahrscheinlich Spuren von Brombenzoësäure, welche sich bei der Verseifung des Amids bildet.

Die Orthobrombenzoylameisensäure selbst habe ich bisher noch nicht näher untersucht, da ich diese Arbeit kurz vor meiner Abreise aus Heidelberg ausführte. Die Untersuchung wird von anderer Seite im hiesigen Laboratorium weitergeführt werden. Ich meinestheils schritt sogleich zur Ueberführung der Säure in ihr Oxim, die

Orthobromisonitrosophenylessigsäure,

$C_6H_4Br . C(N . OH) . COOH$.

Die Darstellung derselben gelingt am besten in alkalischer Lösung. Die Säure wird in Sodalösung gelöst und mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, das mit Soda neutralisirt ist, versetzt. Die Anwendung von Natronlauge ist zu vermeiden, denn die Flüssigkeit bräunt sich durch diese stark.

Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fällt das Oxim als Oel aus, das bald krystallisirt. Die Krystalle sind aber durch ein wenig Harz verunreinigt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	5.73	5.59 pCt.

Das Product kann man jedoch umkrystallisiren, obgleich dies viel Zeit in Anspruch nimmt. Man löst in wenig warmem Wasser, — beim Kochen wird das Product zersetzt — und filtrirt von den harzigen Substanzen ab. Beim Eindampfen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das Oxim in ganz weissen Nädelchen, welche bei 162—164° unter starkem Schäumen schmelzen.

Bromwasserstoffabspaltung aus dem unreinen Oxim.

Drei Versuche, die mit unreinem (nicht umkrystallisirtem) Oxim ausgeführt wurden, gaben Producte, welche zu trennen mir nicht gelungen ist: 1) Kochen mit Natriumalkoholat; 2) Erhitzen mit Natriumalkoholat im zugeschmolzenen Rohre auf 100°; 3) Erhitzen mit Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre auf 100°.

In diesen drei Fällen scheidet die Säure schmierige Producte aus, die Brom enthalten und wahrscheinlich ein Gemisch darstellen; dasselbe ist theilweise krystallisirbar. Doch auch die erhaltenen Krystalle waren bromhaltig.

Beim Destilliren mit Wasser liefert das schmierige Product ein Oel, das bald in Nädelchen von Schmp. 54—55° krystallisirt. In Soda und Aetznatron sind dieselben unlöslich; sie enthalten Brom und Stickstoff. Da das ursprüngliche Product in Soda löslich war, so hat sich dieser Körper bei der Destillation wahrscheinlich aus dem Oxim gebildet und scheint das Nitril der *o*-Brombenzoësäure,

$$o-C_6H_4Br.CN,$$

zu sein.

Dasselbe konnte bisher nicht näher untersucht werden.

Bromwasserstoffabspaltung aus dem reinen Oxim.

Bessere und ganz unerwartete Resultate gab der Versuch mit dem reinen Oxim, als man dasselbe mit einem Ueberschuss von starker Natronlauge (ungefähr 1 Th. auf 4 Th. Wasser) 2 Stunden kochte.

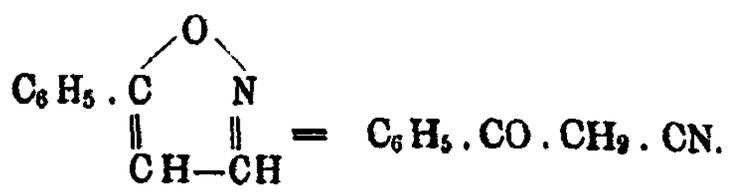
Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich eine Krystallmasse aus, die kein Brom aber auch nur Spuren von Stickstoff enthält. Nach einmaligem Umkrystallisiren war die Substanz stickstofffrei. Schmp. 154—55°, Krystallform, violette Färbung mit Eisenchlorid erweisen den Körper als Salicylsäure.

Die Entstehung dieses Körpers, welche mich anfangs sehr überraschte, ist nach verschiedenen Richtungen von Interesse. In letzter Instanz ist sie zurückzuführen auf eine, durch Reactionen auf nassem Wege und bei Koch-Temperatur herbeigeführte Umwandlung der Orthobrombenzoësäure in Salicylsäure. Im Einzelnen aber verläuft der Process höchst wahrscheinlich folgendermaassen:

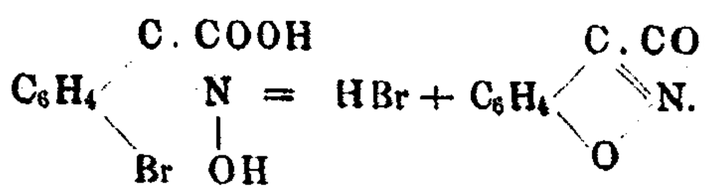
Claisen[1]) hat gezeigt, dass das Phenylisoxazol durch Alkalien in das isomere Nitril der Benzoylessigsäure übergeht:

---

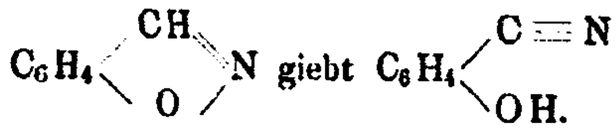
[1]) Diese Berichte XXIV, 131.



Eine ähnliche Umwandlung kann auch hier stattfinden. Das Oxim der Orthobromphenylglyoxylsäure wird zunächst in Indoxazencarbonsäure verwandelt:

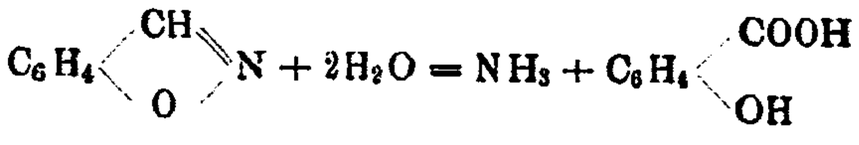


Diese verliert Kohlensäure und verwandelt sich in Indoxazen, welches seinerseits eine der Claisen'schen ähnliche Umwandlung erleidet:



So enstände das Nitril der Salicylsäure, welches in der kochenden alkalischen Flüssigkeit sogleich in Salicylsäure übergeht.

Allein auch ohne Annahme der Claisen'schen Umlagerung lässt sich die Bildung von Salicylsäure aus Indoxazen beim Kochen mit Alkalien leicht erklären, wie folgendes Schema zeigt:

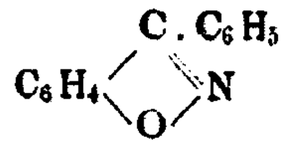


[Uebrigens wäre es auch denkbar, wenngleich weniger wahrscheinlich, dass das Indoxazen in Hydroxylamin und Salicylaldehyd gespalten und letzterer in Salicylsäure verwandelt würde].

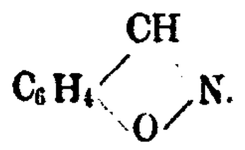
Leider musste ich an dieser Stelle meine Untersuchung unterbrechen. Dieselbe bedarf jedoch der Fortsetzung, da es durch diesen Versuch noch keineswegs sicher bewiesen ist, dass das Indoxazen selbst nicht existenzfähig ist. Vielleicht gelingt es durch Arbeiten in der Kälte oder grösserer Verdünnung, die Reaction so zu leiten, dass der Bromwasserstoff abgespalten, eine gleichzeitige Sprengung des Ringes aber vermieden wird. Nach dieser Richtung sollen die Versuche nach den Herbstferien wieder aufgenommen werden.

Für heute sei noch bemerkt, dass die ausserordentliche Beständigkeit des Phenylindoxazens, welches weder in saurer, noch in alkalischer Lösung gespalten wird, gegenüber der Unbeständigkeit des Indoxazens, wohl auf dem Fehlen eines der Wanderung fähigen

Wasserstoffatoms in dem ersteren beruht, während im letzteren ein solches vorhanden ist, wie die folgenden Formeln zeigen:



Sehr beständig,



wenig beständig.

Es ist beabsichtigt, das Orthobrombenzoylchlorid auf andere negative Complexe wirken zu lassen und die entstehenden Körper auf die Fähigkeit der Bromwasserstoffabspaltung zu untersuchen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

489. W. R. Cathcart jun.: Ueber die Oxime einiger symmetrischer Benzophenone.

(Eingegangen am 7. November: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Erwägungen, welche die Veranlassung zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen gaben, sind in der vorstehenden Abhandlung von Victor Meyer und mir mitgetheilt.

Symmetrisches *p*-Dibrombenzophenon

wird nach Dr. Ed. Hoffmann aus *p*-Brombenzoylchlorid und Brombenzol mit — wie stets bei unseren Versuchen — frisch aus Aluminiumfeile und Salzsäuregas dargestelltem Aluminiumchlorid bereitet. Wie bei allen halogenirten Benzolen erfordert die Reaction zur Durchführung längere Zeit, verläuft aber dann in glatter Weise[1]).

Das Keton bildete grosse stark glänzende Blätter und schmolz bei 171° (Hoffmann 172—173°). Seine Analyse ist schon von Hoffmann (l. c.) mitgetheilt.

Die Oximirung wurde mit alkalischer Hydroxylaminlösung vorgenommen und lieferte ein Oxim vom constanten Schmelzpunkte 151° C. Dr. Hoffmann hatte dasselbe von vollständig einheitlicher Form, aber von inconstantem Schmelzpunkte (142—150° C.) erhalten. Bei meinen Versuchen, bei welchen ich von völlig reinem Keton ausging,

[1]) Vergl. Ed. Hoffmann, Ann. d. Chem. 264, 164. Wendet man frisch bereitetes Aluminiumchlorid an, so genügt ein etwa dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zur Vollendung der Reaction.

fiel die Unregelmässigkeit des Schmelzpunktes fort, welcher sogleich völlig scharf erhalten wurde. Das Oxim wurde auf's Sorgfältigste der fractionirten Krystallisation unterworfen. Es konnte auch bei der Untersuchung der letzten Mutterlaugen keine Spur eines Isomeren aufgefunden werden.

Ganz das gleiche Ergebniss erhielt ich bei der Untersuchung des symmetrischen *p*-Di-methylbenzophenons sowie des symmetrischen *p*-Di-methoxylbenzophenons.

Das Oxim des ersteren ist bereits von H. Goldschmidt[1]) beschrieben worden. Es lässt sich leicht aus *p*-Toluylsäurechlorid und und Toluol erhalten. Eine systematische Fractionirung ergab auch bei sorgfältiger Verarbeitung der letzten Mutterlaugen stets einheitliche Krystalle und bestätigte das Fehlen eines Isomeren. Das zweite genannte Keton wurde erhalten aus Anissäurechlorid und Anisol. Es bildet schöne weisse Nadeln, zuweilen Blätter vom Schmelzpunkte 144—145° und ist in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. Sein Oxim krystallisirt aus Alkohol in Form von farblosen Nadeln, die bei 133—134° schmelzen.

Auch hier konnte ich bei sorgfältiger Verarbeitung der Mutterlaugen keine Spur eines Isomeren entdecken. Demnach ist bis jetzt für folgende symmetrische Benzophenone nachgewiesen, dass sie unter den bekannten Bedingungen keine raumisomeren Oxime erzeugen:

m-Dibrombenzophenon,
p-Dibrom- »
p-Dichlor- »
p-Dijod- »
p-Dimethyl- »
p-Dimethoxyl- »

Die entsprechenden *p*-substituirten Monoderivate des Benzophenons liefern dagegen stets 2 isomere Oxime. Soweit geprüft, thun dies auch die *m*-Derivate. Bei den *o*-Derivaten findet Bildung von Isomeren nicht — oder nur sehr schwierig statt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2747.

490. Victor Meyer und P. Petrenko-Kritschenko: Ueber die Einwirkung von Brom auf Chloräthyl und über einige Butanderivate.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In den umfassenden »Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe«, welche V. Meyer und Franz Müller vor kurzem im Journal für praktische Chemie[1]) veröffentlicht haben, ist nachgewiesen worden, dass das Gesetz, welches die Substitution der aliphatischen Chloride und Bromide beherrscht, in Wahrheit genau umgekehrt lautet, als es bisher allgemein angenommen wurde.

Während man glaubte, dass ein neu eintretendes Chlor- oder Bromatom stets an dasselbe Kohlenstoffatom, wie ein bereits vorhandenes, träte, wurde gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass das neu eintretende Halogen sich an das benachbarte Kohlenstoffatom lagert, nicht aber an dasselbe oder an ein weiter entferntes.

Dies wurde an einer grossen Anzahl von Beispielen erwiesen, welche das Gesetz, wenigstens für die niedrigsten Reihen, in umfassendster Weise bestätigten.

An Thatsachen wurden in den ersten Kohlenstoffreihen folgendes constatirt:

1) Bromäthyl giebt, bromirt, glatt Aethylenbromid.
2) Chloräthyl giebt, chlorirt, glatt Aethylenchlorid.
3) Aethylidenchlorid giebt $CH_2 . Cl . CH . Cl_2$.
4) Aethylidenbromid » $CH_2 . Br . CH . Br_2$.
5) Propylchlorid giebt Propylenchlorid.
6) Propylbromid » Propylenbromid.
7) Isopropylchlorid giebt Propylenchlorid.
8) Isopropylbromid » Propylenbromid.

Ferner fand, wie bereits mitgetheilt, Herr Kronstein im hiesigen Laboratorium:

9) Trimethylenbromid giebt glatt symmetrisches Tribrombydrin.
10) Propylbromid
11) Propylenbromid } geben ebenfalls Tribrombydrin.
12) Isopropylbromid

13) *n*-Brombutyl giebt bei Bromirung mit überschüssigem Brom das gleiche Bromid, welches aus Erythrit erhalten wird, welchem also

---

[1]) N. F. 46, 161. — Im eben erschienenen Heft 16 dieser Berichte findet sich ein Referat über diese Arbeit, in welchem es heisst: »Aethylenbromid, welches bei 107—108° siedet u. s. w.« Statt Aethylenbromid ist zu lesen: »Aethylidenbromid«.

höchst wahrscheinlich die Structur $CH_2 . Br . CH Br . CH Br . CH_2 Br$ zukommt.

Alle diese Reactionen wurden bei glatter Substitution, d. h. unter Bedingungen erhalten, bei welchen die Monosubstitution der einzige oder bei weitem überwiegende Vorgang ist, und unter Versuchsbedingungen, welche a. a. O. genau beschrieben worden sind. Die Bromirung wurde bei niedriger Temperatur, die Chlorirung ohne Einwirkung des Sonnenlichtes vorgenommen, was dadurch ermöglicht wurde, dass das Brom bei Gegenwart von Eisendraht, das Chlor in Form von Antimonpentachlorid angewandt wurde. Die Reactionen verlaufen dann mit erstaunlicher Leichtigkeit, zuweilen so lebhaft, dass statt der früher angewandten Erhitzung starke Abkühlung, event. nur ganz mässiges Erwärmen nothwendig ist. So erhält man die Bihalogenide glatt und als einzige oder in ganz überwiegender Menge auftretende Hauptproducte, während bei den älteren Untersuchungen, auf welche gestützt das irrthümliche Gesetz aufgestellt worden war, stets eine grosse Menge verschieden hoch halogenirter Producte, die bihalogenirten Producte aber immer nur als in geringer Menge auftretende Nebenproducte erhalten worden waren.

Dass bei den einfachen Halogeniden nicht nur keine Neigung, sondern vielmehr ein fast unüberwindliches Widerstreben besteht, ein weiteres Halogen an ein Kohlenstoffatom aufzunehmen, an welchem sich bereits solches befindet, ergab sich aus folgenden Beobachtungen: Während Aethylbromid und Aethylchlorid, ebenso Aethylidenbromid und Aethylidenchlorid durch Brom und Eisen bezw. durch Antimonpentachlorid mit der grössten Leichtigkeit monobromirt resp. monochlorirt werden, ist es

14) ganz unmöglich in das Aethylenbromid mit diesen Agentien ein weiteres Bromatom — ebenso

15) unmöglich, in Aethylenchlorid dadurch ein weiteres Chloratom einzuführen.

Bei niederer Temperatur werden sie nicht angegriffen, bei höherer Temperatur werden sie partiell verkohlt, zum anderen Theil bleiben sie intact.

Von grossem Interesse ist auch die von Herrn Kronstein im hiesigen Laboratorium gemachte Beobachtung, dass

16) Brommethyl durch Brom und Eisen im Wasserbade ebenso wenig weiter bromirt werden kann, während doch Bromäthyl glatt in Aethylenbromid übergeht.

Es sind eben nur die halogenfreien Kohlenstoffatome, welche bei der Substitution leicht Halogen aufnehmen; diejenigen, welche bereits ein Halogenatom tragen, nehmen ein weiteres bei glatten Re-

actionen nicht auf, selbst wenn sie, wie das Brommethyl, noch 3 Wasserstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom enthalten.

Es ist interessant, bei diesem Anlasse die bisher vorliegenden Untersuchungen über die Bromirung des Brommethyls mit denjenigen über das Bromäthyl zu vergleichen. Steiner (diese Berichte VII, 507) erhitzte, um Methylenbromid zu gewinnen, Brommethyl mit Brom auf 250°. Gerade wie bei den älteren Versuchen über das Bromäthyl wurde auch hier eine glatte Bromirung nicht erzielt, sondern neben dem gesuchten Methylenbromid als Hauptproduct Bromoform erhalten. — Der glatten Monobromirung konnte in der That nach unseren Beobachtungen das Brommethyl ebensowenig fähig sein, wie das Aethylenbromid.

Völlig entscheidende Resultate waren von V. Meyer und F. Müller nur in den drei ersten Kohlenstoffreihen erzielt worden, da in den höheren Reihen die Structur der Biderivate nicht genügend bekannt und schon in der Butanreihe mehrfach zweifelhaft ist. Trotzdem wurden umfassende Versuche auch in der Butanreihe angestellt, von welchen nachher die Rede sein wird und von deren Resultaten, wie in der Abhandlung von V. Meyer und Müller ausführlich dargelegt, bisher nur gesagt werden konnte, dass sie nirgends der von uns aufgestellten Regel widersprechen, ohne dass sie indessen zur Zeit als neue Bestätigungen der Regel angesehen werden könnten. Wir kommen hierauf weiter unten zurück.

Nach den überraschenden Ergebnissen, welche die Chlorirung von Chloräthyl und die Bromirung von Bromäthyl ergeben hatten, lag die Vermuthung nahe, dass auch die

Bromirung des Chloräthyls

durchaus anders verlaufen würde, als bisher angenommen wurde.

In der That haben wir bei diesen Versuchen wieder andere, auch nach den bereits gemachten Erfahrungen für uns gänzlich unerwartete Resultate erhalten.

Die Chlorirung des Bromäthyls ist von Denzel[1]) untersucht worden, welcher unter Leitung Städel's und daher unter ähnlichen Versuchsbedingungen arbeitete, wie Städel sie bei der Chlorirung des Chloräthyls angewandt. Er schmolz flüssiges Chloräthyl und Brom in ein Rohr ein und überliess dies während der Sommermonate den directen Sonnenstrahlen auf dem flachen Dache des Laboratoriums. Das Product war dann ein Gemisch substituirter Aethane der Formeln C_2H_4ClBr, $C_2H_3ClBr_2$, $C_2H_2ClBr_3$, C_2HClBr_4, aus welchen er unter anderen einen Körper der Formel $CH_3.CHCl.Br$ isolirte.

[1]) Ann. d. Chem. 195, 189.

Die Reaction nimmt hier genau denselben unglatten Verlauf, wie bei den früheren Versuchen der Chlorirung von Chloräthyl und der Bromirung von Bromäthyl.

Wir erwärmten äquivalente Mengen flüssiges Chloräthyl und Brom mit Eisendraht im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre. Nach einigen Stunden war die Reaction beendet und das Rohr öffnete sich unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Beim Fractioniren zeigte sich, dass Bromäthyl, vor Allem aber eine sehr grosse Menge von reinem Aethylenbromid entstanden war, welches constant bei 131° siedete und in Eis sofort erstarrte. Nach mehrfachem Fractioniren erhielten wir:

38° (C_2H_5 . Br)	12 g
90—110°	3 g
110—120°	3 g
120—25°	5 g
125—31°	5 g
131° (CH_2Br . CH_2 . Br)	55 g

Demnach verwandelt sich das Chloräthyl bei Gegenwart von Eisen und Brom zuerst in Bromäthyl, welches dann in normaler Weise weiter substituirt wird. Die Anlagerung zweier Halogenatome an dasselbe Kohlenstoffatom findet also auch bei diesem Versuche nicht statt, wenn nicht unter Bedingungen gearbeitet wird, welche, statt zu einer Monosubstitution, zur Bildung zahlreicher höher substituirter Körper führen. —

Zur Kenntniss der Bihalogenderivate des Butans.

In der Arbeit von V. Meyer und Franz Müller wurden in eingehender Weise die Methyl- und Propyl-Verbindungen untersucht, bezüglich der Butanreihe ebenfalls eine umfassende Versuchsreihe angestellt, welche indessen, da die zum Vergleich nöthigen Bihalogenverbindungen zum grossen Theile nicht bekannt oder nicht genügend erforscht waren, keine endgültigen Schlüsse zu ziehen erlaubten. Wir haben daher einige Versuche angestellt um die nöthigen Ergänzungen herbeizuführen.

Bei der

Bromirung des normalen primären Butylbromides

erhielten V. Meyer und Franz Müller, statt des erwarteten Butylenbromides, $CH_3 . CH_2 . CHBr . CH_2Br$ einen Körper vom Siedepunkte des Pseudobutylenbromides, $CH_3 . CHBr . CHBr . CH_3$.

Den gleichen Körper erhielten sie, der Erwartung gemäss, auch aus dem secundären Butylbromid. Der Schluss, dass diesem Körper die angegebene Structur zukomme, konnte aber aus dem Siedepunkte

allein nicht gezogen werden, da das Butylenbromid unbekannt ist und möglicher, ja sogar wahrscheinlicher Weise den des Pseudobutylenbromides gleichen oder naheliegenden Siedepunkt haben könnte. Es war daher geboten, die Structur der erhaltenen Körper auf chemischem Wege zu ermitteln, bezw. nachzuweisen, dass das von uns erhaltene Bromid die Structur

$CH_3 . CHBr . CHBr . CH_3$ nicht aber

$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CHBr_2$

besitze. Ein Weg hierzu ist im Folgenden geboten: Nach den Versuchen von Eltekoff[1]) geht das Pseudobutylenbromid beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser in Aethylmethylketon gemäss der Gleichung:

$$CH_3 . CHBr . CHBr . CH_3 + H_2O = 2HBr + CH_3 . CH_2 . CO . CH_3$$

über; Butylidenbromid sollte aber voraussichtlich bei dieser Behandlung Butylaldehyd liefern.

Es war daher nothwendig: einerseits das noch unbekannte Butylidenbromid (bezw. das voraussichtlich leichter gewinnbare Butylidenchlorid) darzustellen, und zu zeigen, dass es mit Wasser und Bleioxyd Butylaldehyd giebt; andererseits das von V. Meyer und F. Müller durch Bromiren des Brombutyls erhaltene Dibromid mit dem Pseudobutylenbromid dadurch zu vergleichen, dass man es mittels Bleioxyd und Wasser in Aethylmethylketon überführte.

Die Darstellung des normalen Butylidenchlorides
(1, 1-Dichlorbutans)

geschah durch Zutropfenlassen von normalem Butylaldehyd zu der berechneten Menge Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung. Nach dem Waschen, Trocknen und Fractioniren wurde ein völlig constant bei 113—115° siedendes Oel erhalten, dessen Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	55.38	55.90 pCt.

Dass dieser Körper wirklich Butylidenchlorid sei, wurde folgendermaassen erwiesen: Derselbe wurde nach der Vorschrift von Eltekoff mit Wasser und Bleioxyd auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt zeigte intensiven Aldehydgeruch. Er wurde destillirt und das Destillat mit feuchtem Silberoxyd 24 Stunden stehen gelassen, dann am Rückflusskühler gekocht.

Das erhaltene Silberbutyrat wurde durch Umsetzung mit der genau erforderlichen Menge Chlorcalcium in

normal-buttersaures Calcium

verwandelt, dessen gesättigte Lösung beim Erwärmen Krystalle ausschied und dadurch genügend identificirt war.

[1]) Beilstein, Handb. d. org. Chem. I, 197.

Um die entsprechenden Versuche mit dem Dibrombutan aus normalem Butylbromid vornehmen zu können, haben wir dies nach der Angabe von V. Meyer und Franz Müller nochmals dargestellt.

Reines normales primäres Butylbromid wurde mit der berechneten Menge Brom und etwas Eisendraht in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben ganz kurze Zeit auf 70° erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Stunden ist die Substitution beendet.

Das gewaschene und getrocknete Product ergab nach der Fractionirung:

100—103° (unverändertes C_4H_9Br) . .	13 g
103—130°	6 g
130—145°	1 g
145—156°	5 g
156—159° ($CH_3.CH.BrCH.Br.CH_3$)	30 g
159—170°	5 g
Rückstand	20 g

(Wie schon V. Meyer und Franz Müller betont, und wie sich wiederum bestätigt, verlaufen die Substitutionen in der Butanreihe weniger glatt, als in den niederen, zumal in der Aethanreihe.)

Das Bromid konnten wir sicher mit Pseudobutylenbromid identificiren. Dasselbe wurde mit 1½ Molekülen Bleioxyd und 15 bis 20 Vol. Wasser, gemäss der Vorschrift von Eltekoff, einige Stunden im Rohre auf 150° erhitzt. In bekannter Weise wurde nun aus dem Einwirkungsproducte Aethylmethylketon isolirt.

Dasselbe wurde aus seiner wässrigen Lösung durch Potasche abgeschieden, besass den charakteristischen Geruch und Siedepunkt und erstarrte mit der käuflichen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron. Von dem isomeren Butylaldehyd, welcher scharf riecht und mit der käuflichen Lösung von saurem schwefligsaurem Salz keine krystallisirende Verbindung giebt, sich vielmehr klar auflöst, ist der Körper in jeder Hinsicht verschieden. — Die Analyse des Natriumbisulfitdoppelsalzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Na	14.0	13.8 pCt.

Es ist demnach gezeigt, dass in der That das durch Bromiren von Brombutyl erhaltene Product, welches identisch ist mit demjenigen, das das secundäre Brombutyl liefert, die Formel $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$ besitzt.

Was den Verlauf des Processes anbelangt, so kann darüber wohl kaum Zweifel bestehen.

Wie nach Kekulé und Schrötter das Brompropyl sich in Isopropylbromid verwandelt, so dürfte das normale Brombutyl während des Bromirungsprocesses zunächst in secundäres verwandelt werden; dies aber liefert, wie gezeigt, bei der Substitution Pseudobutylenbromid (2.3-Dibrombutan).

Die Zahl der Versuche, welche durch die neuen Beobachtungen angeregt werden, ist gross. Es lässt sich z. B. mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass das Bromid

$$(CH_3)_3\,C.CH_2\,.\,Br$$

sich durch Brom und Eisen nicht weiter bromiren lassen, überhaupt einer glatten Substitution nicht zugänglich sein wird, im Gegensatz zu den isomeren Bromamylen, welche mit grösster Leichtigkeit substituirt werden müssen. Bezügliche Versuche werden angestellt.

Auch die Bromirung gebromter Säuren und anderweit substituirter Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Eisen bedarf einer Untersuchung, welche den Gang des Processes kennen lehren und zumal ermitteln soll, ob der dirigirende Einfluss des Carboxyls oder des Halogens der überwiegende ist.

Ueber diese und andere Fragen werden hoffentlich bald Mittheilungen erfolgen können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

491. Victor Meyer: Bemerkung über die Substitution aliphatischer Säuren.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

An die vorstehende Mittheilung von Petrenko-Kritschenko und mir möchte ich die folgende kurze Betrachtung knüpfen:

Zu der bisher gültig gewesenen Annahme, dass bei der Substitution gechlorter und gebromter Kohlenwasserstoffe der Aethanreihe das neu eintretende Halogenatom stets an das bereits mit Halogen beladene Kohlenstoffatom trete, hatten sich die Chemiker auf Grund der älteren Arbeiten über die Chlorirung des Chloräthyls u. s. w. leichter entschlossen, als man bei der inneren Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme hätte erwarten können, da man in jener Regelmässigkeit eine Analogie zu der zweifellos erwiesenen Thatsache erblickte, dass die aliphatischen Säuren bei der Halogenirung nur α-Derivate erzeugen.

Wenn Propionsäure — das Carboxyl derselben sei im Folgenden mit x bezeichnet — durch directe Substituirung nur α-Halogenpropionsäure liefert, so schien es nicht überraschend, dass auch das Chloräthyl beim Chloriren Aethylidenchlorid erzeuge. Die Beziehung von

$$\underset{\text{(Propionsäure)}}{CH_3.CH_2X} \quad \text{zu} \quad \underset{\text{(α-Chlor-propionsäure)}}{CH_3.CHClX}$$

erschien durchaus analog derjenigen von

$$\underset{\text{(Chloräthyl)}}{CH_3.CH_2Cl} \quad \text{zu} \quad \underset{\text{(Aethylidenchlorid)}}{CH_3.CHCl_2}$$

Nun ist aber neuerdings von mir in Gemeinschaft mit Kronstein und Franz Müller gezeigt worden, dass jene Annahme über die Substitution der aliphatischen Halogenide irrthümlich ist, da vielmehr bei Halogenirung derselben unter Bedingungen, welche der Substituirung der Fettsäuren ähnlich sind, das neu eintretende Halogen stets an das dem halogenführenden Kohlenstoffatome benachbarte Atom — weder an dasselbe, noch an ein weiter entferntes — tritt.

Dieser Umstand veranlasste mich, den bei der Substitution der Fettsäuren stattfindenden Vorgang von etwas anderem Gesichtspunkte aus zu betrachten, als es bisher zu geschehen pflegte. Die Ueberlegung, welche ich mir im Folgenden mitzutheilen erlaube, lässt sogleich erkennen, dass unsere neuen Befunde keineswegs eine bestehende Analogie aufheben, sondern eine solche sogar viel deutlicher hervortreten lassen, als es bei der früheren, irrthümlichen Annahme über den Substitutionsvorgang der gechlorten Kohlenwasserstoffe der Fall war.

Die Fettsäuren werden in besonders leichter und glatter Weise substituirt — ähnlich wie die gechlorten Kohlenwasserstoffe bei dem von Franz Müller und mir angewandten Verfahren — wenn man sie in Gestalt ihrer Chloride und Bromide anwendet, bezw. durch Behandlung mit Halogen und Phosphor solche vorübergehend erzeugt. Geht Chloracetyl in sein Monochlorsubstitutionsproduct über, so entspricht dieser Vorgang völlig dem der Umwandlung von Chloräthyl in Aethylenchlorid:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.Cl \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ CH_2.Cl \end{matrix} \quad ; \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COCl \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ CO.Cl \end{matrix}$$

Für den Fall der Halogenirung der Essigsäure hat diese Betrachtung kein theoretisches Interesse, da hierbei ein verschiedenartiger Verlauf der Reaction überhaupt nicht möglich ist. Anders bei den höheren Homologen. Der Halogenirungsprocess der Propionsäure erscheint jetzt als ein vollkommenes Analogon der Chlorirung des Chlorpropyls, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2.Cl \end{array} \text{ giebt } \begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2.Cl \end{array} ; \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CO.Cl \end{array} \text{ giebt } \begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ CO.Cl \end{array}$$

Ebenso wenig, wie es möglich ist, das Chlor- oder Brompropyl durch directe Halogenirung in Trimethylenchlorid oder -bromid überzuführen, ist man im Stande, die Propionsäure durch Halogenirung in β-Halogenderivate überzuführen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2.Cl \end{array} \text{ giebt niemals } \begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2.Cl \end{array} ; \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ COCl \end{array} \text{ giebt niemals } \begin{array}{l} CH_2.Cl \\ CH_2 \\ COCl \end{array}$$

Wenn es hiernach nicht mehr auffällig erscheint, dass die Chloride oder Bromide der Fettsäuren bei der Halogenirung immer nur α-Derivate geben, so wird man ein gleiches auch für die Säuren selbst erwarten dürfen, wenngleich dieselben wie bekannt, weit schwieriger angegriffen werden als die Säurehalogenide. Dieselbe Rolle wie das Halogen in den Halogeniden spielt das Hydroxyl in den Säuren.

Man muss also bei derartigen Ueberlegungen nicht das Carboxyl, sondern vielmehr das Hydroxyl als negativen, dem Halogen vergleichbaren Atomcomplex betrachten. Wie mir scheinen will, steht dies Ergebniss in einem gewissen Einklang mit den Erwägungen, welche bezüglich der Benennung der organischen Säuren auf dem Genfer Nomenclatur-Congresse maassgebend gewesen sind.

Bei diesem Anlasse darf wohl die Frage aufgeworfen werden, wie die von dem Congresse für die Bezeichnung der Säuren gewählte Endsilbe »oïque« im Deutschen wiedergegeben werden soll. Der officielle Name der Propionsäure: »Acide propanoïque« liesse sich gut durch »Propansäure« übersetzen. Wie aber ist die officielle Bezeichnung der Bernsteinsäure »acide butane-di oïque« im Deutschen wiederzugeben? Etwa durch »Butan-di-Säure«? [1])

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Nachdem obiger Schlusssatz geschrieben, erhalte ich soeben die 7. Lieferung der 3. Auflage von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, in welchem die offizielle Bezeichnung der Fettsäuren als »Methansäure, Aethansäure, Butan-1,4-di-Säure« u. s. w. in der That durchgeführt ist. — Uebrigens erscheint die Bezeichnungsweise der einbasischen Säuren, wie sie von Beilstein angewandt wird, nicht völlig consequent, da z. B. die Diäthylessigsäure »Pentan-3-Carbonsäure« genannt wird, während, wie mir scheinen will, nach dem in Genf adoptirten Principe die Bezeichnung »Carbonsäure« als officieller Name für aliphatische Säuren überhaupt in Wegfall zu kommen hätte. V. Meyer.

492. O. Wallach und M. Kuthe: Ueber Menthylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit ist mitgetheilt worden[1]), dass durch Erhitzen von Menthon mit Ammoniumformiat und Verseifung der dabei entstehenden Formylverbindung Menthylamin gewonnen werden kann. Veranlasst durch diese Mittheilung, haben Andres und Andreef[2]) darauf hingewiesen, dass sie bereits früher durch Reduction von Menthonoxim zu einem Menthylamin gelangt sind. Eine etwas versteckte diesbezügliche Notiz in einem Referat in den »Berichten« war leider übersehen worden. Die Priorität der Darstellung eines Menthylamins gehört also unzweifelhaft den genannten russischen Chemikern[3]). Wenn der Gegenstand trotzdem von uns eingehender verfolgt worden ist, so geschah es aus folgenden Gründen. Einerseits war für die Fortführung der Versuche, welche im hiesigen Laboratorium über die Darstellung analoger Basen durch Einwirkung von Ammoniumformiat auf Ketone im Gang sind, die Kenntniss vom Verhalten des Menthons gegen jenes Reagens und namentlich auch die Kenntniss der Eigenschaften des Menthylamins eine unerlässliche Bedingung. Es bedarf nur des Hinweises darauf, dass ebenso wie das Carvol, $C_{10}H_{14}O$, unter entsprechenden Bedingungen direct in Hydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$, übergeht[4]) eine der neuerdings entdeckten, mit dem Campher isomeren Verbindungen, $C_{10}H_{16}O$, direct $C_{10}H_{19}NH_2$, d. h. Menthylamin geben könnte[5]). Ferner war aber, schon ehe die erwähnte Abhandlung von Andres und Andreef in diesen Berichten erschien, auch hier Menthylamin durch directe Reduction aus Links-Menthonoxim dargestellt und die Ueberzeugung gewonnen worden, dass die durch Reduction des Links-Menthonoxims einerseits und durch Umsetzung von Links-Menthon mit Ammoniumformiat andererseits entstehenden Basen in ihren Eigenschaften völlig verschieden seien.[6])

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3992.

[2]) ebenda XXV, 619.

[3]) Dieselben führen beiläufig einige Basen auf, welche früher als Menthylamin bekannt waren und die man von einem vollständig hydrirten Benzolring ableiten kann. Ich möchte nicht versäumen darauf hinzuweisen, dass ein vollständig hydrirtes Diamin mit ringförmiger Bindung auch seit längerer Zeit bekannt ist, nämlich das von Baeyer und Noyes (diese Berichte XXII, 2171) dargestellte *p*-Diamidohexamethylen. W.

[4]) Diese Berichte XXIV, 3987.

[5]) Ann. d. Chem. 272, 110 und 125.

[6]) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen vom 5. März 1892, S. 217, 233.

Die Siedepunkte der freien Basen zeigen allerdings keine wesentlichen Verschiedenheiten. Dagegen weichen die Eigenschaften aller bisher untersuchten Derivate ganz erheblich von einander ab. Die meist gut krystallisirten Verbindungen zeigen je nach ihrer Herkunft verschiedene Krystallform und namentlich ganz wesentlich verschiedene Schmelzpunkte, wie ein Blick auf die folgende Tabelle erkennen lässt:

Menthylamin-Derivate,

dargestellt aus Base, gewonnen aus:	Links-Menthonoxim durch Reduction	Links-Menthon und Ammoniumformiat.
Chlorhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 . HCl$	bei 280° noch nicht geschmolzen	Schmp. 189°
Formyl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH . COH$	Schmp. 102°	» 117—118°
Acetyl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH . COCH_3$	» 144°	» 168°
Propionyl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH . COC_2H_5$	» 89°	» 151°
Butyryl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH . COC_3H_7$	» 76—77°	» 106°
Phenyl-Menthylsulfoharnstoff $CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_{10}H_{19}\end{matrix}$	» 135°	» 178—179°

Die weitere Untersuchung lehrte, dass die aus dem Links-Oxim gewonnene Base und ihre sämmtlichen Derivate Linksdrehung, die Hauptmenge der aus dem Links-Menthon durch die Formylverbindung gewonnenen Base und ihre Derivate Rechtsdrehung zeigten. Weiter ergab sich, dass die Intensität der Drehung bei den ganz reinen correspondirenden Derivaten verschieden ist und dass die isomeren Körper mit entgegengesetztem Drehungsvermögen nicht im Stande sind, sich zu neuen, inactiven Verbindungen zu vereinigen. Ein Gemisch z. B. der ganz besonders schön krystallisirenden Rechts- und Links-Formyl-Menthylamine lässt sich durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln trennen. Die meist höher schmelzenden Rechts-Verbindungen erwiesen sich fast durchgehend schwerer löslich als die Linksverbindungen.

Nähere Mittheilungen darüber und über die zur Gewinnung von ganz reinem Rechts-Menthylamin aus Links-Menthon und Ammoniumformiat einzuschlagende Methode sollen einer ausführlicheren Abhandlung vorbehalten bleiben. Dasselbe gilt für die quantitativen optischen Bestimmungen, welche augenblicklich durch Hrn. A. Binz

ausgeführt werden. Das hier vorliegende, zwei vergleichbare Reihen umfassende Beobachtungsmaterial ist wohl geeignet, um unsere Kenntnisse zu erweitern bezüglich der Aenderung der Rotationsstärke von Substanzen, welche im Verhältniss der Homologie zu einander stehen.

Nachdem die abweichenden Eigenschaften der Rechts- und Links-Menthylamin-Derivate genau festgestellt waren, hat sich nachweisen lassen, dass aus Links-Menthon und Ammoniumformiat nicht ausschliesslich Rechts-Menthylamin entsteht, sondern auch immer etwas Links-Menthylamin und zwar ist letzteres identisch mit dem aus dem Oxim erhältlichen.

Es ist jedenfalls bemerkenswerth, dass Links-Menthon zum grossen Theil in eine rechtsdrehende Verbindung übergeht, unter Bedingungen, welche, wie der Versuch ja zeigt, die Bildung einer linksdrehenden erlauben. Man hätte eher erwarten sollen, dass bei der zur Anwendung gelangenden hohen Reactionstemperatur eine inactive Substanz entstehen würde. Die Temperatur scheint indess bei dem Inversionsvorgang keine wesentliche Rolle zu spielen. Wenigstens ist es bisher nicht gelungen, das Links-Formylmenthylamin (Schmp. 102°) bei der trockenen Destillation und selbst bei längerem Erhitzen auf diejenige Temperatur, bei welcher sich Links-Menthon mit Ammoniumformiat zu Rechts-Menthylamin umsetzt, in das bei 117—118° schmelzende Rechts-Formylmenthylamin überzuführen. Offenbar sind für die Umwandlung also nur chemische Einflüsse maassgebend, wie Aehnliches von Beckmann bezüglich der Invertirung von Menthon durch Schwefelsäure nachgewiesen worden ist. [1])

Die oben kurz beschriebenen Menthon-Derivate haben nun im Vergleich zu den von Beckmann untersuchten den Vorzug, dass sie in beiden Reihen gut krystallisiren. Daher liess sich die Thatsache ganz sicherstellen, dass die in entgegengesetztem Sinne drehenden, correspondirenden Menthon-Derivate in reinem Zustande das Licht ungleich stark ablenken und dass die Bildung inactiver Modificationen durch den inneren Bau der Moleküle sehr erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.

In Rücksicht auf die hier in Betracht kommenden, für die Stereochemie so sehr interessanten Fragen [2]) soll jetzt festgestellt werden, wie Rechts-Menthon sich beim Erhitzen mit Ammoniumformiat verhält. Es fragt sich ferner, ob die durch Reduction aus Rechts-Menthonoxim inzwischen erhaltene Base [3]) identisch mit der oben be-

---

[1]) Ann. d. Chem. 250, 323.

[2]) Auf diesen auch schon von Beckmann behandelten Punkt (l. c. S. 360) einzugehen, wird erst nach Abschluss der Arbeit am Platz sein.

[3]) Vergl. die Arbeit von Andres und Andreef, l. c. S. 621.

schriebenen rechtsdrehenden sein wird, oder ob mehr als zwei Menthylamine darstellbar sind.

Dass den beiden jetzt bekannten, so verschiedenen Menthylaminen auch zwei Menthole von ganz verschiedenen Eigenschaften entsprechen müssen, liegt auf der Hand. Da wir aber durch freundliche Privatmittheilung des Hrn. Prof. Markownikoff davon unterrichtet sind, dass im Moscauer Laboratorium die Umwandlung von Menthylamin in ein flüssiges Menthol angestrebt wird, stehen wir von Versuchen nach dieser Richtung selbstverständlich ab, da uns nichts ferner liegt, als den dortigen Arbeiten vorgreifen zu wollen. Uebrigens ist auf synthetischem Wege auch schon A. Berckenheim [1]) gelegentlich seiner trefflichen Arbeiten über Menthol zu einem flüssigen Isomeren dieses Körpers gelangt.

493. Julius Troeger: Notiz über Meta- und Paraldehyd.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Ein vor ca. 10 Jahren von der Firma Kahlbaum-Berlin bezogenes reines Präparat von Metaldehyd, das seit Jahren mir als tadellos in der Erinnerung steht, zeigte vor kurzem eine auffallende Veränderung, indem ein beträchtlicher Antheil des ursprünglich festen, krystallinischen Körpers durch eine Flüssigkeit ersetzt war. Die nähere Untersuchung ergab, dass der flüssige Theil des Präparates, eine geringe Menge von Acetaldehyd abgerechnet, im Wesentlichen aus Paraldehyd bestand.

Der durch fractionirte Destillation von Acetaldehyd befreite Paraldehyd ging glatt bei 123° (soll 125°) über, besass bei 15° das specifische Gewicht 0.990 (soll 0.987), erstarrte in einem Kältegemisch und lieferte bei einer Moleculargewichtsbestimmung, welche mit Hülfe des Eijkmann'schen Apparates unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel ausgeführt wurde, den Werth M = 140, während sich für den Paraldehyd M = 132 berechnet.

Dass der feste Rückstand noch unveränderter Metaldehyd war, konnte nicht allein durch gewisse Identitätsproben, sondern auch durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach obiger Methode er-

[1]) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1892, S. 18.

härtet werden. Wenn auch die Resultate der letztgenannten Bestimmung nicht gerade sehr befriedigende waren (es ist dies, wie Controlbestimmungen an reinem Metaldehyd lehrten, wohl auf eine geringe Zersetzung des Metaldehyds durch die warme Carbolsäure zurückzuführen), so ging doch daraus zur Genüge hervor, dass in dem Metaldehyd ein Dreifaches des Acetaldehyds und mithin ein Isomeres des Paraldehyds vorliegt, was schon von Hanriot und Oeconomides[1]) durch Dampfdichtebestimmungen nachgewiesen ist.

Nachdem ich am Metaldehyd eine, nach meinem Dafürhalten bisher noch nicht beobachtete Umwandlung in Paraldehyd erkannt, war es von Interesse, eine Prüfung an dem in der Sammlung befindlichen Paraldehyd vorzunehmen. Auch hier konnte ich eine Veränderung des Productes nachweisen, und zwar eine Entpolymerisation zu Acetaldehyd.

Bis auf eine geringe Menge unveränderten Paraldehydes ging nämlich bei der fractionirten Destillation Acetaldehyd vom Siedepunkte 22—25° über.

Was nun beide oben angeführten Umwandlungen bewirkt haben mag, ist mir vorderhand noch unklar, denn wenn auch die Präparate nicht im Dunkeln gestanden, so sind sie doch immer vor directem Sonnenlicht geschützt gewesen und ist es besonders auffallend, dass diese Veränderung erst nach Jahren (ob plötzlich oder nach und nach, das entzieht sich meiner Beurtheilung) sich vollzogen hat.

Nach Kekulé und Zincke vermögen zwar fremdartige Stoffe die Ueberführung des Acetaldehyds in die genannten Polymeren zu bewirken, jedoch scheint das umgekehrte Verhalten bis jetzt noch nicht beobachtet zu sein.

494. Joseph Klein: Ueber das Santonin.

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In der Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Santonin[2]) habe ich die Einwirkung des Broms in eisessigsaurer Lösung, der Chlorwasserstoffsäure und des Phosphorpentachlorids geprüft.

Bringt man äquimoleculare Mengen Brom und Santonin in eisessigsaurer Lösung zusammen und giesst nach mehrstündigem Stehen in Wasser, so erhält man Santoninacetatdibromid $C_{15}H_{18}O_3 . C_2H_4O_2 . Br_2$.

[1]) Ann. chim. [5] 25, 227.

[2]) Arch. d. Pharm. 1892, 499.

Mehr Brom wird auch nicht aufgenommen, wenn auf 1 Mol. Santonin 2 Mol. Brom verwendet werden. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in festen zusammenhängenden Krystallen, welche sich schon kurz über 60° zersetzen und auch nur bei Lichtabschluss beständig sind. Bei Lichtzutritt dagegen tritt unter Austritt von Essigsäure, unter Bromwasserstoffentwicklung und unter Erweichung eine tiefgehende Zersetzung ein. Nach Allem ist das Santoninacetatdibromid ein Molecularadditionsproduct.

	Berechnet	Gefunden				
$C_{15}H_{18}O_3 . C_2H_4O_2 . Br_2$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	43.77	43.98	—	—	—	— pCt.
H	4.70	4.64	—	—	—	— »
Br	34.33	—	34.25	34.22	34.26	34.21 »

Durch Kochen des Santoninacetatdibromids mit Alkohol und Anilin entsteht Monobromsantonin $C_{15}H_{17}BrO_3$, welches aus verdünntem Alkohol in schönen Blättchen krystallisirt und bei 149 bis 151° sich unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Nach seinem Verhalten gegen Salpetersäure ist in dem Monobromsantonin das Brom in dem Kern enthalten.

Ber. für $C_{15}H_{17}BrO_3$		Gefunden		
C	55.38	55.34	—	pCt.
H	5.23	5.29	—	»
Br	24.61	—	24.24	»

Kocht man das Santoninacetatdibromid mit wässrig-alkoholischer Kali- oder Natronlauge, so wird Santonin wieder zurückgebildet.

Durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ätherische und alkoholische Lösungen des Santonins konnten keine Chlorhydrate erhalten werden; aus den entstehenden gelben bis orangegelben Flüssigkeiten konnte nur Santonin wieder zurückgewonnen werden.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Santonin wird ein Chlorid mit 24.72 bezw. 24.75 pCt. Chlor erhalten, entsprechend der Vertretung zweier Sauerstoffatome und zweier Wasserstoffatome durch 2 Atome Chlor (berechnet für $C_{15}H_{16}Cl_2O$: Cl = 25.08). Nach dem Verhalten gegen Salpetersäure stehen beide Chloratome in der Seitenkette.

Die ausführliche Beschreibung obiger Reactionen wird wiederum im Archiv der Pharmacie erfolgen. Die sich aus den Reactionen ergebenden Schlussfolgerungen über die Constitution des Santonins widersprechen vollständig der Auffassung Cannizzaro's, Pawlewski's, Gucci's und Grassi-Cristaldi's.

Darmstadt, den 8. November 1892.

495. F. Eckstein: Ueber das Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsproducte.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

W. v. Miller und Rohde haben kürzlich [1]) nachgewiesen, dass das von Reissert [2]) hergestellte Phenylhydrazidopropionitril nicht, wie dieser Forscher glaubte, unsymmetrisch, sondern vielmehr symmetrisch zusammengesetzt ist. Das Gleiche musste denn auch für das Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsproducte

$$\underset{\text{unsymmetrisch}}{C_6H_5N(NH_2).C(CH_3)_2.COOH}, \quad \underset{\text{symmetrisch}}{C_6H_5NH.NH.C(CH_3)_2.COOH}$$

und die diesbezüglich von mir auf Anregung des Hrn. Prof. v. Miller angestellte Untersuchung hat dies auch zweifellos erwiesen, indem das durch Anlagerung von Blausäure an Acetonphenylhydrazon entstehende Nitril, das wohl nur ein symmetrisches Phenylhydrazinderivat sein kann, völlig identisch ist mit dem von Reissert aus Acetoncyanhydrin und Phenylhydrazin dargestellten Product [3]).

Inzwischen hat Reissert in einer letzthin [4]) erschienenen Publication die Richtigkeit der Auffassung der Herren v. Miller und Rohde für das Phenylhydrazidopropionitril einwandslos zugestanden.

Noch mögen die Beobachtungen, die ich beim Verseifen des Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils gemacht habe, dem experimentellen Theil in Kürze vorausgeschickt werden.

Reissert hatte beim Verseifen grosse Schwierigkeiten. Mit concentrirter wässriger Salzsäure blieb das Nitril nach seinen Angaben selbst bei 14tägigem Stehen der Lösung unverändert [5]). Beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure erhielt er statt des erwarteten Amids ein Imid [6]). Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure endlich kam er nicht zu der gewünschten Phenylhydrazidoisobutter-

[1]) Diese Berichte XXV, 2065.

[2]) Diese Berichte XVII, 1456.

[3]) A priori muss man für das Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril die Formel: $(CH_3)_2.C.(CN).NH.NH.C_6H_5$ annehmen. Reissert (Ber. XXV, 2705) hält es jedoch mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Bischoff und Mintz über die Anilido- und Toluidoisobuttersäuren (diese Berichte XXV, 2326) für möglich, dass denselben die Formel: $CH_3.CH(CN)CH_2.NH.NH.C_6H_5$ zukommt.

[4]) Diese Berichte XXV, 2701.

[5]) Diese Berichte XVII, 1459.

[6]) Diese Berichte XVII, 1460.

säure, sondern zu deren Anhydrid [1]). Die freie Säure konnte Reissert überhaupt nicht erhalten; dieselbe soll sich vielmehr beim Freiwerden sofort in Wasser und ihr Anhydrid zersetzen. [2])

Diese von Reissert gefundenen Schwierigkeiten sind nun grösstentheils nicht vorhanden.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht aus dem Nitril statt der freien Säure allerdings deren Anhydrid, denn die freie Säure geht, wie ich fand, durch concentrirte Schwefelsäure in das Anhydrid über. Dagegen findet ein freiwilliger Zerfall der Säure in Wasser und in Anhydrid, wie ihn Reissert (l. c.) beobachtet haben will, durchaus nicht statt. Die freie Säure ist vielmehr verhältnissmässig beständig und wird ohne Schwierigkeiten erhalten, wenn man die Verseifung mit concentrirter Salzsäure vornimmt und es erscheint unverständlich, dass Reissert diese Verseifung nicht durchzuführen vermochte.

Mit alkoholischer Salzsäure erhielt ich in ganz normaler Weise das Amid und nicht Reissert's Imid von der Formel:

$C_6H_5 . NH(NH_2) . C.(CH_3)_2 . CO . NH . CO.(CH_3)_2 . C.(NH_2) . NH . C_6H_5$.

Unverständlich ist allerdings, dass mein Amid den von Reissert für sein Imid angegebenen Schmelzpunkt (117°) zeigte, aber die von mir erhaltenen analytischen Zahlen beweisen mit Sicherheit, dass das Amid vorlag. Dem gegenüber weisen die analytischen Resultate Reissert's auf's Unzweideutigste auf seine Imidformel hin. Es besteht also hier ein Widerspruch, den zu lösen mir bisher nicht gelungen ist. Ein Imid konnte ich trotz vieler Bemühungen überhaupt nicht finden.

Experimentelles.

Acetonphenylhydrazon. Nach Angaben von E. Fischer [3]) verfahrend, gab ich zu 100 g Phenylhydrazin nach und nach soviel käufliches Aceton hinzu, bis die gelbe Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Nach der Trennung von dem reichlich abgeschiedenen Wasser mittels Kaliumcarbonat destillirte ich im Vacuum und erhielt so das Hydrazon als eine gelbe, ölige Flüssigkeit.

Anlagerung von Blausäure an Acetonhydrazon.

Ich versetzte Acetonhydrazon in ätherischer Lösung mit etwa dem doppelten der berechneten Menge concentrirter Blausäure, liess einen Tag lang stehen und verdunstete dann den Aether und die überschüssige Blausäure. Es schied sich dabei ein Nitril ab, welches aus Aether in schönen, weissen, monoklinen Tafeln krystallisirte, deren

---

[1]) Diese Berichte XVII. 1459.
[2]) Diese Berichte XVII, 1460.
[3]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 236, 126.

Ecken an der längeren Achse meist abgestumpft waren. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 70°. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. — Nach seinen physikalischen Eigenschaften ist demnach dieses Nitril als identisch mit dem von Reissert auf anderem Wege erhaltenen Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril zu betrachten.

Ber. für $C_{10}H_{13}N_3$		Gefunden	
H	7.43	7.6	— pCt.
C	68.57	68.4	— »
N	24.00	— 24.16	»

Bequemer erhielt ich das Nitril, wenn ich nach der bei den Schiff'schen Basen im hiesigen Laboratorium angewandten Methode [1]) zu einer Lösung von Phenylhydrazin und concentrirter Blausäure in Aether unter Eiskühlung die berechnete Menge Aceton gab und die Mischung zwei Stunden lang in einer Druckflasche bei allmählichem Anwärmen im Wasserbade bis zum Sieden erhitzte. Die Ausbeute ist dann fast quantitativ.

Darstellung des Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils nach Reissert.

Ich arbeitete genau nach der Vorschrift Reissert's [2]) und fand dessen Angaben in jeder Hinsicht bestätigt. Die von ihm für sein Nitril angegebenen Eigenschaften entsprechen auf's Genaueste den Eigenschaften des nach den vorerwähnten Methoden dargestellten Nitrils.

Verseifung des Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils mit gasförmiger Salzsäure.

Um zugleich auch durch den Vergleich der Verseifungsproducte Gewissheit über die Identität der Nitrile zu erhalten, löste ich, mich wiederum an die Vorschrift Reissert's [3]) haltend, je 10 g der auf verschiedene Weise erhaltenen Nitrile in je 100 g absolutem Alkohol und leitete unter guter Eiskühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung wurde das zurückbleibende, chokoladenbraune, salzsaure Salz mit Ammoniak zersetzt und der sich abscheidende basische Körper, ein braunes Oel, mit Benzol aufgenommen. Beim Verdunsten der benzolischen Lösung scheidet sich ein gelblich weisser, durch Verunreinigungen besonders auf der Oberfläche schmutzig blaugrün gefärbter Körper ab, welcher durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol als weisses

[1]) Diese Berichte XXV, 2032.
[2]) Diese Berichte XVII, 1454.
[3]) Diese Berichte XVII, 1451.

seideglänzendes Pulver vom Schmelzpunkt 117° erhalten wird. Die Ausbeute betrug ca. 45 pCt.

Ber. für $C_{10}H_{15}N_3O$		Gefunden	
H	7.7	7.95	— pCt.
C	62.1	62.06	— »
N	21.76	—	22.13 »

Das gleiche Verseifungsproduct gab mein Nitril. Beide schmelzen bei 117° und lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Aus Alkohol krystallisiren sie in monoklinen Pyramiden, oder in monoklinen Täfelchen, welche beinahe die Form länglicher Rechtecke besitzen. Durch die Analyse, sowie durch die Ueberführbarkeit in die zugehörige Säure erwies sich der Körper als das Amid der Phenylhydrazidoisobuttersäure.

Reissert hält dieses Verseifungsproduct wie erwähnt für ein Imid, welches sich durch Austritt von einem Molekül Ammoniak aus zwei Molekülen Amid in folgender Weise bilden sollte:

$$C_6H_5 . NH(NH_2) . C . (CH_3)_2 \quad (CH_3)_2C . (NH_2)NH . C_6H_5$$
$$CONH_2 \quad HNH—CO$$

und stützt diese Ansicht mit der beim Einleiten von Salzsäuregas während der Darstellung beobachteten Salmiakausscheidung, welche der theoretischen Menge entsprechen soll. Die Ausscheidung von Salmiak muss ich bei einigen der von mir ausgeführten Versuche bestätigen, doch fand dieselbe nur dann statt, wenn ich mit zu wenig Alkohol und bei zu schlechter Kühlung operirte. Die Ausbeute am Verseifungsproduct war aber dann so gering, dass ich das Experiment für misslungen halten musste.

Verfuhr ich dagegen in der oben angegebenen Weise, so erfolgte keine Salmiakausscheidung und ich erhielt das Amid in guter Ausbeute. Angenommen indess, es hätte sich bei eingetretener Ausscheidung von Salmiak ein Imidkörper gebildet, was theoretisch nicht unmöglich wäre, so könnte derselbe nur in den dabei reichlich aufgetretenen Schmieren oder in den Mutterlaugen zu suchen sein. Aus diesen gewann ich aber mein Verseifungsproduct nicht, ebensowenig wie Reissert seinen Angaben nach das seinige; er muss demnach doch wohl denselben Körper wie ich, nämlich das Amid unter den Händen gehabt haben.

Verseifung des mit Acetonhydrazon hergestellten Nitrils durch concentrirte wässrige Salzsäure.

Reissert giebt an, dass das Nitril mit concentrirter wässriger Salzsäure selbst bei 14tägigem Stehen unverändert bleibe [1]). Ich fand

[1]) Diese Berichte XVII, 1458.

dagegen, dass die Verseifung glatt vor sich geht, wenn man das Nitril in der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure in der Kälte löst und 10 bis 12 Tage lang stehen lässt. Darauf wird mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisirt, worauf das Amid sich als gelblichweisse Masse reichlich abscheidet. Aus Benzol umkrystallisirt, erhält man es, wie das nach der Reissert'schen Methode hergestellte Amid, als seideglänzendes Krystallpulver mit dem Schmelzpunkt 117°. Die Ausbeute betrug ca. 80 pCt. Aus Alkohol krystallisirt es wie jenes in monoklinen Pyramiden oder Täfelchen und auch die Analyse stimmt auf das Amid. Beide Körper sind also zweifellos identisch.

Ber. für $C_{10}H_{15}N_3O$		Gefunden	
H	7.7	7.78	— pCt.
C	62.1	62.4	— »
N	21.76	—	21.71 »

Zum Vergleiche wurde auch das auf dem anderen Wege gewonnene Nitril auf diese Weise verseift. Dasselbe lieferte ein ganz gleiches Verseifungsproduct.

Phenylhydrazidoisobuttersäure.

Dieselbe ist leicht und in quantitativer Ausbeute zu erhalten, wenn man das Amid in salzsaurer Lösung längere Zeit kocht. Ich löste zu diesem Zwecke je 10 g von dem nach beiden Methoden hergestellten Nitril in der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure, liess so lange stehen, bis die Verseifung zum Amid vollzogen war und dampfte dann die Lösung auf dem Wasserbade ein, bis die Hauptmenge der überschüssigen Säure verjagt war. Das rückständige salzsaure Salz wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniak zerlegt, wobei die Phenylhydrazidoisobuttersäure als hellbraune Masse abgeschieden wurde. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol wird dieselbe fast weiss erhalten mit dem Schmelzpunkt bei 165—166°. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in weissen seideglänzenden länglichen monoklinen Täfelchen, ebenso aus Wasser, jedoch wirkt letzteres beim Kochen zersetzend auf sie ein.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$		Gefunden		
H	7.2	7.55	7.51	— pCt.
C	61.85	61.92	61.89	— »
N	14.43	—	—	14.56 »

Das salzsaure Salz der Säure erhält man, wenn man dieselbe in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung bis zu einer gewissen Concentration eindampft. Es krystallisirt aus Aether in vierseitigen Pyramiden mit abgestumpfter Spitze und schmilzt bei 182°.

Anhydrid der Phenylhydrazidoisobuttersäure.

Dasselbe wurde nach der Vorschrift Reissert's erhalten. Ausserdem erhielt ich es aber auch bei der Behandlung der Phenylhydrazidoisobuttersäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die Darstellung nach meinem Verfahren geschah in der Art, dass ich die Phenylhydrazidoisobuttersäure in der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure löste, die Lösung einige Tage stehen liess und dieselbe dann nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak mit Aether ausschüttelte. Ich erhielt dann das Anhydrid in weissen durchsichtigen Blättchen.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$		Gefunden		
H	6.81	9.45[1])	8.20	—	— pCt.
C	68.18	68.04	68.62	—	— »
N	15.90	—	—	16.6	16.2 »

Reduction des Amids.

Reissert stützte seine Auffassung von der Constitution der vorliegenden Körper auf die Resultate, die ihm die Reduction des Imids (Amids) gegeben hatte. War dasselbe asymmetrisch zusammengesetzt, so war die Abspaltung von Ammoniak zu erwarten:

$$(CH_3)_2C(C_6H_5N.NH_2).COOH + H_2 = NH_3 + C_6H_5NH.C(CH_3)_2.COOH,$$

während es bei symmetrischer Constitution sich wie alle Hydrazokörper verhalten und Anilin abspalten musste:

$$C_6H_5.NH.NH.C(CH_3)_2.COOH + H_2 = C_6H_5.NH_2 + NH_2.C(CH_3)_2.COOH.$$

Reissert fand als Spaltungsproducte Anilidoisobuttersäure und Ammoniak[2]) und erklärte somit sein Nitril und dessen Verseifungsproducte für asymmetrisch. Ich wiederholte den Versuch Reissert's, indem ich 5 g Amid während 8 Stunden der Wirkung von nascirendem Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure aussetzte. Darnach übersättigte ich den 4. Theil der Lösung mit Natronlauge, worauf ich eine Probe davon zur Prüfung auf Ammoniak erwärmte. Das Auftreten des letzteren konnte deutlich wahrgenommen werden, und soll dasselbe nach Reissert von dem abgespaltenen isolirt stehenden Stickstoffatom herrühren. Da jedoch, wie ich später zeigen werde, bei der Reduction das Amid zur Säure verseift wird, so möchte ich

[1]) Unbegreiflicher Weise fiel der Wasserstoff immer zu hoch aus, aber Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt schliessen jeden Zweifel aus.

[2]) Diese Berichte XVII, 1462.

das Auftreten von Ammoniak diesem Processe zuschreiben. Die übrige alkalische Lösung wurde zur Prüfung auf Anilin mit Wasserdampf überdestillirt; es war indessen Anilin nicht nachzuweisen. Bei einem zweiten, etwas länger dauernden Reductionsversuch erhielt ich dagegen eine schwache Reaction auf Anilin. Aus den restirenden drei Vierteln der mit Zinn und Salzsäure behandelten Lösung wurde das Zinn mittels Schwefelwasserstoff gefällt und aus dem neutralisirten Filtrate nach dem Eindampfen ein hellbrauner Körper isolirt, welcher nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 165° hatte und durch seine Löslichkeit in Alkalien als Säure und zwar als die Phenylhydrazidoisobuttersäure erkannt wurde, worauf auch die Analysen stimmten. Dieselbe war hier offenbar als Verseifungsproduct des Amids entstanden. Um Spaltungsproducte dieser Säure zu erhalten, wurde bei zwei weiteren Versuchen gleich die Säure der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen, einmal 9½ Stunden, das andere Mal 12 Stunden lang. Hierbei trat nun reichlich Abspaltung von Anilin ein, welches schon bei der Destillation mit Wasserdampf im Kühlrohr mit dem Auge und am Geruch leicht zu erkennen war. Die Abspaltung von Anilin geht indessen so langsam vor sich, dass ich bei der ersten der beiden letzten Reductionen von 3 g Säure nach dem Ausfällen des Zinns etc. fast 2 g Säure wieder zurück erhielt. Bei der zweiten Reduction betrug indessen die zurückgewonnene Säure bedeutend weniger. Es weisen also die von mir erhaltenen Spaltungsproducte auf die symmetrische Form des Amids hin, während ich Anilidoisobuttersäure nicht finden konnte. Ganz neuerdings hat nun Reissert durch Versuche mit dem Ester der Phenylhydrazidopropionsäure glaubhaft gemacht, dass die Entstehung der Anilidosäure nicht auf einem Reductionsprocess beruht, sondern auf einer Herausspaltung von Ammoniak unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure. Hiernach würde natürlich das Auftreten von Anilidoisobuttersäure bei der Reduction des Amids überhaupt nichts für die unsymmetrische Constitution beweisen. Ausserdem aber möchte ich, ohne die Möglichkeit einer Bildung der Anilidoisobuttersäure bestreiten zu wollen, darauf hinweisen, dass die bisherigen von Reissert gegebenen Daten doch nicht genügen dürften, um ihre Bildung als zweifellos erscheinen zu lassen; es wäre daher wünschenswerth, wenn Reissert eine Analyse nachbringen und auch die Spaltung der Phenylhydrazidoisobuttersäure wiederholen würde.

Oxydation der Phenylhydrazidoisobuttersäure mittels Thierkohle.

Beim Kochen der in Natronlauge gelösten Säure mit Thierkohle erhielt ich eine Säure vom Schmelzpunkt 132° (ungenau), welche

nicht wie die von W. v. Miller und Rhode[1]) in analoger Weise erhaltene Phenylhydrazinbrenztraubensäure beim Neutralisiren sofort ausfällt, sondern erst durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde. Die Untersuchung derselben steht noch aus.

496. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[IV. Mittheilung.]

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

In einer Notiz gleichen Titels[2]) gab ich an, dass Chinolinjodmethylat und -äthylat, mit Alkalien und Ferricyankalium behandelt, die entsprechenden Chinolone liefern. Seitdem habe ich gefunden, dass die Chinolone auch bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels entstehen, wenn eine concentrirte Lösung der Jodalkylate mit Alkali versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt wird. Das übergehende Wasser enthält ansehnliche Mengen Chinolon gelöst, während das zugleich übergehende scharf riechende Oel hauptsächlich aus Alkylhydrochinolin besteht, das sich wahrscheinlich vom *n*-α-Dihydrochinolin ableitet und dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Dennoch theile ich diese Versuche schon jetzt mit, da sie den Ausgangspunkt einer Betrachtung bilden, welche einerseits eine Erklärung für die Entstehung der Hofmann'schen Basen aus Pyridinjodalkylaten geben, andererseits für die ätherlöslichen sogenannten Chinoliniumbasen eine mit den Ammoniumhydroxyden isomere Formel wahrscheinlich machen.

Die Zersetzung des Chinolinjodmethylates lässt sich durch die Formel

$$2\,C_9H_7NCH_3J + 2\,KOH = C_9H_8NCH_3 + C_9H_6ONCH_3 + 2\,JK + H_2O$$

ausdrücken. Vollkommen analog verläuft die Zersetzung des Pyridinjodmethylates:

$$2\,C_5H_5NCH_3J + 2\,KOH = C_5H_6NCH_3 + C_5H_4ONCH_3 + 2\,JK + H_2O.$$

Pyridinjodmethylat. Methylhydropyridin. *n*-Methylpyridon.

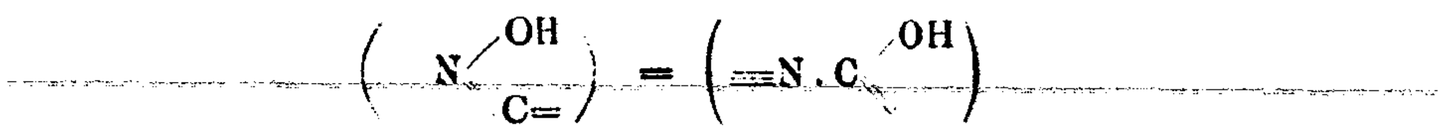
Doch scheint das Pyridon während der Reaction weitere Veränderungen zu erleiden und ist aus dem Destillat nicht in fassbaren Mengen zu isoliren.

[1]) Diese Berichte XXV, 2067.

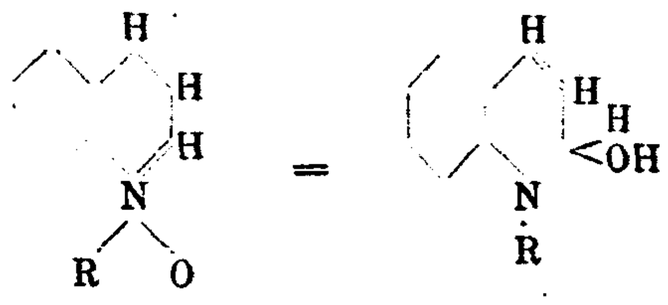
[2]) Diese Berichte XXV, 443.

Aus den klassischen Untersuchungen von A. W. von Hofmann wissen wir, dass die Ammoniumhydroxyde beim Erhitzen sich in der Weise zersetzen können, dass die Hydroxylgruppe sich vom Stickstoff ablöst und mit einem sich ebenfalls vom Stickstoff abtrennenden Kohlenstoffrest als Alkohol austritt:

Ist nun aber der Kohlenstoff durch eine zweite Bindung mit dem Stickstoff verknüpft, so drückt sich derselbe Process blos in einer intramolecularen Umlagerung aus und die entstehende Alkoholgruppe bleibt mit dem Stickstoff verbunden:



Somit würde die Verwandlung eines Chinoliniumhydroxydes in ein Oxydihydrochinolin, wie ich es früher [1]) angenommen



durchaus nicht unwahrscheinlich sein. Das Oxydihydrochinolin aber zersetzt sich weiter gemäss der ersten oben gegebenen Gleichung in ein Oxydationsproduct und ein Reductionsproduct, (etwa wie Benzaldehyd in Benzoësäure und Benzylalkohol zerfällt). Die Aufklärung des inneren Mechanismus dieser letzteren Reaction muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

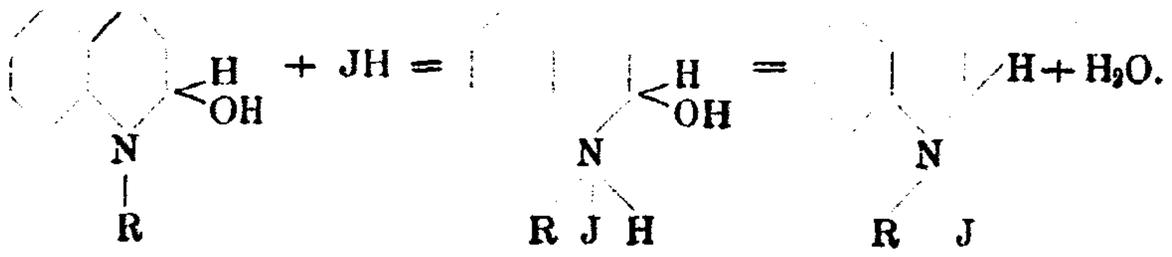
Nimmt man nun die Wanderung der Oxygruppe als wahrscheinlich an, so steigt die Vermuthung auf, dass die ätherlöslichen, bis heute allgemein als quarternäre Ammoniumbasen bezeichneten Verbindungen, für die ich die empirische Formel der Ammoniumhydroxyde festgestellt habe, bereits die umgelagerte isomere Form von tertiären Oxyhydrobasen haben.

In der That befinden sich ihre Reactionen und Eigenschaften mit dieser Annahme in vollkommener Uebereinstimmung.

Uebrigens ist diese Formel bereits von Bernthsen für die Base aus Phenylacridin aufgestellt und verworfen worden, weil sie die Rückbildung der Ammoniumsalze bei Einwirkung von Säuren nicht

[1]) Journ. für prakt. Chem. 45.

erkläre. Doch sehe ich hier keine Schwierigkeit. Es wird sich zuerst ein Salz der Dihydrobase bilden, welches Wasser abspaltet und in das Ammoniumsalz übergeht, z. B.



Die sogenannten Alkoholate wären nach der veränderten Auffassung der Basen als Sauerstoffäther aufzufassen.

Einige experimentelle Stützen für die neue Formel hoffe ich aus dem Studium der Einwirkung von Brom und Jod auf die Base und Alkoholverbindungen aus Phenylacridinjodmethylat zu gewinnen, sowie aus der trockenen Destillation derselben.

---

497. E. Noelting, E. Grandmougin und O. Michel: Ueber die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) aus aromatischen Azoimiden.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]

(Vorgetragen von Hrn. O. N. Witt.)

In einer vorlaufigen Mittheilung[1]) ist angegeben worden, dass Dinitrodiazobenzolimid sich unter dem Einfluss alkoholischer Kalilauge in Stickstoffwasserstoffsäure und Dinitrophenol spaltet, nach der Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_2N_3 + 2\,KOH = C_6H_3(NO_2)_2OK + N_3K + H_2O.$$

Es war vorauszusehen, dass auch andere aromatische Azoimide sich in ähnlicher Weise zersetzen würden und die neue Reaction lud nach verschiedenen Richtungen zu weiterem Ausbau ein. Wir haben uns zum Studium derselben mit Hrn. Oscar Michel vereinigt und theilen im Folgenden in Kürze die bis jetzt erhaltenen Resultate mit. Eine ausführlichere Beschreibung derselben und besonders auch die zur Ermittelung der besten Bedingungen ausgeführten längeren Versuchsreihen finden sich in der Doctor-Dissertation des Hrn. Michel, welche demnächst im Druck erscheinen wird.

[1]) Noelting und Grandmougin, diese Berichte XXIV, 2546.

Die Reaction ist in manchen Fällen durchaus nicht glatt und liefert zahlreiche Nebenproducte.

p-Nitrodiazobenzolimid, (4) $NO_2 . C_6 H_4 N\langle^{N}_{N}\rangle\cdot\cdot(1)$

Zur Darstellung desselben wird *p*-Nitranilin wie üblich diazotirt und die klare filtrirte Lösung der Diazoverbindung mit der theoretischen Menge Brom (1 Molekül), in concentrirter Bromkaliumlösung (mindestens 1 Molekül Bromkalium enthaltend) gelöst, versetzt. Das Diazoperbromid scheidet sich als voluminöser gelber Niederschlag ab. Bei letzterer Reaction erwärmt sich die Flüssigkeit nicht. Das abfiltrirte und mit Eiswasser ausgewaschene Perbromid wird nun in kleinen Portionen in durch hineingeworfene Eisstücke gekühltes wässriges Ammoniak unter fortwährendem Umrühren eingetragen.

Die Reaction bei der Umsetzung in das Azoimid ist eine ziemlich heftige; das Perbromid verändert sein Aussehen und das gebildete Diazoimid scheidet sich als leichter graugelber Niederschlag aus. Durch Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man dasselbe in Form hellgelber glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 71°[1]). Das ganz reine Product ist schneeweiss, färbt sich aber am Lichte bald gelb; es schmilzt bei 74°. Es ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Eisessig u. s. w., sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem. Mit Wasserdampf verflüchtigt es sich; durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) entsteht *p*-Phenylendiamin neben Ammoniak.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf *p*-Nitrodiazobenzolimid.

Die para-ständige Nitrogruppe ertheilt dem Benzolrest schon einen genügend negativen Charakter, um die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Verseifung mittels alkoholischer Kalilauge zu erlauben[2]). Die Ausbeute ist leider keine befriedigende; sie ist je nach Concentration der alkoholischen Kalilauge, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur eine sehr verschiedene. Nach zahlreichen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste erwiesen: Man löst einen Theil gepulvertes Aetzkali in 10 Theilen ab-

---

[1]) Griess, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giessen, Ricker), 1866, 456.

[2]) Diazobenzolimid $C_6 H_5 N_3$ liefert, wie zu erwarten war, bei Einwirkung sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge (selbst unter Druck keine Stickstoffwasserstoffsäure.

solutem Alkohol auf, lässt die Lösung erkalten und trägt dann langsam 1 Theil *p*-Nitrodiazobenzolimid ein. Letzteres löst sich leicht auf, indem sich die Flüssigkeit tiefroth färbt. Alsdann wird das Gemisch 48 Stunden auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erwärmt. Nun werden zwei Drittel des Alkohols abdestillirt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt: die gebildete Stickstoffwasserstoffsäure destillirt mit den Alkohol- und Wasserdämpfen über. Diese Operation ist absolut gefahrlos. Die Ausbeute wird bestimmt durch Titriren mit Normalalkali unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indicator. Um die so erhaltene Stickstoffwasserstoffsäure von dem beigemengten Alkohol zu befreien, wird sie mit Alkali neutralisirt und die Lösung zur Trockne eingedampft [1]). Das rückständige Stickstoffnatrium wird mit Wasser aufgenommen und nach Ansäuern mit Schwefelsäure abermals destillirt. Man erhält so reine wässerige Stickstoffwasserstoffsäure.

War die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf das Diazoimid nicht beendet, so destillirt letzteres z. Th. noch unverändert mit der Stickstoffwasserstoffsäure über, und muss dann, bevor man die angegebene Reinigung vornimmt, durch Filtriren entfernt werden. Man erhält nach dieser Methode eine Ausbeute von ca. 40 pCt. der Theorie an reiner Stickstoffwasserstoffsäure.

Der Grund der so niedrigen Ausbeute ist namentlich darin zu suchen, dass das angewandte Verseifungsmittel zugleich ein Reductionsmittel ist. Als letzteres wirkt es nämlich in folgendem Sinne:

$$NO_2 . C_6 H_4 N{<}^{N}_{N} + H_2 = C_6 H_4{<}^{NH_2}_{NO_2} + N_2.$$

Die Verseifung und die Reduction gehen stets gleichzeitig vor sich; sowie man nach Einführen des Diazoimids erwärmt, findet Gasentwicklung statt. Das Gas wurde aufgefangen und als Stickstoff charakterisirt.

Unter den Reactionsproducten soll sich also nach obiger Gleichung *p*-Nitranilin vorfinden. Dasselbe wurde in der That auch nachgewiesen: Nach Ansäuern des Reactionsproductes und Destillation der Stickstoffwasserstoffsäure wurde der Destillationsrückstand mit Dampf destillirt: es geht, falls die Reaction nicht beendet war, noch etwas unzersetztes Diazoimid über. Nach beendigter Destillation wurde filtrirt. Es bleibt auf dem Filter eine schwarze kohlige Masse; auf dieselbe kommen wir nachher zurück. Das gelb gefärbte Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es hinterblieb eine gelbe krystal-

[1]) Stickstoffnatrium lässt sich ohne Gefahr auf dem Wasserbade trocknen.

linische Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol constant bis 147° schmolz, und unzweifelhaft, speciell durch Ueberführung in das entsprechende bei 114° schmelzende *p*-Nitrophenol und in die bei 207° schmelzende Acetverbindung, als Paranitranilin charakterisirt wurde [1]).

Die saure Lösung wurde dann ammoniakalisch gemacht und abermals mit Aether ausgeschüttelt; es wurde auf diese Weise eine weitere Menge Paranitranilin erhalten.

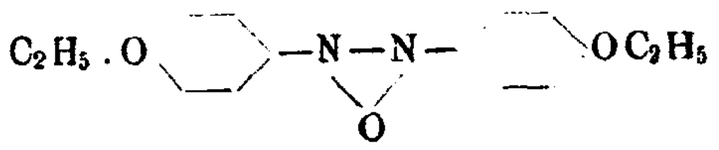
Das angewandte Diazoimid war frei von Paranitranilin und musste somit das im Filtrat enthaltene in der Reaction selbst entstanden sein.

Es muss jedoch neben dieser Reduction noch eine weitere Zersetzung stattfinden. Wird nämlich der während der Verseifung sich entwickelnde Stickstoff aufgefangen und gemessen, so ergiebt sich, dass die Menge desselben eine geringere ist, als die durch die Gleichung, aus dem nicht zu Stickstoffwasserstoffsäure verseiften Azoimid, berechnete.

Was nun das Nebenproduct der Stickstoffwasserstoffsäure anbelangt, so sollte dasselbe nach der Gleichung:

$$NO_2 . C_6H_4 N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}} + H_2O = C_6H_4<\overset{OH}{\underset{NO_2}{}} + H . N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$$

Paranitrophenol sein. Letzteres konnte aber nicht aufgefunden werden. Es bildet sich vielmehr aus dem in erster Linie entstandenen Paranitrophenol durch Einwirkung der alkoholischen Kalilauge *p*-Azoxyphenetol:



Wird nämlich nach dem Ansäuern, Destilliren der Stickstoffwasserstoffsäure und Uebertreiben des unangegriffenen Azoimides mit Dampf, der Destillationsrückstand filtrirt, so bleibt auf dem Filter ein schwarzes Harz, welches nach dem Erkalten fest wird und leicht gepulvert werden kann. Diese gepulverte Masse wurde mehrere Tage mit siedendem Alkohol extrahirt und die alkoholischen Extractionen concentrirt. Nach Zusatz von Wasser und Erkalten schied sich eine gelbe, krystallinische, stark verunreinigte Substanz aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, stellte dieselbe gelbe Nadeln dar, die bei der Analyse folgendes Resultat gaben:

[1]) Durch Ausschütteln der Lösung von schwefelsaurem Paranitranilin mit Aether geht freies Paranitranilin in denselben über.

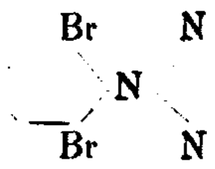
	Gefunden	Ber. für $C_2H_5O.C_6H_4.N-N.C_6H_4.OC_2H_5$ (O)
C	67.34	67.13 pCt.
H	6.48	6.29 »
N	9.91	9.79 »

Diese Substanz ist somit identisch mit dem von Gattermann und Ritschke[1]) zuerst dargestellten *p*-Azophenetol. Sie zeigt die von den genannten Forschern beobachtete Eigenthümlichkeit beim Schmelzen; d. h. sie schmilzt constant bei 136° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 165° klar und durchsichtig wird.

Bemerkenswerth ist, dass sich Azoxyphenetol und nicht Azoxyphenol gebildet hat.

Als Oxydationsproduct des Alkohols wird bei obigen Reactionen wohl Aldehyd entstanden sein, da in der Stickstoffwasserstoffsäure niemals Essigsäure nachgewiesen werden konnte.

Die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Paranitrodiazobenzolimid ist also, wie aus Obigem ersichtlich, keineswegs einfach. Sie ist jedoch ein bequemes Mittel zur Darstellung von kleinen Mengen Stickstoffwasserstoffsäure. Sie eignet sich besonders als Vorlesungsversuch, indem man ganz gut in einer Vorlesung vom *p*-Nitranilin bis zur Stickstoffwasserstoffsäure gelangen kann. In letzterem Falle wird man das rohe Diazoimid ohne weitere Reinigung nach dem Auspressen in eine ziemlich concentrirte alkoholische Kalilauge eintragen und dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmen. Schon nach wenigen Minuten ist Stickstoffwasserstoffsäure gebildet. Man erhält z. B. bei Anwendung einer alkoholischen Kalilauge von 1 Theil Aetzkali in 2.5 Theilen Alkohol nach 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade schon 25 pCt. der berechneten Menge an Stickstoffwasserstoffsäure.

o-Dibrom-*p*-nitrodiazobenzolimid, NO_2 

Diese Verbindung wurde auf demselben Wege dargestellt wie Paranitrodiazobenzolimid.

o-Dibromparanitranilin erhält man leicht durch Bromiren von Paranitranilin[2]). Wir haben es am zweckmässigsten gefunden, Paranitranilin in verdünnter heisser Salzsäure (1 Molekül) zu lösen, die Lösung unter starkem Umrühren rasch abzukühlen, und dann bei ge-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1742.

[2]) Wurster und Nölting, diese Berichte VIII, 1564.

wöhnlicher Temperatur die theoretische Menge Brom (in Bromkalium, Salzsäure oder Eisessig gelöst) zuzugeben. Beim Abkühlen der salzsauren Lösung des Paranitranilins scheidet sich ein Theil des letzeren wieder aus, dasselbe wird aber, vorausgesetzt dass es fein vertheilt ist, doch bromirt. Das auf diese Weise erhaltene Dibromparanitranilin ist, wenn zu dessen Darstellung reines Paranitranilin angewandt wurde, sofort rein genug zur Ueberführung in das Azoimid.

Was nun die Diazotirung des Dibromparanitranilins anbelangt, so stösst man bei Anwendung des gewöhnlichen Diazotirverfahrens auf einige Schwierigkeiten. Es bleiben nämlich immer mindestens zwei Drittel der angewandten Base unangegriffen.

Folgendes Verfahren liefert bessere Resultate:

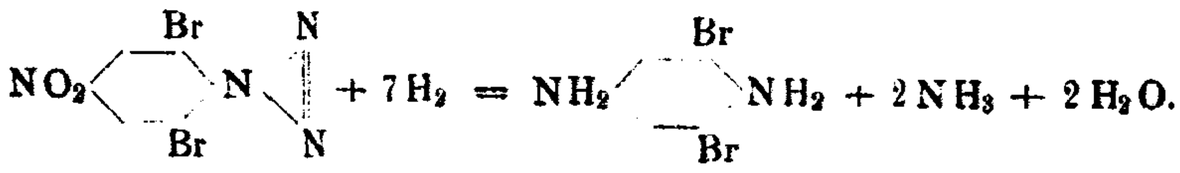
Man löst 1 Theil gepulvertes Dibromparanitranilin in 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf; die Lösung wird mittels eines Kältegemisches abgekühlt und hierauf langsam unter Umrühren in kleinen Portionen das anderthalbfache der theoretischen Menge an getrocknetem, fein gepulvertem Natriumnitrit eingetragen. Man lässt alsdann mehrere Tage an einem kühlen Ort stehen. Nach ca. 6 Tagen ist die Diazotirung beendet. Man giesst in Eiswasser; es scheidet sich noch etwas unverändertes Bibromparanitranilin aus, welches aber durch Umrühren nach und nach in Lösung geht. Es ist uns so gelungen, beim Arbeiten im Kleinen alles Bibromparanitranilin zu diazotiren; bei einem Versuch mit 100 g blieben nur 0.5 g unangegriffen.

Aus der filtrirten Lösung wird alsdann mit Brom das Perbromid in Form eines voluminösen, röthlich gelben Krystallpulvers ausgefällt. Beim Eintragen in wässriges Ammoniak (siehe *p*-Nitrodiazobenzolimid) verändert es momentan seine Farbe; das Azoimid scheidet sich zunächst ölig aus, beim Umrühren erstarrt es und stellt dann ein braunrothes Pulver dar. Die Ausbeute an Rohproduct ist theoretisch.

Zur Reinigung krystallisirt man aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Ganz rein erhält man das Azoimid durch Destillation mit Wasserdampf, es ist nicht sehr leicht flüchtig, destillirt aber weiss krystallinisch über. Durch Umkrystallisiren des destillirten Productes erhält man breite, lange, weisse Nadeln. Dieselben färben sich am Licht rasch blaugrün, sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. und zeigen den Schmelzpunkt 68°.

Ber. für $C_6H_2Br_2N_4O_2$		Gefunden
N	17.39	17.45 pCt.
Br	49.69	49.56 »

Der reducirenden Wirkung von Zinn und Salzsäure unterworfen, verhält sich *o*-Bibromparanitrodiazobenzolimid analog wie *p*-Nitrodiazobenzolimid. Man erhält nämlich das entsprechende Dibromparaphenylendiamin und Ammoniak, indem die Reduction nach folgender Gleichung verläuft:



Das Diazoimid wird ziemlich schwierig angegriffen und geht erst nach mehrstündigem Erwärmen vollständig in Lösung. Beim Erkalten krystallisirt das Zinndoppelsalz in Form feiner, weisser Nadeln aus; dasselbe wurde abfiltrirt, in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus der eingedampften zinnfreien Lösung krystallisiren feine, weisse Nadeln von salzsaurem Bibromparaphenylendiamin. Aus demselben wurde die Base in Freiheit gesetzt und aus heissem Wasser krystallisirt. Man erhält so lange, weisse, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 138°.

Ber. für $C_6H_6Br_2N_2$		Gefunden
N	10.52	10.71 pCt.
Br	60.15	59.86 »

Das Chlorhydrat bildet prachtvolle, weisse, glänzende Nadeln.

Ber. für $C_6H_6Br_2N_2 . 2HCl$		Gefunden
N	8.23	8.43 pCt.

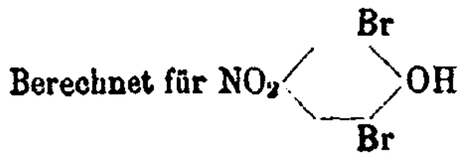
Beim Erhitzen mit Acetanhydrid liefert *o*-Dibromparaphenylendiamin das entsprechende Diacetylderivat. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, glänzende kleine Blätter. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 108°, unter starker Gasentwicklung.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2Br_2O_2$		Gefunden
N	8.00	7.76 pCt.
Br	45.71	46.01 »

Wird Dibromparanitrodiazobenzolimid in alkoholische Kalilauge eingetragen, so löst sich dasselbe mit dunkelrother Färbung. Durch Erwärmen wird die Spaltung erzielt und Stickstoffwasserstoffsäure mit guter Ausbeute erhalten. Unter Anwendung von 1 Theil reinem Azoimid, 1 Theil Aetzkali und 10 Theilen Alkohol und Erwärmen während 36—40 Stunden, erhält man eine Ausbeute von 80—85 pCt. der Theorie an Stickstoffwasserstoffsäure. Das einmal umkrystallisirte, (nicht destillirte) Product liefert unter denselben Bedingungen ca. 70 pCt. Ausbeute, während das Rohproduct 50 — 55 pCt. ergiebt.

Noch bessere Ausbeuten erhält man unter Anwendung verdünnter alkoholischer Kalilauge, nur ist dann ein längeres Erhitzen nöthig. So z. B. erhält man aus gleichen Theilen rohem Azoimid und Aetzkali und 20 Theilen Alkohol, bei 80stündigem Erwärmen eine Ausbeute von 60—65 pCt.

Was nun die Reaction selbst anbetrifft, so ist dieselbe noch complicirter als beim Paranitrodiazobenzolimid. Das Isoliren der Stickstoffwasserstoffsäure geschieht wie unter Paranitrodiazobenzolimid angeführt. Beim Filtriren des Destillationsrückstandes bleibt wieder eine verkohlte Masse zurück. Dieselbe ist nach dem Erkalten vollkommen fest und lässt sich mit Leichtigkeit pulvern. Dieser Rückstand wurde wie folgt aufgearbeitet. Nach dem Pulverisiren wurde mit Wasserdampf destillirt. Es geht zunächst, falls die Reaction nicht beendet war, noch unverändertes Diazoimid über. Hierauf destillirt langsam eine schwach gelb gefärbte Substanz über; dieselbe ist sehr schwer flüchtig und die Destillation ist erst nach mehreren Tagen beendet. Das überdestillirte Product schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 190—195°. Fractionirtes Krystallisiren aus demselben Lösungsmittel zeigte, dass ein Gemisch vorlag. In der That konnten nicht weniger als drei verschiedene Producte daraus isolirt werden, und zwar auf folgendem Wege: Wird das bei 190 — 195° schmelzende Product mit heisser verdünnter Natronlauge behandelt, so geht ein Theil desselben in Lösung. Die alkalische Lösung ist röthlich-gelb gefärbt und scheidet nach dem Erkalten glänzende gelbe Nadeln aus; letztere werden in Wasser suspendirt und Salzsäure zugesetzt, worauf sie eine weisse Farbe annehmen. Das nun filtrirte und ausgewaschene Product ist leicht löslich in Alkohol, selbst in der Kälte, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt, erhält man constant bei 141° schmelzende Nadeln; die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Alle diese Eigenschaften stimmen genau mit denen des *o*-Dibromparanitrophenols[1]) überein. Eine Stickstoffbestimmung ergab:



Berechnet für NO_2		Gefunden
N	4.72	4.75 pCt.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat wurde das entsprechende Acetylderivat erhalten, welches folgendes Analysenresultat ergab:

[1]) Interessant ist die Thatsache, dass der Eintritt von 2 Bromatomen in Orthostellung zur Hydroxylgruppe im *p*-Nitrophenol demselben die Fähigkeit ertheilt, mit Wasserdampf sich zu verflüchtigen, während *p*-Nitrophenol nicht flüchtig ist.

Berechnet für $NO_2C_6H_2Br_2OCOCH_3$		Gefunden
N	4.10	4.19 pCt.

Zur vollkommenen Sicherheit wurde aus *p*-Nitrophenol durch Einwirkung von Brom erhaltenes *o*-Dibromnitrophenol acetylirt; das so erhaltene Acetylderivat erwies sich mit obigem durch seine gleichen Eigenschaften als identisch.

o-Dibromparanitrophenolacetat stellt feine glänzende weisse Nadeln dar. Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol, Toluol, Chloroform in der Hitze, schwerer in der Kälte; löslich auch in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in heissem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 178.5°. Es entsteht nicht aus *p*-Nitrophenolacetat [1]) durch Einwirkung von Brom.

Der nach mehrmaligem Behandeln mit heisser Natronlauge ungelöst gebliebene Antheil des bei 190 — 195° schmelzenden Productes wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildete constant bei 204° gelbe Nadeln, die ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol waren. Es schien also Dibromparanitroanilin vorzuliegen, was durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

Berechnet für $NO_2C_6H_2Br_2NH_2$		Gefunden
N	9.45	9.19 pCt.

Beim mehrstündigen Kochen mit Acetanhydrid wurde ein Acetylderivat erhalten.

Analyse:

Berechnet für $NO_2C_6H_2Br_2N{<}^{H}_{COCH_3}$		Gefunden
N	8.28	8.09 pCt.
Br	47.33	46.98 »

[1]) Paranitrophenolacetat erhält man leicht durch Acetyliren von Paranitrophenol mittelst Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Breite, weisse Blättchen, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether, heissem Wasser; sehr leicht löslich in Chloroform, selbst in der Kälte; fast unlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden weissen Blättchen.

Berechnet für $NO_2C_6H_4OCOCH_3$		Gefunden
N	7.73	7.95 pCt.

Dasselbe wurde endlich noch durch seine Eigenschaften identifizirt mit dem aus Bibromparanitroanilin durch Acetyliren dargestellten *o*-Bibromparanitroacetanilid.

Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man es in Form von Nadeln von mehreren Centimetern Länge. Dieselben sind schwer löslich in heissem Wasser und krystallisiren daraus in kurzen Prismen. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht *o*-Bibromparanitroacetanilid in Lösung, wahrscheinlich unter Bildung des Natriumsalzes: $C_6H_2Br_2NO_2(N<^{C_2H_3O}_{Na.})$

Beim stärkeren Erwärmen und unter Anwendung concentrirter Natronlauge wird dasselbe verseift.

Es liegt somit kein Zweifel mehr vor, dass das bei 204° schmelzende Product *o*-Dibromparanitroanilin [1]) ist.

Es muss somit auch hier, obschon in geringerem Maasse als beim *p*-Nitrodiazobenzolimid, eine Reduction des Azoimids zur Base unter Stickstoffentwicklung im Sinne folgender Gleichung

$$NO_2 . C_6H_2Br_2 . N<^{N}_{N} + H_2 = NO_2 . C_6H_2Br_2 . NH_2 + N_2$$

stattgefunden haben. In der That wurde während der Verseifung Stickstoffentwicklung bemerkt.

Die alkoholischen Mutterlaugen des Dibromparanitranilins liefern durch Concentration geringe Mengen eines dritten in Alkohol leichter löslichen Körpers, der bei 105—115° schmilzt und in farblosen Täfelchen krystallisirt. Derselbe ist unlöslich in Alkalien und Säuren, enthält 10.06 pCt. Stickstoff und ist bromhaltig. Mehr konnte, da nur wenig Substanz vorlag, über die Natur dieses Körpers nicht festgestellt werden.

Die nach Destillation mit Wasserdampf zurückbleibende Kohle wurde nun schliesslich mehrere Tage mit Alkohol ausgekocht. Die Extractionen lieferten nach dem Concentriren und Erkalten eine braune Substanz; dieselbe wurde zur Reinigung wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das reine Product schmolz bei 155—156° unter Bräunung und stellte hellgelbe Nadeln dar. Die Substanz ist alkalilöslich. Die Analyse des nicht völlig reinen Productes ergab Zahlen, die nahezu auf Tetrabromazoxyphenol

$$C_6H_2Br_2(OH)N(\rightarrow O)N . C_6H_2Br_2(OH)$$

[1]) Auch hier finden wir die schon oben beim Dibromnitrophenol hervorgehobene Eigenthümlichkeit: Paranitroanilin wird durch Eintritt von 2 Bromatomen in Orthostellung zur Amidogruppe wasserdampfflüchtig.

stimmten. Auch von dieser Substanz wurden nur geringe Mengen erhalten und konnte die Natur derselben nicht absolut sicher festgestellt werden.

m-Nitrodiazobenzolimid, $(3)NO_2 . C_6H_4N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}(1)$

Diese Verbindung wird in ganz analoger Weise dargestellt, wie das *p*-Derivat. Zur Reinigung destillirt man mit Wasserdampf und krystallisirt das destillirte Product aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so weisse Nadeln von mehreren Centimetern Länge; ihr Schmelzpunkt liegt bei 55°; sie sind leicht mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w.; unlöslich in Wasser.

	Ber. für $C_6H_4N_4O_2$	Gefunden
N	34.14	34.05 pCt.

Es gelingt nicht, aus *m*-Nitrodiazobenzolimid und Alkali Stickstoffwasserstoffsäure zu erhalten; selbst Anwendung sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge und Arbeiten im zugeschmolzenen Rohr führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

o-Nitrodiazobenzolimid, $NO_2 . C_6H_4N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}(1)$

Für die Darstellung dieses Körpers gelten dieselben Bemerkungen wie für Paranitrodiazobenzolimid.

Es ist hier nur zu erwähnen, dass man zur vollständigen Ausfällung des Perbromids aus der Diazolösung sonderbarer Weise etwa das $2^1/_2$fache der theoretischen Menge Brom anwenden muss. Auf Zusatz von Brom zur Diazolösung entsteht im ersten Moment eine hellgelbe Trübung; dieselbe verschwindet anscheinend und nach kurzer Zeit, besonders beim Kratzen an der Gefässwand scheidet sich ein krystallinischer dunkelrother Niederschlag aus. Unerklärlich ist besonders die Thatsache, dass selbst nachdem die Lösung stark nach Brom riecht, sich auf Zusatz von noch mehr Brom immer noch geringe Mengen Perbromid abscheiden.

Die Ausbeute an rohem Azoimid ist eine befriedigende; aus 28 g *o*-Nitroanilin erhält man 30 g Diazoamid (Theorie 32.8). Das Rohproduct schmilzt bei 48°.

Zur Reinigung desselben lässt sich nicht die bei den bis jetzt besprochenen Azoimiden so bequeme Wasserdampfdestillation anwenden; bei derselben findet nämlich in diesem Falle eine Zersetzung statt. Man beobachtet während der Destillation im Kolben ziemlich starke Gasentwicklung und es destillirt allmählich eine weisse Substanz über. Dieselbe enthält aber bedeutend weniger Stickstoff als

das Azoimid und schmilzt viel höher. Diese Zersetzung scheint allen in ortho nitrirten Azoimiden eigen zu sein.

Um aus dem Rohproduct reines Azoimid darzustellen, krystallisirt man dasselbe aus Benzol-Alkohol oder verdünntem Alkohol mehrmals um. Zusatz von Thierkohle ist vortheilhaft. Aus Benzolalkohol krystallisirt erhält man lange breite hellgelbe Nadeln. Dieselben werden leicht durch gegenseitiges Aneinanderreihen elektrisch und zerfallen bald beim Aufbewahren in ein feines Krystallpulver. Schmelzpunkt 51—52°. Beim Erhitzen auf 75—80° findet Zersetzung statt. Das Zersetzungsproduct (s. o.) ist wasserdampfflüchtig und schmilzt bei 65—67°; dasselbe ist unlöslich in Alkalien und Säuren.

Das Azoimid ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Ber. für $C_6H_4N_4O_2$	Gefunden	
N	34.14	34.30	34.15 pCt.
		Aus verd. Alkohol Schmp. 51°.	Aus Benzolalkol Schmp. 51—52°.

Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entsteht aus *o*-Nitrodiazobenzolimid ebenfalls Stickstoffwasserstoffsäure. Die Ausbeute lässt jedoch viel zu wünschen übrig; sie beträgt bei Anwendung des Rohproductes 10—15 pCt. der Theorie und überschreitet selbst bei Anwendung des reinen Azoimids nicht 30 pCt. Es finden nämlich hier analoge Nebenreactionen statt wie beim Paranitrodiazobenzolimid. Orthonitrophenol konnte ebenfalls nicht aufgefunden werden.

Beim Destilliren der Stickstoffwasserstoffsäure geht zugleich Orthonitranilin über; also auch hier wird ein Theil des Azoimides zum Amin reducirt unter Stickstoffentwicklung.

Die nach Uebertreiben der Stickstoffwasserstoffsäure hinterbleibende Kohle wurde mit Alkohol ausgekocht; man erhält hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 98°; dieselben sind in Alkalien unlöslich. Es lag nicht genug Substanz vor zur weiteren Charakterisirung.

o-p Dinitrodiazobenzolimid, $\begin{matrix}(2)\ NO_2\\(4)\ NO_2\end{matrix}\!>C_6H_3 . N<\!\begin{matrix}N\\\vdots\\N\end{matrix}$ (1)

Beim Diazotiren von 1, 2, 4-Dinitroanilin stösst man auf dieselben Schwierigkeiten, welche bei *o*-Dibromparanitranilin schon erwähnt wurden; wird wie gewöhnlich diazotirt, so bleibt immer ein grosser Theil unangegriffen.

Wir wandten daher auch das Diazotirverfahren an, welches bei *o*-Dibromparanitranilin angegeben wurde. Dinitranilin wurde in fünf Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung abgekühlt und überschüssiges, festes, fein gepulvertes Natriumnitrit eingetragen; nach mehrtägigem Stehen wurde dann unter tüchtigem Umrühren auf Eis

gegossen. Hierbei schied sich anscheinend noch ziemlich viel Dinitranilin aus, dasselbe geht aber nach und nach in Lösung. Es gelingt so meistens alles Dinitranilin zu diazotiren. Zur filtrirten Diazolösung wurde dann Brom gesetzt und wie schon mehrfach erwähnt, weiter behandelt. Die Ausbeute an rohem Diazoimid ist eine gute; man erhält das Gewicht des angewandten Dinitranilins.

Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, dieses Azoimid in krystallinischem Zustande zu erhalten. Eine Stickstoffbestimmung des Rohproductes (auf porösen Thonplatten getrocknet) ergab nur annähernde Zahlen:

Ber. für $C_6H_3N_5O_4$	Gefunden
N 33.49	31.93 pCt.

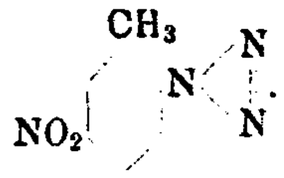
Das Rohproduct stellt ein braunrothes Pulver dar. Es lässt sich nicht aufbewahren, nach einiger Zeit schmilzt es und man beobachtet Gasentwicklung; letztere hört nach ein paar Tagen auf und das Zersetzungsproduct wird wieder fest. Krystallisirt man nun aus verdünntem Alkohol um, so erhält man gelbe, dicke zugespitzte Nadeln, Schmelzpunkt 68°, von viel geringerem Stickstoffgehalt als das Azoimid. Es scheint hier eine analoge Zersetzung vorzuliegen, wie beim *o*-Nitrodiazobenzolimid.

Wie schon früher angegeben[1]), entsteht aus Dinitrodiazobenzolimid durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge Stickstoffwasserstoffsäure.

Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure bei Anwendung gleicher Theile Azoimid und Aetzkali, 10 Theilen Alkohol und 3 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beträgt 50—55 pCt. der Theorie. Abänderungen dieser Bedingungen ändern dieselbe nicht merklich.

Wird der Destillationsrückstand der Stickstoffwasserstoffsäure filtrirt, so krystallisirt im Filtrat 1, 2, 4-Dinitrophenol in glänzenden Blättchen. Aus der rückständigen Kohle lässt sich mit verdünnter warmer Natronlauge noch mehr Dinitrophenol extrahiren.

m-Nitro-*o*-toluoldiazoimid,



Diese Verbindung wurde aus *m*-Nitro-*o*-toluidin (Schmelzpunkt 128°) nach der allgemeinen Methode erhalten.

Das durch Wasserdampfdestillation und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Product stellt glänzende weisse Nadeln dar vom Schmelzpunkt 73°.

Ber. für $C_7H_6N_4O_2$	Gefunden
N 31.46	31.80 pCt.

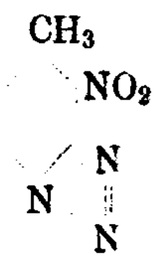
[1]) Diese Berichte XXIV, 2545.

Wird dasselbe in alkoholische Kalilauge eingetragen, so löst es sich mit rothvioletter Farbe auf, beim Anwärmen entwickelt sich Stickstoff und die Lösung färbt sich nach und nach dunkelbraun. Nach ca. 2—3 Stunden hört die Gasentwicklung auf, aber es ist noch unverseiftes Diazoimid vorhanden.

Ist die Verseifung beendet, was in der Regel bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge, 1 : 10, nach 24 Stunden der Fall ist, so wird sie gewöhnlich angesäuert und destillirt. Aus dem filtrirten Destillationsrückstand krystallisirt beim Erkalten das regenerirte *m*-Nitro-*o*-Toluidin; die auf dem Filter bleibende kohlige Masse liefert durch Ausziehen mit heissem Wasser neue Mengen der Base.

Die Ausbeuten an Stickstoffwasserstoffsäure sind keine besonders guten. Sie betragen im Maximum 30 pCt. der Theorie. Es findet nämlich bei diesem Azoimid die Reduction zur Base in grösserem Maassstabe statt.

o-Nitro-*p*-Toluoldiazoimid,



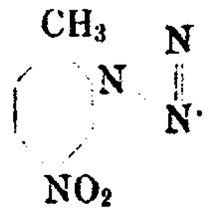
Darstellung: Aus *o*-Nitro-*p*-Toluidin (Schmelzpunkt 77.5°) wie gewöhnlich. Das Perpromid ist ein gelbes Krystallpulver.

Das Diazoimid, wie schon mehrfach erwähnt gereinigt, bildet glänzende weisse, bei 69—70° schmelzende, leicht mit Wasserdampf flüchtige Nadeln, welche reichlich in Alkohol löslich sind.

Ber. für $C_7H_6N_4O_2$	Gefunden
N 31.46	31.70 pCt.

Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entsteht keine Stickstoffwasserstoffsäure.

p-Nitro-*o*-Toluoldiazoimid,



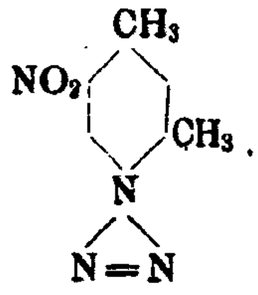
Darstellbar aus *p*-Nitro-*o*-Toluidin (Schmelzpunkt 107°) nach der gewöhnlichen Methode.

Das entsprechende Diazobromid hat ein hellgelbes krystallinisches Aussehen.

Das Azoimid bildet lange, weisse, glänzende Nadeln; Schmelzpunkt 68°. Leicht löslich in Alkohol.

Ber. für $C_7H_6N_4O_2$	Gefunden
N 31.46	31.57 pCt.

Liefert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge keine Stickstoffwassserstoffsäure.

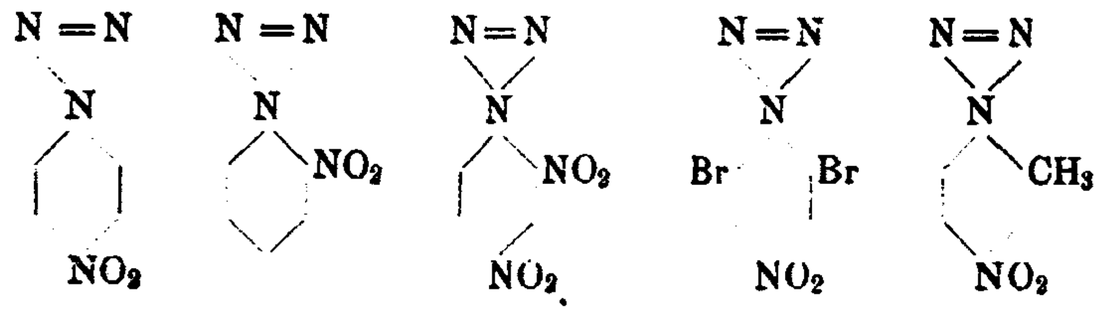
m-Nitro-*m*-Xylodiazoimid,  .

Aus *m*-Nitro-*m*-Xylidin (Schmelzpunkt 123°). Bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt dicke, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 75°. Leicht löslich in Alkohol, flüchtig mit Wasserdämpfen.

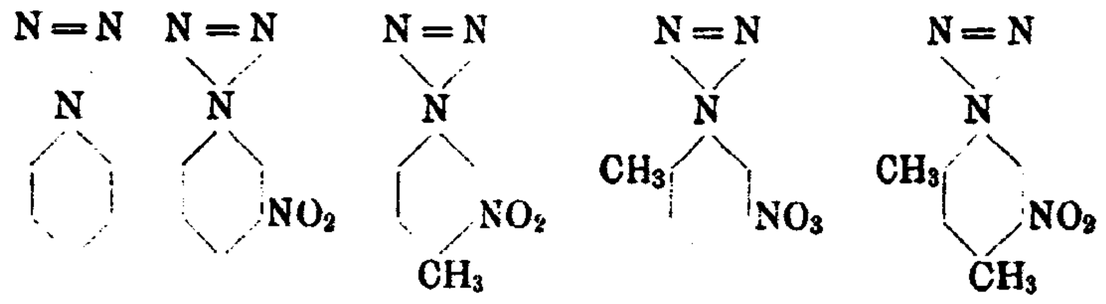
Liefert durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge keine Stickstoffwasserstoffsäure.

Zusammenfassung.

Unter dem Einflusse von Alkalien liefern Azoimid folgende Verbindungen:



keine Azoimid dagegen liefern:



Man sieht also, dass nur in ortho oder para nitrirte Derivate Azoimid abspalten.

Erwähnt möge schliesslich noch werden, dass Tribromdiazoimid kleine Mengen Stickstoffwasserstoffsäure liefert.

498. Fr. W. Semmler: Ueber Campherarten, welche die Ketongruppe $CO.CH_3$ enthalten.

(Eingegangen am 1. November.)

[Vorgetragen in der Sitzung von 14. November von Hrn. Tiemann.]

Vor einigen Monaten haben Ferd. Tiemann und ich[1]) über einige aus ätherischen Oelen abgeschiedene, ungesättigte, aliphatische Alkohole von der Formel $C_{10}H_{18}O$ eine kurze Mittheilung gemacht. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung, über deren Ergebnisse wir später ausführlich zu berichten gedenken, sind wir Campherarten begegnet, in denen, wie in dem Campher aus *Laurus camphora*, zwar ringförmig geschlossene Atomketten anzunehmen sind, welche aber nach allen bislang damit angestellten Versuchen gleichzeitig als Methylketone aufgefasst werden müssen und sehr eigenartige Umwandlungsproducte liefern. Die Aufklärung der chemischen Natur dieser Verbindungen verspricht Aufschlüsse über die Beziehungen der aliphatischen zu den cyclischen Bestandtheilen der ätherischen Oele.

Ich bin den einzelnen Umsetzungen der erwähnten Campherarten weiter nachgegangen und theile im Folgenden einige Resultate mit, welche im Verlauf des letzten Sommers im Laboratorium von Haarmann & Reimer in Holzminden ermittelt worden sind. Die Veröffentlichung kann erst jetzt erfolgen, weil die genannte Firma die Darstellung von mehreren dabei in Frage kommenden neuen Verbindungen durch Patente hat schützen lassen.

Zu den Campherarten, welche als Methylketone aufzufassen sind, gehört das:

Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$.

Dasselbe wird aus dem ätherischen Oele des Rainfarns (Tanacetum vulgare) durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit in Gestalt einer schön krystallisirten Doppelverbindung gewonnen. Man wendet auf 200 ccm des Oeles, 200 ccm einer gesättigten Bisulfitlösung, 75 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol an. Erst nach zweiwöchentlichem Schütteln findet eine Vermehrung der Krystallbildung nicht mehr statt. Einstellen in eine Kältemischung befördert die Krystallisation der letzten, lange Zeit ölig bleibenden Antheile der Doppelverbindung.

Aus der zuerst mit Alkohol-Aether, sodann mit Aether gewaschenen, gut abgepressten Krystallmasse werden nach Zusatz von Sodalösung durch Destillation im Dampfstrome etwa 47 pCt. des Rohöls an Tanaceton gewonnen.

Dieses siedet unter einem Druck von 13 mm bei 84.5°, ist ein in Wasser unlösliches und in Alkohol wie Aether leicht lösliches Oel.

---

[1]) Diese Berichte XXV, 1180.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{16}O$ Procente: 78.95 C und 10.53 H. Gefunden Procente: 78.65 C und 10,88 H, 78.93 C und 10.76 H, 78.74 C und 10.78 H.

Bruylants[1]) hält den nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzten Bestandtheil des Rainfarnöles für einen Aldehyd. In der That wirkt das aus der krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit abgeschiedene Tanaceton beim Erhitzen etwas reducirend auf eine ammoniakalische Lösung von Silberoxyd ein, indem geringe Mengen einer organischen Säure entstehen. Die Hauptmenge des Tanacetons, nämlich mindestens 99 pCt., bleibt aber unter diesen Bedingungen völlig unverändert. Immerhin schliessen die bislang angestellten Versuche die Möglichkeit nicht aus, dass dem, wie soeben angegeben, isolirten Tanaceton noch etwa 1 pCt. eines Aldehyds anhaftet. Um diesen auszuschalten, wurde zu allen Versuchen, bei denen es auf absolute Reinheit ankam, ein durch längeres Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung gereinigtes Tanaceton angewendet.

Das reine Tanaceton ist optisch activ und dreht in 2 dcm langer Schicht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 38° 30′ nach rechts. Sein Volumgewicht beträgt bei 20° 0.9126, der Brechungsexponent n_a wurde zu 1.4495 gefunden, was einem molecularen Brechungsvermögen von 44.54 entspricht, während sich die Molekularrefraction für ein Keton von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welches keine Aethylenbindungen enthält, zu 44.11 berechnet.

Bei alledem wurde das Tanaceton zuerst als eine ungesättigte Verbindung angesprochen, da Chamäleonlösung dadurch leicht reducirt und Brom davon anfangs unter Entfärbung aufgenommen wird. Die nachstehenden Versuche zeigen, dass diese Schlussfolgerung nicht zutrifft.

Das Tanaceton ist ein Keton und condensirt sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim, welches bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid wohl ein Acetylderivat, nicht aber ein Nitril liefert, was der Fall sein würde, wenn das Oxim ein Aldoxim wäre.

Tanacetoxim, $C_{10}H_{16}:NOH$.

Das in üblicher Weise dargestellte Tanacetoxim siedet unter 20 mm Druck bei 135—136° und erstarrt in der Vorlage zu centimeterlangen, bei 51.5° schmelzenden Prismen.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{16}:NOH$ Procente: 71.86 C, 10.18 H und 8.38 N. Gefunden Procente: 71.70 C, 10.40 H und 8.64 N.

Tanacetylalkohol, $C_{10}H_{18}O$.

Das Tanaceton wird quantitativ in den zugehörigen secundären Tanacetylalkohol umgewandelt, wenn man 24 Theile Tanaceton in

---

[1]) Diese Berichte XI, 450.

100 Theilen Alkohol löst, allmählich 18 Theile Natrium einträgt und schliesslich soviel Alkohol hinzufügt, bis alles Natrium verbraucht ist. Der durch Ausschütteln mit Aether isolirte secundäre Alkohol siedet unter 13 mm Druck bei 92.5°.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{18}O$ Procente: 77.92 C und 11.69 H. Gefunden Procente 77.66 C und 11.62 H.

Der Tanacetylalkohol ist völlig gesättigt; Brom addirt sich nicht, sondern substituirt sofort.

Volumgewicht bei $20^0 = 0.9249$. Brechungsexponent $n_d = 1.4635$. Molekulares Brechungsvermögen berechnet unter der Annahme von nicht vorhandenen Aethylenbindungen zu: 45.45, gefunden zu: 45.89.

Tanacetylalkohol wird in Petroläther gelöst, durch Phosphorpentachlorid leicht in das unter 10 mm Druck bei 72° siedende Tanacetylchlorid übergeführt, welches merkwürdiger Weise sehr beständig ist und durch Erhitzen mit Anilin in alkoholischer Lösung nicht in einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ umgewandelt werden konnte.

Tanacetylamin, $C_{10}H_{17} . NH_2$.

Das Tanacetoxim lässt sich in alkoholischer Lösung durch Natrium unschwer zu Tanacetylamin reduciren. Man wendet auf 10 Theile Tanaceton 50 Theile Alkohol an und fügt zu der siedenden Lösung 25 Theile Natrium und weitere Mengen von Alkohol, sobald sich eine feste Natriumverbindung ausscheidet. Die schwefelsaure Lösung des Reactionsproductes wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt und daraus durch Versetzen mit Alkalihydrat die gebildete Base gewonnen. Diese siedet unter 14 mm Druck bei 80.5°, zeigt das Verhalten aliphatischer Basen, zieht also aus der Atmosphäre begierig Kohlensäure an.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{19}N$ Procente: 78.43 C und 12.42 H. Gefunden Procente: 78.23 C und 12.49 H.

Volumgewicht bei $20^0 = 0.8743$. Brechungsexponent $n_d = 1.462$. Molekularbrechungsvermögen für $C_{10}H_{17} . NH_2$ berechnet unter der Annahme, dass Aethylenbindungen nicht vorhanden sind, zu: 47.88, gefunden zu: 48.10.

Aus absolut ätherischer Lösung lässt sich durch eingeleitetes Salzsäuregas das Chlorhydrat der Base fällen.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{17} . NH_2 . HCl$ Procente: 18.73 Cl. Gefunden 18.54 Cl.

Tanaceten, $C_{10}H_{16}$.

Durch trockne Destillation des Chlorhydrats der Base wird daraus ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ gewonnen, welcher unter 14 mm Druck bei 60—63° übersiedet.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{16}$ Procente: 88.24 C, 11.76 H. Gefunden 87.79 C und 11.89 H.

Volumgewicht bei $20^0 = 0.8408$. Brechungsexponent $n_d = 1.476$. Molekulares Brechungsvermögen berechnet unter der Annahme von zwei Aethylenbindungen = 45.38, gefunden zu: 45.62.

In dem Tanaceten scheint ein Terpen mit zwei doppelten Bindungen im Molekül vorzuliegen; weitere Versuche zur Aufklärung seiner chemischen Constitution sind bislang nicht ausgeführt worden.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche weisen sämmtlich darauf hin, dass das Tanaceton $C_{10}H_{16}O$ ein Keton ist.

Wie aus anderen Methylketonen lässt sich auch aus dem Tanaceton mit grösster Leichtigkeit Bromoform abspalten, wenn man darauf eine Auflösung von Brom in Alkalihydrat einwirken lässt. Dieser Befund deutet darauf hin, dass im Tanaceton $C_{10}H_{16}O$ die Ketongruppe $CO.CH_3$ vorhanden und dass demnach die Formel des Tanacetons in $C_8H_{13}.CO.CH_3$ aufzulösen ist. Mit dieser Schlussfolgerung steht die Bildung der nachstehend beschriebenen Tanacetogensäure im Einklang.

Tanacetogensäure, $C_8H_{13}.CO_2H$.

Wenn man zu der Auflösung von 186 Theilen Brom in 2500 Theilen 4procentiger Natronlauge 60 Theile Tanaceton fügt und tüchtig umschüttelt, so scheidet sich Bromoform ab. Nach vierstündiger Einwirkung entfernt man das Bromoform und unverändertes Tanaceton durch Ausziehen mit Aether und scheidet mit Schwefelsäure die gebildete organische Säure ab, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkalihydrat und Ausfällen mit Mineralsäuren zu reinigen ist.

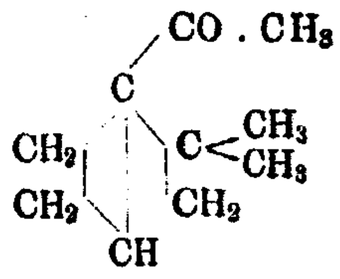
Die Tanacetogensäure bildet ein unter 15 mm Druck bei 113.5^0 siedendes Oel, welches in der Kältemischung zu Nadeln erstarrt.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_9H_{14}O_2$ Procente: 70.13 C und 9.09 H. Gefunden Procente: 70.10 C und 9.44 H.

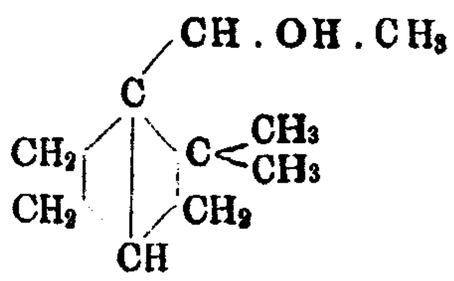
Das aus der Auflösung der Säure in Ammoniak mit Silbernitrat gefällte, etwas lichtempfindliche Silbersalz ergab: Berechnet für $C_9H_{13}AgO_2$ Silberprocente: 41.44, Gefunden 41.44.

Die Tanacetogensäure ist gesättigt, Brom substituirt sofort.

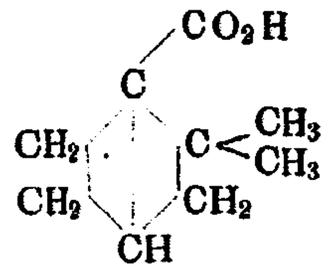
Wenn aber Tanaceton, Tanacetylalkohol und Tanacetogensäure gesättigte Verbindungen sind, Tanaceton die Ketongruppe $COCH_3$ und Tanacetogensäure die Carboxylgruppe enthält, so müssen in allen diesen Verbindungen zweifach ringförmig geschlossene Kohlenstoffatomketten vorhanden sein. Die folgenden Formeln würden den sich so ergebenden Anforderungen entsprechen:



Tanaceton



Tanacetylalkohol



Tanacetogensäure.

Prüfen wir nun, ob mit diesen Formeln auch andere Umsetzungen des Tanacetons im Einklang stehen.

Tanacetketocarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$.

Das Tanaceton wird durch verdünnte Chamäleonlösung bei mittlerer Temperatur leicht und nahezu quantitativ unter Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen in eine Ketonsäure umgewandelt. Man vertheilt zu dem Ende 100 Th. Tanaceton in 3000 Th. Wasser, erwärmt gelinde und lässt unter Umschütteln im Verlauf von zwei Stunden eine Auflösung von 140 Th. Kaliumpermanganat in 3000 Th. Wasser hinzufliessen. Die vom Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Lösung wird behufs Entfernung unangegriffenen Tanacetons mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Ansäuern daraus durch Mineralsäuren abgeschiedene, durch Ausziehen mit Aether isolirte Ketonsäure siedet unter 10 mm Druck bei 169°.

Sie krystallisirt aus Petroläther in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° und scheidet sich aus heissem Wasser beim Erkalten gewöhnlich in rhomboëdrischen Blättchen vom Schmelzpunkt 74.5°, unter Umständen aber auch in Nadeln, aus. Die Blättchen und Nadeln scheinen zwei raumisomere Formen der nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzten Säure zu sein, da sie Oximidoderivate von abweichenden Schmelzpunkten liefern.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$ Procente: 65.22 C, 8.70 H. Gefunden Procente 64.86 C, 8.70 H und 65.25 C und 8.98 H.

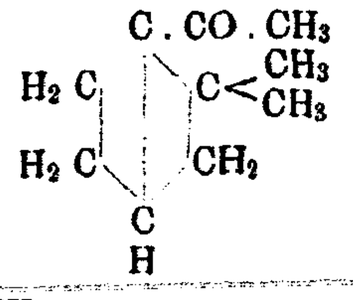
Die Säure ist einbasisch; ihr aus der Auflösung in Ammoniak mit Silbernitrat gefälltes, weisses, voluminöses Silbersalz lieferte 37.09 pCt. Ag, berechnet für $C_{10}H_{15}AgO_3$ 37.11 pCt. Ag.

Die mit Hydroxylamin aus den Blättchen dargestellte *α*-Tanacetketoximcarbonsäure, $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$ krystallisirt aus ver-

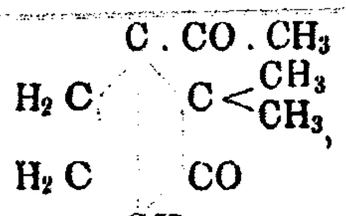
dünntem Alkohol in bei 168.5° schmelzenden Nadeln, und die ebenso aus den Nadeln gewonnene β-Tanacetketoximcarbonsäure wurde in um 103° schmelzenden Krystallen erhalten.

Stickstoffbestimmung: Berechnet für $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$ Procente: 7.04 N, gefunden in der α-Säure Procente: 7.34 N und in der β-Säure 7.28 N.

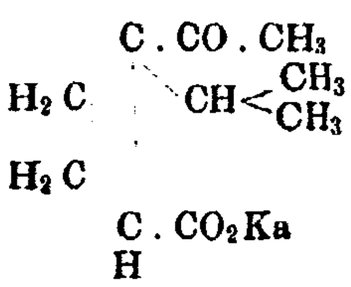
Legt man behufs Erklärung der Bildung der Tanacetketocarbonsäure die vorstehend für das Tanaceton in Betracht gezogene Formel zu Grunde, so würde dieser Vorgang sich, wie folgt, darstellen lassen:



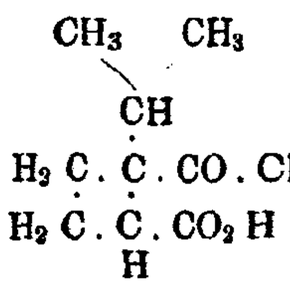
wird zunächst oxydirt zu



welches die Elemente des Kaliumhydrats addirt und



in: übergeht. Danach würde die Tanacetketocarbonsäure, welche ich der Bequemlichkeit wegen



schreibe, eine noch einen unangegriffenen Tetramethylenring enthaltende, gesättigte γ-Ketocarbonsäure sein. Ihr chemisches Verhalten steht mit dieser Auffassung im Einklang. Sie ist bei der Destillation in vacuo beständig; Brom liefert kein Additions- sondern alsbald ein Substitutionsproduct. Kein Zweifel kann darüber obwalten, dass Tanacetketocarbonsäure wie das Tanaceton selbst, die Ketongruppe $CO\,CH_3$ enthält, denn beide Verbindungen liefern unter der Einwirkung von Alkalihydrat und Brom in völlig gleicher Weise Bromoform. Aus der Tanacetketocarbonsäure wird unter diesen Bedingungen:

Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$,

gebildet. Man löst 60 Th. der Ketonsäure in 260 Th. 4procentiger Natronlauge und fügt allmählich eine Auflösung von 155 Th. Brom

in 2060 Th. 4procentiger Natronlauge hinzu. Nach Verlauf einer halben Stunde wird das abgeschiedene Bromoform durch Ausziehen mit Aether entfernt und die gebildete Dicarbonsäure mit Mineralsäuren abgeschieden.

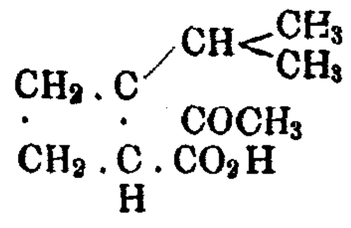
Durch Umkrystallisiren aus der dreifachen Menge siedenden Wassers gewinnt man sie in festen, bei 141.5° schmelzenden Blättchen. Unter Umständen bleibt die Dicarbonsäure lange flüssig; auch sie scheint in zwei raumisomeren Formen zu existiren, von denen die zweite weit niedriger als 141.5° schmilzt.

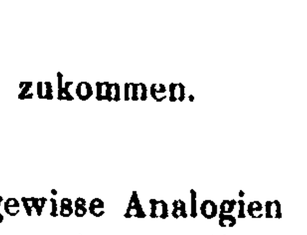
Elementaranalyse der bei 141.5° schmelzenden Dicarbonsäure:

Berechnet für $C_9H_{14}O_4$ Procente: 58.07 C und 7.53 H, gefunden Procente: 58.21 C und 7.71 H.

Die obige Säure ist zweibasisch, ihr Silbersalz $C_9H_{12}Ag_2O_4$ verlangt Procente: 27.00 Ag, gefunden Procente: 27.15 Ag.

Wenn man für die Tanacetketocarbonsäure die Formel:



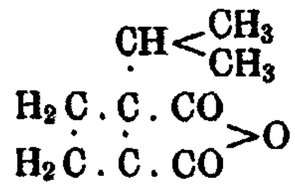
adoptirt, so ist die Bildung der Dicarbonsäure leicht zu deuten; derselben muss alsdann die Formel  zukommen.

Eine solche Säure muss in ihrem Verhalten gewisse Analogien mit der o-Phtalsäure und Bernsteinsäure darbieten und vor Allem, wie diese beiden Säuren, ein Anhydrid bilden. Der Versuch hat auch diese Schlussfolgerung bestätigt.

Tanacetogendicarbonsäureanhydrid, $C_9H_{12}O_3$

wird leicht erhalten, wenn man die Dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid etwa ½ Stunde zum Sieden erhitzt und alsdann in der Luftleere zuerst die gebildete Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid abdestillirt. Unter 16 mm Druck geht das bei 171.5° constant siedende Anhydrid über, welches aus Petroläther in schneeweissen, bei 55° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_9H_{12}O_3$ Procente: 64.29 C und 7.14 H. Gefunden Procente: 64:29 C und 7.59 H.

Das Tanacetogendicarbonsäureanhydrid ist im Sinne der vorstehenden Erläuterungen als nach der Formel: 

zusammengesetzt anzusehen.

Pimelinsäure, $HO_2C.CH_2.CH\left(CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right).CO_2H$.

Bei dem Schmelzen der Tanacetogendicarbonsäure oder ihres Anhydrids mit der dreifachen Menge Kaliumhydrat gehen beide glatt in Pimelinsäure, d. h. α-Isopropylbernsteinsäure über, welche in durchsichtigen bei 114° schmelzenden Krystallen erhalten wurde.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_7H_{12}O_4$ Procente: 52.50 C und 7.50 H. Gefunden Procente: 52.73 C und 7.59 H.

Dass die Bildung der Pimelinsäure mit den für das Tanaceton und seine Derivate oben aufgestellten Formeln im Einklang steht, braucht nicht noch besonders betont zu werden.

Tanacetophoron, $C_8H_{12}O$.

Wenn man Tanacetogendicarbonsäure oder ihr Anhydrid mit Natronkalk destillirt, so wird aus ersterem Wasser und Kohlensäureanhydrid, aus letzterem nur dieses abgespalten, und es geht ein Oel über, aus welchem durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume ein unter 13 mm Druck bei 89 — 90° siedendes, im Geruch nicht vom Campherphoron unterscheidbares, aus diesem Grunde als Tanacetophoron bezeichnetes Oel gewonnen wird. Die Zusammensetzung dieses Oeles entspricht der Formel $C_8H_{12}O$. Berechnet dafür Procente: 77.42 C und 9.68 H, gefunden 77.48 C und 9.68 H. Volumgewicht bei 20° = 0.9378, Brechungsexponent n_d = 1.4817. Molekulares Brechungsvermögen = 37.67. Unter der Annahme, dass in der Verbindung $C_8H_{12}O$ eine ringförmig geschlossene Atomkette und mindestens eine Aethylenbindung vorhanden ist, berechnet sich das molekulare Brechungsvermögen zu 36.76. Das Tanacetophoron ist seinem Verhalten zu Hydroxylamin nach ein Keton. Ueber die zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung unternommenen Versuche werde ich in einer besonderen Mittheilung berichten, welche im nächsten Heft der Berichte zum Abdruck kommen wird.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuchsergebnisse fordern dazu auf, zu prüfen, ob und wie weit die gegebene Interpretation der Umwandlungen des Tanacetons sich verwerthen lässt, um die Bildung der zahlreichen Derivate des gewöhnlichen Camphers in einfacher Weise zu deuten; auch auf diese Frage werde ich demnächst kurz zurückkommen.

Vorkommen des Tanacetons im Absinth-, Salbei- und Thujaöl.

Das Tanaceton ist eine in ätherischen Oelen häufig auftretende Campherart. Wenn man z. B. das Absinth-, Salbei- und Thujaöl der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume unterwirft, so gelingt es, daraus ein unter 14 mm Druck zwischen 80 — 90°

siedendes Oel zu isoliren, aus welchem sich ohne Schwierigkeit alle im Vorstehenden beschriebenen Derivate des Tanacetons erhalten lassen. Aus den untersuchten Proben des Absinth- und Salbeiöles wurden bis zu 50 pCt. von der soeben definirten Fraction gewonnen.

Es kann nicht überraschen, dass das nur durch fractionirte Destillation isolirte Oel nicht alsbald alle Eigenschaften des reinen Tanacetons zeigt, z. B. nicht sofort mit saurem schwefligsaurem Natrium eine krystallisirte Doppelverbindung oder mit Hydroxylamin ein krystallisirtes Oxim liefert.

Das aus dem Rainfarnöl abgeschiedene Tanaceton dreht ebenso wie die Tanacetogensäure, die Tanacetketocarbonsäure, die Tanacetogendicarbonsäure und ihr Anhydrid die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts. Im Salbei- und zumal im Thujaöl ist vielleicht auch ein Raumisomeres des Tanacetons von optisch entgegengesetztem Drehungsvermögen vorhanden.

Aus der bezeichneten Fraction des Absinthöles liess sich direct das bei 51.5° schmelzende Tanacetoxim und daraus durch Spalten mit stark verdünnten Mineralsäuren reines rechtsdrehendes Tanaceton und zwar bis zu 45 pCt. vom angewandten Absinthöl isoliren.

Das aus der unter 16 mm Druck bei 80—90° siedenden Fraction des Salbeiöles in gleicher Weise dargestellte Tanacetoxim war zwar bislang nicht zum Krystallisiren zu bringen, lieferte aber bei dem Zersetzen mit verdünnten Mineralsäuren ein Tanaceton, welches leicht in Tanacetketocarbonsäure und Tanacetogendicarbonsäure von normaler Rechtsdrehung umzuwandeln war.

Noch etwas grössere Schwierigkeiten bot die Charakterisirung der aus dem Thujaöl abgeschiedenen, unter 14 mm Druck bei 80—90° siedenden Fraction dar. Das daraus bereitete Oxim zeigte zwar den richtigen Siedepunkt, drehte aber die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links. Das aus dem Oxim regenerirte Tanaceton lieferte dagegen Tanacetketocarbonsäure und Tanacetogendicarbonsäure, welche in allen Eigenschaften und auch im optischen Verhalten mit den aus Rainfarnöl dargestellten, gleich zusammengesetzten Verbindungen übereinstimmten.

Aus den obigen Beobachtungen ergiebt sich, dass das Absinthol von Beilstein und Kupfer[1]), das Salviol von Muir und Sigiura[2]) und das β-Thujol von Jahns[3]) im Wesentlichen aus Tanaceton bestehen. Ob zumal im Salbei- und Thujaöl daneben Raumisomere von optisch entgegengesetztem Drehungsvermögen vorkommen, und ob unter den angegebenen Bedingungen eine theilweise

[1]) Ann. Chem. 170, 290; siehe auch Brühl, diese Berichte XXI, 471.
[2]) J. 1878, 980.
[3]) Arch. d. Pharm. 221, 748.

oder vollständige Inversion von Links- in Rechts-Tanaceton stattfindet, muss durch weitere Versuche entschieden werden. Eine äusserst willkommene Bestätigung der oben erläuterten Beobachtungen hat aber eine inzwischen von Wallach publicirte Untersuchung des Thujaöles gebracht. Der genannte Forscher [1]) hat daraus ausser Links-Fenchon ein Thujon genanntes Keton abgeschieden und aus diesem durch Oxydation ein Gemisch von zwei isomeren, α- und β-Thujaketonsäuren genannten Säuren erhalten, dessen Eigenschaften sich genau mit den für die Tanacetketocarbonsäure angegebenen decken.

Aus dem chemischen Laboratorium der Fabrik Haarmann & Reimer in Holzminden.

499. Fr. W. Semmler: Ueber die Umwandlung des Tanacetoxims in das Cymidin $C_6H_3(C_3H_7)(NH_2)(CH_3)$.

(Eingegangen am 1. November; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Tanacetoxim erleidet unter Abspaltung eines Moleküls Wasser eine sehr eigenartige Umwandlung, wenn man es in verdünnt alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure erwärmt. Das aus dem Rainfarnöl bereitete Oxim und die aus den unter 14 mm Druck bei 80 bis 90° siedenden Fractionen des Absinth-, Salbei- und Thujaöles dargestellten Oxime verhalten sich auch in dieser Beziehung völlig gleich.

Man erhitzt die Lösung von 100 Theilen der Oxime in 300 Theilen Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden und fügt die Auflösung von 117.5 Theilen 50 procentiger Schwefelsäure in 100 Theilen 50 procentigen Alkohols allmählich hinzu. Nach Verlauf von zwei Stunden verdünnt man mit Wasser, zieht das regenerirte Tanaceton und das unverändert gebliebene Oxim mit Aether aus, macht die wässerige Lösung mit Alkalihydrat stark alkalisch und extrahirt von Neuem mit Aether. Dieser hinterlässt beim Verdunsten eine Base, welche nach dem Trocknen unter 13 mm Druck bei 118—121° siedet, der Benzolreihe angehört und nach der Formel $C_{10}H_{15}N$ zusammengesetzt ist.

[1]) Ann. Chem. 272, 109.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{15}N$ Procente: 80.54 C, 10.06 H und 9.40 N, gefunden Procente: 80.38 C, 10.32 H und 9.67 N.

Volumgewicht bei $20^0 = 0.9442$. Brechungsexponent $n_d = 1.5387$, Molekularbrechungsvermögen = 49.30. Für ein drei doppelte Bindungen enthaltendes Benzolderivat von der Formel $C_{10}H_{15}N$ berechnet sich das molekulare Brechungsvermögen zu 49.01.

Der Geruch der Base erinnert zugleich an den des Anilins und Thymols. Wie das Anilin giebt die Base ein schwer lösliches Sulfat, ihr Chlorhydrat färbt einen Fichtenspan intinsiv gelb und mit Chlorkalklösung giebt sie zunächst eine rothe Farbenreaction. Erwärmt man das aus einer Lösung des Chlorhydrats der Base ausfallende, schön krystallisirte Platindoppelsalz mit überschüssigem Platinchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst grün, später blauviolett und schliesslich roth. Aether entzieht derselben einen tiefblauen bezw. rothen Farbstoff.

Die Base ist das bislang unbekannte Cymidin von der Formel $C_6H_3(\overset{1}{C_3}H_7)(\overset{3}{N}H_2)(\overset{4}{C}H_3)$, wie sich aus dem leicht zu bewerkstelligenden Uebergang derselben in Carvacrol ergiebt.

Carvacrol.

$$C_{10}H_{14}O = C_6H_5(\overset{1}{C_3}H_7)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{C}H_3).$$

Die Umwandlung des obigen Cymidins in Carvacrol geschieht in üblicher Weise durch Versetzen einer Auflösung der Base in Schwefelsäure mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit. Die Stickstoffentwicklung wird unter schliesslichem Erwärmen zu Ende geführt. Das gebildete, mit Aether extrahirte Phenol siedete unter 16 mm Druck bei 119° und gab bei der Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{10}H_{14}O$ Procente: 80.00 C, 9.33 H; Gefunden Procente: 80.07 C und 9.68 H.

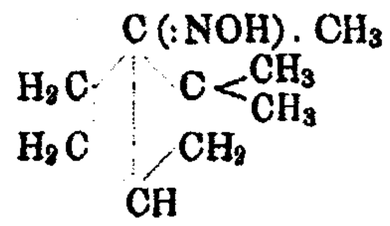
Volumgewicht bei $20^0 = 0.9782$, Brechungsexponent $n_d = 1.5228$, molekulares Brechungsvermögen = 46.83; für ein Phenol $C_{10}H_{14}O$ mit drei doppelten Bindungen berechnet sich das molekulare Brechungsvermögen zu 46.59.

Ein für die Anstellung von Controlversuchen von C. A. F. Kahlbaum bezogenes Präparat von Carvacrol zeigte genau dieselben Eigenschaften. Es ist demnach nicht zweifelhaft, dass in der beschriebenen Base das bislang unbekannte Cymidin von der Formel:

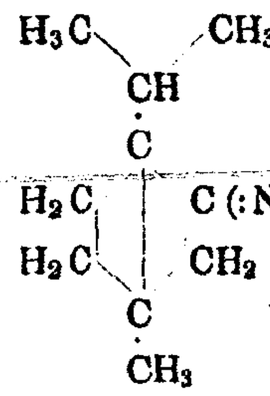
$$C_6H_3(\overset{1}{C_3}H_7)(\overset{3}{N}H_2)(\overset{4}{C}H_3)$$

vorliegt.

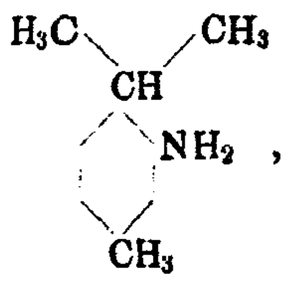
Die Bildung dieses Cymidins aus einem nach der Formel



zusammengesetzten Tanacetoxim ist allerdings ein nicht ohne Weiteres verständlicher Vorgang. Wenn man annimmt, dass unter der Einwirkung der alkoholischen Schwefelsäure zuerst eine Umlagerung des obigen Oxims im Sinne der Formel:



findet, so wäre bei Abspaltung von Wasser eher die Bildung des bekannten *p*-Cymidins von der Formel



, welches nach der Diazotirung Thymol liefert, zu erwarten gewesen. Weiteren Versuchen bleibt es vorbehalten, aufzuklären, warum statt dieser Base die oben beschriebene, damit isomere Verbindung entsteht.

Aus dem chemischen Laboratorium der Fabrik Haarmann & Reimer in Holzminden.

500. W. Markownikoff: Ueber die Heptanaphtensäure (Hexahydrobenzoësäure).

(Eingegangen am 17. November.)

Bei den Untersuchungen der aus Naphta gewonnenen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ erschien es sehr wichtig, ihre Beziehungen zu den gesättigten Naphtenen C_nH_{2n}, sowie auch zu den aromatischen Säuren aufzuklären.

Zur Lösung dieser Frage wurden zwei Wege gewählt: die Reduction der Säuren in die ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe und die Verwandlung der aromatischen Säuren in ihre Hexahydroderivate. Nach den vorläufigen Versuchen des Hrn. Kosowitsch[1]) reduciren sich die Naphtasäuren beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, was durch die späteren Angaben von O. Aschan bestätigt wurde. Derselbe fand, dass die Octonaphtensäure zu dem Kohlenwasserstoff C_8H_{16} reducirt wird, welcher mit Octonaphten vollständig identisch ist. Da aber andererseits die ausführlich untersuchten Naphtene, auch das Octonaphten, sich als mit den Hexahydrobenzolen identische Substanzen erwiesen haben, so konnte man erwarten, dass die Hexahydrosäuren der Benzoëreihe ihrerseits die Säuren der entsprechenden Naphtene vorstellen und mit den aus der Naphta herstammenden Säuren identisch sind.

Die Reduction der Naphtensäuren schien die Frage gelöst zu haben, doch fordern die theoretischen Auseinandersetzungen in diesem noch so wenig erforschten Gebiete mehr als in den meisten anderen Gruppen der organischen Verbindungen eine experimentelle Prüfung. Die weiter beschriebenen Resultate stehen in der That in vollkommenem Widerspruche mit den Erwartungen.

Für den ersten Versuch wählten wir die Benzoësäure, da in der chemischen Literatur schon einige Angaben über die Möglichkeit ihrer Hydrogenisation vorhanden waren, auch deswegen weil die Heptanaphtensäure der Theorie nach keine Isomere haben kann. Die Bekanntschaft mit den Eigenschaften dieser Heptanaphtensäure sollte uns später als Wegführer bei den Untersuchungen der Naphtasäuren von derselben Zusammensetzung dienen. Die ersten Angaben über die von uns erhaltene Hexahydrobenzoësäure haben wir schon im Jahre 1890 in der Versammlung der russischen Naturforscher in Petersburg mitgetheilt. Da aber während unserer Arbeit Hr. O. Aschan mit seinen Arbeiten dasselbe Gebiet betrat, publiciren wir jetzt nur die erste Hälfte der vorgenommenen Untersuchungen.

Im Jahre 1861 wies Kolbe in einer kleinen Notiz bereits darauf hin, dass die Benzoësäure in sauren Lösungen durch Natrium-

[1]) Journ. d. chem. phys. Gesellsch. XIX, 157, II.

amalgam zu einer öligen Säure reducirt werden kann[1]). Bei der Fortsetzung dieser Arbeit erhielt Hermann eine von ihm Benzoleïnsäure genannte Säure, indem er auf die kochende Lösung der Benzoësäure unter Zuleiten von Salzsäure Natriumamalgam wirken liess. Hermann beschreibt[2]) seine Säure als eine ölförmige, schwere Flüssigkeit von starkem Valeriansäuregeruche und schwach sauren Eigenschaften. Sie oxydirt sich an der Luft in freiem Zustande sowie auch in Form von Salzen zu Benzoësäure. Nach der Analyse ihres Aethyläthers, der jedoch nicht gereinigt wurde, nimmt derselbe als Formel die der Tetrahydrobenzoësäure, $C_7H_{10}O_2$, an. Augenscheinlich hatte Hermann sehr wenig Substanz in Händen. R. Otto meint dieselbe Säure unter den Spaltungsproducten der Benzilursäure erhalten zu haben. Diese letztere erhielt er bei der Reduction der Hippursäure mittels Natriumamalgam. Er nimmt für sie die wenig wahrscheinliche Formel $C_{15}H_{21}NO_4$ an, wegen ihrer Spaltung beim Kochen mit Aetzkali in Glycocoll, Benzylalkohol und Benzoleïnsäure. Er beschreibt diese letztere als einen sehr unbeständigen krystallinischen Körper, der beim Umkrystallisiren in Benzoësäure übergeht. Die rohe Säure schmolz bei 96—110°. Im Ganzen bietet diese Untersuchung wenig Garantien dafür, dass Otto reine Substanz besass; wir können aber bestätigen, dass die Reduction der Hippursäure unter den von Otto angegebenen Bedingungen bedeutend leichter als die der Benzoësäure gelingt. Wir haben aber in dieser Richtung nicht weiter gearbeitet, da inzwischen eine Methode gefunden wurde, die bessere Resultate gab.

Die Hermann'sche Säure erinnert ihren äusseren Eigenschaften nach an die Naphtensäuren, und wir fingen mit der Wiederholung seiner Versuche an, doch mit wenig Erfolg, obgleich wir mehrmals zu seiner Methode zurückkehrten. Langdauerndes Kochen der Benzoësäure mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung gab keine besseren Resultate. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bei 280° führt die Benzoësäure in Kohlenwasserstoffe über, wie schon Berthelot gefunden hat. Nach mehrmals missglückten Versuchen wandten wir uns zu einem viel stärkeren Reductionsmittel — dem metallischen Natrium bei hoher Temperatur.

Als Lösungsmittel nahmen wir zuerst siedenden Eisessig und dann Amylalkohol. Später wandten wir uns an den Caprylalkohol. Bei seiner Anwendung hat man die Möglichkeit, die Temperatur der Reaction ca. 50° zu erhöhen, was auf die Ausbeute und die Reinheit des Productes gut wirkt; leider kann dieser Alkohol aber nicht zu mehrmaligem Gebrauch dienen wegen der Bildung höherer Condensations-

[1]) Ann. d. Chem. 118, 120.
[2]) Ann. d. Chem. 132, 75.

producte. Mit Amylalkohol bildet sich neben den Hydrosäuren eine bedeutende Menge Baldriansäure, augenscheinlich durch die Oxydation des Alkohols in Gegenwart von Alkali.

Die Methode war anfänglich der von Bamberger angegebenen ähnlich. Man erhitzt 35—45 g Natrium in einem grossen runden Kolben, der mit einem langen Kühler und einem ziemlich grossen Trichter versehen ist, zum Schmelzen und giesst dann eine kochende Lösung von 20 g Benzoësäure in 350 g Amyl- oder Caprylalkohol hinzu. Nach der vorübergehenden ersten stürmischen Reaction erhitzt man schnell die Flüssigkeit zum Kochen und führt das Erwärmen so lange fort, bis das ganze Natrium gelöst ist, wozu gewöhnlich etwa drei Stunden nöthig sind. Nun giesst man zur erkalteten Masse die entsprechende Menge einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure, schüttelt die abgeschiedene wässrige Schicht noch mit etwa 50 g Alkohol und destillirt die alkoholische Lösung der organischen Säuren, bis die Siedetemperatur des Alkohols erreicht wird. Die so vom Wasser befreite alkoholische Lösung wird wiederholt 3—4 Mal mit Natrium bearbeitet. Sodann wird das Alkoholat in Wasser gelöst, die Alkoholschicht abgehoben und nach dem theilweisen Neutralisiren mit Schwefelsäure die wässrige Lösung bis zum vollständigen Austreiben des Alkohols gekocht. Nach der Neutralisation bis zur schwach alkalischen Reaction wird die wässrige Lösung rasch abgekühlt, um den grössten Theil des sich in kleinen Krystallen abscheidenden Glaubersalzes mittels der Saugpumpe auf einem Trichter abzuscheiden.

Um die Hydrosäuren von der Benzoësäure zu trennen, wird die Lösung in einer grossen Retorte bis zu einer bleibenden milchigen Trübung mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Nachdem der grösste Theil der Säure übergegangen ist, giesst man in die Retorte von Zeit zu Zeit noch verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen zu und führt die Destillation bis zur Erscheinung der Benzoësäurekrystalle im Kühler fort. Ein besonderer Versuch hat gezeigt, dass bei der partiellen Scheidung der vorhandenen organischen Säuren die Benzoësäure zuletzt überdestillirt. Um die in kleiner Menge übergegangene Benzoësäure zu entfernen, muss man das ganze Destillat nochmals mit einer kleinen Quantität Aetznatron destilliren. Das so gewonnene Destillat wird nachher mit etwas überschüssiger Natronlauge versetzt, concentrirt und nach der Ausscheidung der organischen Säuren durch eine Mineralsäure mit leichtem Petroleumäther ausgeschüttelt.

Nach dem Trocknen mit calcinirtem Glaubersalz und Abtreiben des Petroleumäthers fractionirt man das Säuregemisch unter Anwendung eines Dephlegmators. Wenn zu der Reaction Amylalkohol genommen wird, bleibt die Temperatur in der Nähe des Siedepunktes

der Valeriansäure stehen, welche aus dem ersten Destillat 170—190° herausfractionirt und durch die Siedetemperatur 174—176°, die Darstellung des Calciumsalzes und die Analyse des Silbersalzes mit Isovaleriansäure identificirt wurde. Bei weiterem Fractioniren erhielt man Destillate vom Siedepunkte 190—220°, 220—228° und als Hauptportion 228—240°, die hauptsächlich bei 233—237° siedete. Das Destillat 240—260° war unbedeutend. Es enthält etwas Benzoësäure, wenn dieselbe früher nicht sorgfältig abgetrennt wurde, und noch eine kleine Menge einer über 260° siedenden Säure; hauptsächlich sind aber darin die Hydrosäuren vorhanden, welche durch Destillation mit etwas Natronlauge von der Benzoësäure befreit werden können. Schon nach nochmaligem Fractioniren giebt die Hauptportion bei niedriger Zimmertemperatur manchmal Krystalle der Hexahydrosäure, während sie ein anderes Mal sogar bei 0° nicht krystallisirt, wenn man keine krystallinische Säure zusetzt, oder es wird die bei niedriger Temperatur fest gewordene Säure im Zimmer wieder vollständig oder grösstentheils flüssig.

Diese Unbeständigkeit der Eigenschaften hängt von der Anwesenheit der Tetrahydrosäuren ab, die neben der Hexahydrosäure in variirender Menge immer gebildet werden.

Beim Fractioniren des Rohproductes, das unter Anwendung von Octylalkohol dargestellt wurde, steigt das Thermometer rasch bis zu 220° und es geht von 220—228° sehr wenig über. Die Hauptfraction wurde bei 228—233° erhalten. Bei einem Versuche haben wir aus 15 g Benzoësäure, nach 5maliger Reduction, 8 g reine Hexahydrosäure erhalten, ohne dazu die Säure zuzurechnen, die später aus niedriger und höher siedenden Fractionen ausgeschieden wurde.

Zur Reindarstellung des Productes benutzten wir gewöhnlich die Winterkälte. Eine jede Fraction, die beim Eintragen eines Kryställchens unter Abkühlen mit Schnee-Salzmischung Krystalle ausscheidet, wurde gesondert abgekühlt und die Krystalle zuerst in der Kälte, dann im Zimmer gut abgepresst. Die so gewonnene Säure ist fast vollständig rein. Bei einem Versuche ging sie bei der Destillation fast vollständig bei 233—234° über und schmolz bei 27—29° [1]).

Die reine Säure wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhalten. Die abgepressten und in einem Exsiccator getrockneten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 28.5—29.5° und siedeten bei 234.5—235° (Thermometer ganz in Dampf, B = 750 mm). Die Darstellung einer wasserfreien Säure bietet daher keine besonderen Schwierigkeiten. Die Schmelzpunktbestimmung wurde in einem

[1]) Alle Destillationen habe ich mit geprüften Anschütz'schen Thermometern ausgeführt. Die beobachteten Temperaturen sind also der corrigirten sehr nahe.

Probirrohre von 1 cm Durchmesser vorgenommen und das Thermometer in etwa zwei Gramm der Substanz eingetaucht. In einem Capillarröhrchen schmolz die Säure gewöhnlich etwa 1° niedriger. Die geschmolzene Säure krystallisirt bei langsamem Abkühlen in langen vierseitigen Prismen.

Der Geruch der reinen Säure ist schwach und erinnert theils an Valeriansäure, theils an Oxalsäureäthylester. Die Krystalle sind hygroskopisch, an der Luft zerfliesslich und wenig in kaltem Wasser löslich. Ihre kochende wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet mit der Zeit, schneller in der Kälte, kleine nadelförmige Krystalle aus. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Benzin ist sie sehr leicht löslich. Bei der Destillation mit Wasser ist sie schwer flüchtig.

Als gesättigte Verbindung färbt sich die Heptanaphtensäure in einer Chloroformlösung durch Spuren von Brom. Eine sehr verdünnte Chamäleonlösung wird von der alkalischen Lösung der Säure so schnell entfärbt, dass ein Unterschied mit der Benzoleïnsäure nur dann beobachtet werden kann, wenn man die Reaction mit beiden Säuren nebeneinander macht. Bei ziemlich grosser Quantität der Säure und Anwendung starker Chamäleonlösung entfärbt sich die Flüssigkeit anfänglich nach einigen Secunden und dann nach und nach langsamer.

Obgleich man von vorne herein erwarten konnte, dass unter den Bedingungen, unter denen sich die Säure gebildet hatte, der sechsgliedrige Kohlenstoffring unzerstört geblieben ist, wäre es doch sehr wichtig, die durch irgend eine Reaction nachzuweisen, z. B. durch die umgekehrte Verwandlung der Heptanaphtensäure in Benzoësäure. Wir wählten dazu die Methode, welche unlängst Hr. Brühl für die Umwandlung eines Körpers aus der Klasse der Naphtenverbindungen in einen aromatischen, nämlich des Menthols in Cymol so glücklich anwandte. Wir erhitzten ein Gramm der Heptanaphtensäure mit einem Ueberschuss von entwässertem Kupfervitriol im zugeschmolzenen Rohre auf 290°. Die Oxydation geht langsam vor sich und das Erhitzen musste 40 Stunden lang dauern. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser und etwas Schwefelsäure destillirt, das Uebergegangene mit Soda neutralisirt und abgedampft. Nach dem Ansäuern zieht daraus leichter Petroleumäther die Benzoësäure aus. Sie wurde nach der Sublimation in charakteristischen Krystallen erhalten, die bei 121.5° schmolzen. Die Quantität war aber sehr gering und nur für diese Bestimmung genügend. Unter vier Versuchen gelang nur einer. Es scheint, dass ausser Benzoësäure auch geringe Mengen von Benzophenon gebildet werden, dessen Geruch sehr deutlich im Destillat bemerklich ist.

Alle Salze verlieren beim Abdampfen einen Theil der Säure; von ihnen haben wir folgende dargestellt:

Natriumsalz. Seine neutrale Lösung wird beim Abdampfen mehr und mehr alkalisch und verwandelt sich in eine schmierige Masse, die zu einem weissen Pulver eintrocknet. In concentrirten Lösungen bilden sich manchmal einige mikroskopische Nadeln. In krystallinischem Zustande haben wir es beim Neutralisiren der Säure mit einem grossen Ueberschusse von Soda erhalten. Beim Abdampfen bis zum Krystallhäutchen und langsamen Erkalten bildeten sich Drusen von durchsichtigen Nadeln, die an der Luft verwitterten. Die Mutterlauge wurde zur Trockne abgedampft und durch Ausziehen mit absolutem Alkohol von der Soda befreit. Nach dem Abdampfen des Alkohols konnte man nun aber das Salz nicht mehr zur Krystallisation bringen.

Calciumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$. Eine wässrige Lösung der Säure treibt beim Erhitzen mit kohlensaurem Calcium sehr langsam die Kohlensäure aus. Das Salz wird am besten durch Neutralisation einer heissen Lösung der Säure mit reiner Kalkmilch dargestellt. Es bildet sich ein in kaltem Wasser schwer lösliches, basisches Salz, welches beim Erkalten der heissen Lösung in nadelförmigen Drusen auskrystallisirt. Um neutrales Salz zu erhalten, leitet man in die heisse Lösung Kohlensäure und dampft nach dem Kochen und Abfiltriren des Niederschlages die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ab. Beim langsamen Erkalten erhielten wir centimeterlange Nadeln, die an der Luft sehr schnell verwittern. Aus kaltgesättigten Lösungen krystallisirt das Salz in feinen seideglänzenden Nadeln. Das gepresste und eine Stunde lang an der Luft getrocknete Salz verlor während 18 Stunden im Exsiccator drei Moleküle Krystallisationswasser. Gefunden $H_2O = 23.16$ pCt., berechnet 23.43 pCt.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab 13.13 pCt. Ca, berechnet 13.60 pCt. Ca.

Eine unbedeutende Beimischung von valeriansaurem Calcium beeinflusst die Gestalt des heptanaphtensauren Salzes. Man erhält immer Warzen aus kleinen Nadeln, sogar nach wiederholten fractionirten Krystallisationen, obgleich das valeriansaure Salz bedeutend leichter löslich ist.

Baryumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, wurde durch Sättigung der Säure mit Barytwasser dargestellt, ist leichter löslich als das vorherbeschriebene, krystallisirt aus heissen und kalten Lösungen in Bündeln aus kleinen Nadeln und verliert sein Krystallwasser schon im Exsiccator. Gefunden $H_2O = 10.2$ pCt., berechnet 10.03 pCt. Ein beim Trocknen oberflächlich etwas gelblich gewordenes Salz gab bei der Analyse 35.15 pCt. Ba, berechnet 35.04 pCt.

Das Magnesiumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich und schlecht krystallisirbar. Es wurde mittels Magnesiumoxyds erhalten und, den vorigen Salzen ähnlich, kann es ein schwer lösliches basisches Salz bilden. Bei dem freiwilligen Verdunsten der etwas angesäuerten Lösung bildet sich eine krystallinische Kruste, die zu weissen glänzenden Schüppchen verwittert.

Das Zinksalz ist besonders charakteristisch. Man digerirt eine verdünnte wässrige Lösung der Säure mit feingepulvertem kohlensaurem Zink zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und dann beim Erhitzen. Die zuletzt aufgekochte und wieder erkaltete Lösung wird bedeutend concentrirt und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Die in warmer Lösung gebildeten Krystalle lösen sich jetzt wieder auf und es bilden sich feine, glänzende Schüppchen oder flache Nadeln, die in kaltem bedeutend mehr als in heissem Wasser löslich sind. So gesteht eine kaltgesättigte Lösung beim Erwärmen zu einem flüssigen Brei von kleinen Nadeln.

Das Cadmiumsalz ist dem Zinksalze sehr ähnlich, mit dem Unterschiede, dass es in warmem Wasser leichter als in kaltem löslich ist.

Bleisalz. Die löslichen Salze der Heptanaphtensäure geben mit essigsaurem Blei einen weissen, käsigen Niederschlag. Das Salz wurde durch Sättigung einer sehr verdünnten kochenden Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei hergestellt. Es ist sehr schwer in kaltem und etwas mehr in kochendem Wasser löslich. Bei freiwilligem Verdunsten entstehen kleine Nadeln. Beim Abdampfen bildet sich eine klebrige Haut, die beim Erkalten und Umrühren sich in nadelige Krystalle verwandelt.

Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der im frischen Zustande in kochendem Wasser etwas löslich ist; beim Abdampfen einer solchen Lösung erhält man undeutliche, bedeutend geschwärzte Krystalle; in trockenem Zustande ist es aber lichtbeständig und färbt sich nur beim Trocknen auf dem Wasserbade.

Diese Analysen der Salze von verschiedener Bereitung gaben auf die Zusammensetzung der Heptanaphtensäure völlig stimmende Zahlen.

Heptanaphtensaur. Silber		Gefunden I	Gefunden II	Benzoleïnsaur. Silber
C	35.74	35.27	35.41	36.05 pCt.
H	4.68	4.71	4.90	3.86 »
Ag	45.95	45.83	—	46.35 »

Der Methyläther wurde durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl und absol. Aether bei 100° erhalten. Beim Fractioniren mit einem Dephlegmator ging fast alles bei 181—184° über.

Dieser Körper ist leichter als Wasser und besitzt einen starken Geruch, welcher dem der Aether der Fettsäuren ähnlich ist. Er siedet bei 181—183° (Thermometer im Dampf, B = 750 mm) $D\,\frac{0^0}{0^0} = 1.0431$; $D\,\frac{20^0}{20^0} = 0.9864$.

Das Amid, $C_6H_{11}CONH_2$, haben wir durch Erhitzen des Methyläthers mit bei 0° gesättigter Ammoniakflüssigkeit auf 100° dargestellt. Beim Erkalten des Röhreninhalts bildet es grosse weisse Tafeln oder glänzende Blättchen. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheiden sich kleine, vierseitige Platten aus, die sich in verschiedene Formen gruppiren. Sie bilden entweder kurze, vierseitige Nadeln oder viel längere unebene Nadeln, die aus kleinen auf einander liegenden Plättchen bestehen u. s. w. Mit dieser Verschiedenheit der Formen scheint auch eine Differenz im Schmelzpunkte verbunden zu sein. Er variirt nämlich zwischen 185° und 188°, doch zeigt derselbe meistens 185—186°. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, und bei freiwilligem Verdunsten solcher Lösungen bilden sich rechtwinklige, fast quadratische Platten.

Wir haben oben erwähnt, dass neben der Hexahydrosäure sich auch ungesättigte Säuren bilden. Ihre Gegenwart in den rohen Producten der Hydrogenisation kann durch Chamäleonreaction nachgewiesen werden, dafür sprechen auch folgende Beobachtungen. Beim Ausziehen des Papiers, welches zum Abpressen der rohen Säure gedient hat, mit Aether kann man noch eine ziemliche Menge von Säuren erhalten, die beim Fractioniren wieder in denselben Intervallen sieden wie das erste Product. Wenn die verschiedenen Destillate auf — 10° oder — 15° abgekühlt werden, so erstarren sie entweder fast vollständig oder nur theilweise. Beim Abpressen der Krystalle in starker Kälte erhält man Körper, die etwas über 0° sogleich flüssig werden.

Dieser leicht schmelzende Theil entfärbt eine bedeutende Quantität Chamäleon. In demselben ist noch eine bedeutende Menge von Hexahydrosäure vorhanden, welche dadurch gewonnen werden kann, dass die alkalische Lösung der Säure mit Chamäleon solange oxydirt wird, bis die Entfärbung sich bedeutend verlangsamt. Durch Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Petroleumäther und nachheriges Fractioniren und Abkühlen bekommt man noch eine beträchtliche Quantität der Heptanaphtensäure.

Um die Benzoleïnsäuren etwas näher kennen zu lernen, habe ich dieselben nach den Angaben von O. Aschan dargestellt. Es war mir interessant, zu erfahren, ob auch dabei die Hexahydrosäure gebildet wird.

Schon bei dem ersten Versuche konnte man sich überzeugen, dass die Reduction mit Natriumamalgam unter Mitwirkung der Kohlensäure sich bedeutend langsamer vollzieht, als es von Aschan beschrieben wurde[1]).

Sogar nach dreitägigem Einwirken des Amalgams bleibt eine bedeutende Menge der Benzoësäure unverändert. Dadurch sind die Resultate erklärlich, die Aschan erhalten, welcher meinte, das von ihm gebrauchte Reductionsproduct enthalte fast keine Benzoësäure. Sie ist aber darin vorhanden, gelöst in den ölförmigen Säuren. Zu ihrer Entfernung habe ich die oben beschriebene Methode angewandt.

Bei der Dephlegmation des so gereinigten Productes steigt das Thermometer rasch bis auf 237° und mehr als die Hälfte geht bei 237—238° über. Der Rest destillirte bei 238—241°. Barom. = 756 mm. Diese Producte stellten eine ziemlich dicke Flüssigkeit vor, welche bei — 15° C. keine Spur von Krystallen zeigte, bei — 40° dick wie Terpentin ist. Beim Eintragen meiner niedrig schmelzenden Säure bildeten sich in der ersten Fraction ziemlich viel warzenförmige Krystalle, welche bei Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit bis — 15° nur einzelne Krystalle hinterliessen, die sich schon bei — 12° C. verflüssigten. Die beiden Destillate gaben mit Brom krystallinische Verbindungen. Die Hexahydrosäure musste sich in der ersten Fraction 237—238° befinden. Aus dem Verhalten derselben bei niedriger Temperatur kann man schliessen, dass die Hexahydrosäure darin jedenfalls nur in geringer Menge vorhanden ist. Diese Fraction muss die Δ_1Säure Aschan's enthalten, welcher für sie den Siedepunkt 234° (Barom. = 715) angiebt, neben einer anderen nicht erstarrenden Säure, deren Siedepunkt ungefähr bei 243° liegen muss. Diese beiden Säuren befinden sich augenscheinlich in unserem Rohproducte vom Siedepunkte 228—240°, und in vorwiegender Menge die Säure Δ_1, welche nach Aschan gegen + 8° schmilzt. Doch wollte ich die Untersuchung dieser Säuren nicht weiter fortsetzen, obgleich ich die Frage über meine Rechte auf die Untersuchungen der Hydrogenisationsproducte der Benzoësäure als genügend aufgeklärt betrachte[2]). Ich überlasse gern Hrn. Aschan die Vollendung seiner Arbeit mit Tetrahydrobenzoësäure, da meine Untersuchungen ein anderes Ziel verfolgen.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1866.

[2]) Diese Berichte XXV, 370. In dieser Notiz wünschte ich nicht, wie Aschan meint, so sehr meine Prioritätsrechte bezüglich der Darstellung der Hexahydrobenzoësäure zu betonen. Es handelte sich vielmehr um die Aufrechthaltung des unter Chemikern gebräuchlichen Usus.

Es wäre aber wünschenswerth einige wesentliche Unterschiede auszugleichen, die in meinen und Aschan's Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften der von uns untersuchten Körper vorhanden sind. Den Unterschied des Siedepunktes um 10° erklärt jetzt Aschan dadurch, dass seine früheren Angaben sich auf die uncorrigirten Beobachtungen beziehen. Aber fast derselbe Unterschied wiederholt sich bei dem Methyläther (175—176° nach A. und 181—183° nach M.)

Die angegebene Barometerhöhe, welche gewöhnlich nur unbeträchtlich die Zahlen beeinflusst, lässt denken, dass er hier eine corrigirte Temperatur angegeben hat.

Der Unterschied von 0.03 im specifischen Gewichte ist auch zu gross, um auf unvermeidliche Beobachtungsfehler zurückgeführt zu werden, und scheint auf das Vorhandensein eines Isomeren hinzudeuten. Aschan hat in dem Calciumsalze nur vier statt fünf Moleküle Krystallwasser gefunden. Der Grund dieses Unterschiedes ist wohl in der leichten Verwitterung des Salzes zu suchen, worüber Aschan übrigens nichts angiebt.

Mit der Heptanaphtensäure ist die Säure vom Siedepunkte 215 bis 217° und specifischen Gewichte 0.9502 bei $\frac{18.4^0}{18.4^0}$, welche Aschan aus kaukasischer Naphta isolirt hat, entschieden isomer. Ihr Amid schmilzt bei 123.5° und ihr Methyläther siedet bei 165.5—167.5°[1]). Perkin's und Colman's[2]) Methylpentamethylencarbonsäure vom Siedepunkt 219° und specifischen Gewichte 1.0205 bei $\frac{15^0}{15^0}$ steht hier am nächsten. Die mangelhaften Angaben über die Derivate dieser letzteren Säure geben keine Mittel, die Frage über die Isomerie oder Identität der beiden Säuren zu entscheiden, was gewiss von grossem Interesse ist. Sind die Säuren identisch, so ist die Frage über das Vorhandensein der Verbindungen mit verschiedenen Kohlenstoffringen in der Naphta positiv beantwortet.

Statt Hexahydrobenzoësäure zog ich die Benennung Heptanaphtensäure vor, weil die letztere kürzer ist und die vielseitigen Beziehungen dieser Säure zu den Körpern der Naphtenklasse andeutet. Den allgemeinen Namen Naphtensäuren behalte ich für die Säuren, die von einem Naphtenkern, C_6H_{12}, abgeleitet werden können, und nach dem Princip der Nomenclatur[3]) für die Naphtenverbindungen muss die rationelle Benennung unserer Säure Naphtencarbonsäure sein, ihrer Formel $C_6H_{11}CO_2H$ entsprechend.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 870.
[2]) ib. XXI, 741.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 46, 568 und 574.

Zu dem Mitgetheilten können wir noch hinzufügen, dass die Homologen der Benzoësäure, wie es scheint, noch leichter der Hydrogenisation zugänglich sind. Mittels Amylalkohol als Lösungsmittel reducirte Hr. Serebrjakoff mit Erfolg die Paratoluylsäure. Die von ihm erhaltene Octonaphten- oder Paramethylnaphtencarbonsäure ist krystallinisch.

Nach derselben Methode hat Hr. Sernoff, von der Orthotoluylsäure ausgehend, die Orthomethylnaphtencarbonsäure dargestellt, welche krystallinisch ist. Wir beabsichtigen auch andere Analoga in Arbeit zu nehmen.

Wir achten es als eine Pflicht, hier den Herren Pawloff und Lawroff für ihre geschickte Mitwirkung bei der Ausarbeitung der Methode, die viel Mühe und Aufmerksamkeit verlangte, unseren innigen Dank auszusprechen.

In dem soeben erschienenen Hefte der Ann. d. Chem. **271**, 231 ist die ausführliche Arbeit Aschan's über die Hydrobenzoësäuren veröffentlicht. Obgleich hier, im Vergleich mit den früher mitgetheilten, etwas umgeänderte Zahlen für den Siedepunkt und das specifische Gewicht des Methyläthers der Hexahydrobenzoësäure angegeben sind, so unterscheiden sie sich noch immer nicht unwesentlich von den von uns gefundenen. Aschan giebt nämlich für den Sdp. 179—180° und für das spec. Gew. bei $\frac{0^0}{0^0}$ 1.0138 an. Da von uns ganz reine Säure für die Darstellung des Aethers angewandt wurde, so sind wir nicht im Stande, eine bestimmte Erklärung dieses Unterschiedes zu geben. Man könnte denken, dass Aschan's Präparat nicht ganz frei von Methylalkohol war, welcher zu seiner Darstellung diente. Der Siedepunkt der Hexahydrosäure ist auch nur 2° niedriger gefunden im Vergleich mit dem wirklichen.

Was die Tetrahydrosäuren betrifft, so bildet sich bei der Reduction mit Natriumamalgam, nach Aschan's Meinung, nur eine einzige Säure. Diesem widersprechen die oben angeführten Beobachtungen über die Siedetemperatur der rohen Säure; sie zeigen, dass hier unzweifelhaft kein einheitliches Product vorliegt; das beweist auch der Versuch mit deren Erstarrung in der Kälte, obgleich wir mit einer bedeutend reineren, von der Benzoësäure befreiten Substanz operirten. Dass Aschan keine reine Tetrahydrosäure in Händen hatte, beweist wohl die von ihm angegebene Analyse, welche 0.85 pCt. zu wenig Kohlenstoff ergab.

Sehr interessant ist die von Aschan als besonders charakteristisch für die Säure Δ_2 beobachtete Eigenschaft sich an der Luft zu Benzësäure zu oxydiren. Die Bildung der Benzoësäure meint er auch bei

der Reduction der Tetrahydrosäure mit Jodwasserstoff beobachtet zu haben. Diese zwei Erscheinungen der Benzoësäure bei ganz entgegengesetzten chemischen Processen sind bemerkenswerth. Leider ist aus der Beschreibung nicht zu ersehen, ob diese Beobachtung auch mit einem von der Benzoësäure befreiten Präparate wiederholt wurde oder sich nur auf eine rohe Säure bezieht, welche gewöhnlich eine bedeutende Menge unveränderter Benzoësäure enthält. Wir haben diese Erscheinung an unserem Präparat nicht beobachtet. Die Säuren werden mit der Zeit nur immer dicker und etwas gelblich und auf Uhrgläser gegossen gaben sie während eines Monats keine Spur von Benzoësäure.

Moskau, $\frac{\text{22. September}}{\text{10. October}}$ 1892.

---

501. A. Bernthsen: Nachtrag zur Mittheilung über *m*-Amidodialkyl-*o*-toluidine und deren Ueberführbarkeit in Methylenblaufarbstoffe.

(Eingegangen am 18. November).

Im 15. Heft dieser Berichte, S. 3128 ff., habe ich mitgetheilt, dass *m*-Amido-dimethyl-*o*-toluidin, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(N[\overset{3}{C}H_3]_2)\overset{6}{N}H_2$, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln bei Gegenwart von Hyposulfit in eine zugehörige Thiosulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)(N[CH_3]_2)(NH_2)(S.SO_3H)$, übergeführt und dann weiter in ein homologes Methylenblau umgewandelt werden kann, und dass auch die entsprechende Base der Aethylreihe, *m*-Amido-diäthyl-*o*-toluidin, $C_6H_3(CH_3)(N[C_2H_5]_2)(NH_2)$, in analoger Weise die zugehörige Amido-diäthyl-*o*-toluidin-thiosulfonsäure liefert.

Letztere Thatsache steht, wie damals bereits bemerkt, im Widerspruch zu einer Angabe von Weinberg [1]), welchem eine derartige Darstellung der Thiosulfonsäure des Amidodiäthyl-*o*-toluidins nicht gelungen ist.

Ich habe mich daher inzwischen bemüht, die Ursache dieses Widerspruchs zu ergründen. Insbesondere war zu untersuchen, ob derselbe vielleicht auf eine mangelnde Gleichheit der Ausgangsmaterialien zurückzuführen sei. Das *m*-Amido-diäthyl-*o*-toluidin ist von mir

[1]) Diese Berichte XXV, 1610.

durch Diäthylirung des *m*-Nitro-*o*-toluidins, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{N}H_2)(\overset{5}{N}O_2)$, und Reduction des Nitro- zur Amidoverbindung dargestellt worden, welcher Weg zwar etwas umständlich ist, aber die Garantie dafür bietet, dass die Amidogruppe in der gesuchten Verbindung als solche vorhanden und nicht etwa substituirt ist. Hingegen hat A. Weinberg sein Paradiamin aus *m*-Amidomonoäthyl-*o*-toluidin durch Acetyliren, Aethyliren und Wiederabspalten der Acetylgruppe gewonnen, wobei die Möglichkeit des Eintritts anderweitiger Reactionen gegeben war und daher vielleicht ein von demjenigen aus *m*-Nitro-*o*-toluidin verschiedenes Product erhalten werden konnte.

Diese Voraussetzung hat sich insofern bestätigt, als in der That die nach A. Weinberg's allerdings etwas dürftigen Angaben dargestellte Rohbase ein Gemisch verschiedener Verbindungen war, von welchem nur der kleinste Theil unterhalb 285° überging, während der Siedepunkt des von mir dargestellten Paradiamins bei 266 bis 267° liegt und Weinberg für sein Diamin den Siedepunkt 260 bis 261° angegeben hat. Anfänglich wurde nach dem von Weinberg beschriebenen Verfahren überhaupt kein festes oder krystallisirtes Sulfat erhalten; es gelang dies erst, nachdem erkannt worden war, dass bei dem vorgeschriebenen 12stündigen Erhitzen von Acetamidomonoäthyl-*o*-toluidin mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung im geschlossenen Gefäss (bei 100°) Essigäther auftritt, d. h. die Acetylgruppe wenigstens theilweise vorzeitig abgespalten wird. Auch bei Ermässigung der Reactionstemperatur auf 70° oder Abkürzung der Einwirkungszeit resultirte noch eine Rohbase, von welcher nur ein kleinerer Theil unterhalb 285° destillirte. Die betreffenden Fractionen gaben aber nunmehr mit Alkohol und Schwefelsäure krystallinische Abscheidungen eines Sulfats. Die daraus regenerirte Base destillirte bei 267—270°, aus einer anderen Darstellung bei 269—271°, und lieferte sofort ein schön krystallisirendes Sulfat:

Ber. für $C_{11}H_{18}N_2H_2SO_4$	Gefunden
S 11.65	11.59 pCt.

Durch Einwirkung salpetriger Säure auf das Diamin entstand eine Diazoverbindung und aus dieser durch Combination mit β-Naphtoldisulfosäure R ein Farbstoff von gleicher Nuance wie aus der von mir früher beschriebenen Base. Somit lag keine Veranlassung mehr vor, an der Identität der beiden Producte zu zweifeln, obschon der etwas höhere Siedepunkt des nach Obigem dargestellten Productes darauf hindeutete, dass es noch nicht völlig rein erhalten word

Das *m*-Amido-diäthyl-*o*-toluidin ist also auch nach A. We Vorschrift, wenngleich nicht in glatter Reaction, darstellbar·

Demgemäss liess sich nun auch die in beschriebener Weise gewonnene Weinberg'sche Base gleich derjenigen aus *m*-Nitro-*o*-toluidin

durch Behandlung mit Hyposulfit und Chromat in die entsprechende Thiosulfonsäure überführen. Ein Unterschied zeigte sich nur insofern, als sich ausser der Thiosulfonsäure und vor derselben ein dunkles Harz aus der Reactionslösung abschied, dessen Bildung auf die durch den höheren Siedepunkt angedeuteten, der destillirten Base noch beigemengten Verunreinigungen zurückzuführen sein dürfte. Von diesem Harz liess sich die Thiosulfonsäure in der Art trennen, dass man in Wasser und etwas Ammoniak löste, die Lösung mit Essigsäure wieder ansäuerte und das alsbald niederfallende Harz schnell abfiltrirte; beim Stehen schied sich dann aus dem Filtrat die reine Thiosulfonsäure in gewöhnlich noch schwach grünlich gefärbten Kryställchen ab, welche nach dem Trocknen bei 100° der Formel $C_{11}H_{18}N_2S_2O_3$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
S	22.07	22.00 pCt.

Die Angabe von A. Weinberg, dass sich das *m*-Amido-diäthyl-*o*-toluidin nicht in eine entsprechende Thiosulfonsäure überführen lasse, ist durch obige Versuche erneut widerlegt.

Ludwigshafen a./Rh., den 16. November 1892.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 8, S. 1478, Z. 22 v. o. lies: »bezw. $\left|\begin{smallmatrix}001\\\end{smallmatrix}\right\{$« statt »bezw. $\left|\begin{smallmatrix}101\\\end{smallmatrix}\right\{$«.

» » » 8, » 1482, » 14 v. u. lies: »asymmetrischen« statt »symmetrischen«.

» » » 16, » 3205, » 2 v. u. lies: »goldgelbe« statt »orangerothe«.

Nächste Sitzung: Montag, 12. December 1892, Abends 7½ Uhr,
übernächste Sitzung: Montag, 9. Januar 1893, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Bericht

über die

am 12. November 1892

zur

Erinnerung an das fünfundzwanzigjährige Bestehen

der

Deutschen chemischen Gesellschaft

und an ihren ersten Präsidenten

A. W. von Hofmann

veranstaltete

Gedächtnissfeier.

Die Feier wird um 3 Uhr Nachmittags in dem mit Palmen und Lorbeeren reich geschmückten und glänzend erleuchteten, von dem Magistrat bereitwilligst zur Verfügung gestellten Festsaale des Berliner Rathhauses, in welchem über dem Rednerpult die Schaper'sche Büste A. W. v. Hofmann's aufgestellt ist, durch das Requiem aeternam von Nicolo Jomelli eingeleitet.

Der Vorsitzende, Hr. H. Landolt, hält die folgende Ansprache:

Hochansehnliche Versammlung!

Noch vor kurzer Zeit, vor kaum sieben Monaten, hatten wir für den Tag des 25jährigen Bestehens der Deutschen chemischen Gesellschaft ein grosses Fest, eine Jubelfeier, geplant. An unserer Spitze sollte der Mann stehen, welchem die Gesellschaft ihr Dasein verdankt und den wir alle als unser Oberhaupt zu verehren gewohnt waren, Aug. Wilh. v. Hofmann. Mit froher Erwartung sahen wir diesem Feste entgegen, denn die Gesellschaft hatte sich in ungeahnter Weise entfaltet, und unserm Stifter wäre es vergönnt gewesen, mit Stolz die Erfolge darzulegen, welche dieselbe erreicht hat. Aber es ist anders gekommen. Mit tiefer Trauer denken wir alle an den 5. Mai d. J. zurück, wo uns Aug. Wilh. v. Hofmann plötzlich entrissen wurde, trotz seines Alters noch in unermüdlicher Arbeitskraft und in vollem Lebensmuthe. Das schwerste Schicksal, welches die chemische Gesellschaft treffen konnte, das wir aber alle noch in weiter Ferne glaubten, hatte sich erfüllt.

Seit jener Zeit musste der Gedanke vollständig ausgeschlossen werden, den Tag, an welchem vor 25 Jahren die Gesellschaft ins Leben trat, durch ein Freudenfest zu feiern. Es bleibt uns heute nur die schmerzliche Pflicht, diesen Tag dem Andenken unseres unvergesslichen Stifters zu weihen und den Manen Aug. Wilh. v. Hofmann's den Tribut der Dankbarkeit darzubringen, mit welchem wir den Lebenden zu umgeben gehofft hatten.

Die Festrede, welche unser hingeschiedener Präsident halten wollte, sollte nicht nur die Geschichte der Gesellschaft, sondern auch einen Ueberblick der Fortschritte geben, welche die chemische Wissenschaft während der vergangenen 25 Jahre gemacht hat. Wir Hinterbliebenen haben diesen Plan beibehalten, aber das Material wurde getheilt und zwei Rednern übergeben. Hr. Wichelhaus erklärte sich bereit, über die Schicksale der chemischen Gesellschaft zu berichten, und Hr. Wislicenus hat die schwierige Aufgabe übernommen, die wichtigsten chemischen Errungenschaften des letzten Vierteljahrhunderts darzulegen. Zwischen diese Vorträge fällt dem Programm gemäss die Gedächtnissrede auf unsern unvergesslichen Aug. Wilh. v. Hofmann, welche Hr. Tiemann halten wird.

Der Vorsitzende begrüsst nunmehr den Staatssecretär des Innern und Vicepräsidenten des Königlichen Staatsministeriums, Hrn. Dr. v. Bötticher, den Handelsminister Hrn. Freiherrn v. Berlepsch, und den Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medicinalangelegenheiten, Hrn. Dr. Bosse, sowie die zahlreich erschienenen anderen Gäste, unter denen sich die Angehörigen der Hofmann'schen Familie, Vertreter der Staats- und städtischen Behörden, sowie der Rector der Universität und die hervorragendsten Mitglieder der hiesigen Hochschulen befinden.

Er verliest sodann das nachfolgende im allerhöchsten Auftrage Ihrer Majestät der Kaiserin und Königin Friedrich dem Vorstande übersandte Schreiben:

Trient, den 9. November 1892.

»Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft hat Ihre Majestät die Kaiserin und Königin Friedrich unter dem 29. October zu einer Feier eingeladen, welche am 12. November zu Ehren des am 5. Mai dieses Jahres heimgegangenen Geh. Rathes Professor Dr. A. W. von Hofmann in Berlin abgehalten werden soll.

Ihre Majestät bedauern lebhaft dieser Gedächtnissfeier, wegen Abwesenheit von der Heimath, nicht beiwohnen zu können, um so mehr, als es Allerhöchstderselben eine besondere Freude und Genugthuung bereitet haben würde, theilzunehmen an einer Vereinigung von Verehrern des zu früh entschlafenen Meisters

der Wissenschaft, dem ihre Majestät, als Schülerin, durch eine lange Reihe von Jahren hindurch Bewunderung und Dankbarkeit zollte, die dem Heimgegangenen zu bewahren Ihrer Majestät stets eine angenehme Pflicht sein wird.

Im allerhöchsten Auftrage

(gez.) Graf Seckendorff.«

Hr. H. Wichelhaus berichtet wie folgt über die Geschichte der Gesellschaft:

Hochansehnliche Versammlung!

Die deutsche chemische Gesellschaft verdankt ihre Entstehung und erste Entwicklung einer grossen Zeit.

Nachdem die Kriegesstürme des Jahres 1866 verrauscht waren und der norddeutsche Bund als erstes Zeichen der neu erstandenen Einheit geschaffen war, fanden sich überall die Einzelbestrebungen zu grösseren Vereinen zusammen, und war man wieder stolz darauf, ein gutes Unternehmen mit dem Beinamen des deutschen bezeichnen zu dürfen. Auch die Chemiker, die sich in Berlin schon oft zu kleineren Gruppen, in denen auch wohl Vorträge gehalten wurden, vereinigt hatten, kamen zu der Ueberzeugung, dass es an der Zeit sei, eine grössere Gesellschaft, die sich den in England und Frankreich bestehenden an die Seite stellen könne, zu begründen. Dabei erschien es Vielen, namentlich den Jüngeren, ganz natürlich, dass dem grösseren Vereine der Name »Deutsche chemische Gesellschaft« zukomme.

Kein Geringerer, als Gustav Magnus, der sich der Vorbereitungen der Sache aufs Wärmste annahm, rieth davon ab. Auch von anderer Seite wurde darauf hingewiesen, dass die englische Gesellschaft »Chemical society of London«, die französische »Société chimique de Paris« heisse; da aber doch Niemand behaupten wollte, dass Berlin für Deutschland dasselbe bedeute, wie London oder Paris in ihrem Lande, so einigte man sich dahin, den Namen »Deutsche chemische Gesellschaft zu Berlin« zu wählen.

Auch dieser ist in der Oeffentlichkeit noch hart beurtheilt worden. Im Jahre 1868 erschien ein, von ebenso kundiger, wie kenntlicher Hand geschriebener Aufsatz in den Zeitungen, welcher die Wahl dieses Namens als eine Anmaassung tadelte, und lange Jahre hindurch haben viele Zeitschriften ihre eigene Bezeichnung gewählt, wenn sie aus unseren »Berichten« etwas abdruckten.

Im Laufe der Zeit, die wir nun überblicken, ist aber eine vollständige Wendung eingetreten. Die Beiworte »zu Berlin« sind überflüssig geworden, und seit 1877 heissen wir ebenso einfach, wie mit anerkanntem Rechte »Deutsche chemische Gesellschaft«.

Diesen ihren Namen hat sich die Gesellschaft also erworben und man kann wohl erkennen, was dazu beigetragen hat.

Das Wichtigste im Leben einer wissenschaftlichen Gesellschaft ist, was sie veröffentlicht.

Als die ersten Besprechungen wegen Gründung der Gesellschaft stattgefunden hatten, gingen Adolf Baeyer, C. A. Martius, C. Scheibler und der Berichterstatter zu August Wilhelm Hofmann, dem berühmten Forscher, der seit zwei Jahren in Berlin weilte und auf den die Augen aller hiesigen Chemiker mit froher Erwartung gerichtet waren. Wir trugen ihm die Sache vor und baten um seine Mitwirkung. Er sprach die Angelegenheit gründlich mit uns durch, überliess es uns dann, die weiteren Vorbereitungen zu treffen, und versprach, in der ersten grösseren Versammlung den Vorsitz zu übernehmen. Mir ist es noch heute, als ob ich seine Stimme hörte, mit der er, als wir fortgingen, uns zurief: »Und nun, meine Herren, Abhandlungen!«

Damit war die Aufgabe bezeichnet, um die es sich handelte, eine Aufgabe, von der man sich schwer einen Begriff machen kann, wenn man auf den heutigen Umfang der »Berichte« hinblickt.

Im ersten Jahre (1868) brachten wir einen kleinen Band von 282 Seiten, auf denen fast nur Abhandlungen von Berliner Chemikern gedruckt waren, zu Stande. Was den Umfang betrifft, so hatten wir weder die Annalen (1112 Seiten), noch das Journal für praktische Chemie (1496), noch die Neue Zeischrift von Beilstein, Fittig und Hübner (736) auch nur annähernd erreicht. Der Inhalt unseres Bandes war aber derart, dass er von keinem Chemiker gering geschätzt werden konnte. Auch war es uns gelungen, stets an genau vorher bestimmten Tagen ein Heft zu bringen und dadurch eine Sicherheit bezüglich der Veröffentlichung einzuführen, die bis dahin von keiner Zeitschrift für Chemie gewährt wurde, die aber, sobald sie einmal geschaffen war, unentbehrlich schien.

Der zweite Jahrgang wurde durch einen Aufruf, man möge der Gesellschaft Mittheilungen machen, eröffnet. Dann brachte derselbe etwas Neues hinzu; regelmässige Berichterstattung über die in England, Frankreich und anderen Ländern veröffentlichten Arbeiten ergänzten die Mittheilungen aus dem Inlande. Am 15. Mai desselben Jahres zeigte der Präsident, Hr. A. W. Hofmann, der Gesellschaft das fertig gestellte Universitäts-Laboratorium. Die mächtige Entwicklung, die sich daran anknüpfte und der Gesellschaft zu gute kam, findet ihren Ausdruck darin, dass bis heute 899 Mittheilungen aus diesem Laboratorium in die Berichte übergegangen sind. Aber auch Justus von Liebig sandte eine Abhandlung ein; ihm folgten Frankland, St. Claire-Deville, Kekulé, Kolbe und Andere, deren Namen hellen Klang besitzen. Im Ganzen war eine bedeutende Zu-

nahme bemerklich; der fertige Band mit seinen 788 Seiten übertraf bereits die Zeitschrift von Beilstein, Fittig und Hübner an Umfang.

Dann kamen die grossen Jahre 1870 und 1871, welche über Erwarten und Hoffen zur Wirklichkeit machten, was das Jahr 1866 versprochen hatte. Die deutsche Einheit erstrahlte in wunderbarem Glanze, und den Bestrebungen, welche sich als deutsche zur Geltung brachten, traten die Fachgenossen aus allen Theilen des Reiches freudig bei. Als daher noch im Jahre 1871 ein Ehrenmitglied der Gesellschaft austrat, nachdem es die Leitung einer anderen Zeitschrift für Chemie übernommen hatte, wurde zwar sorgsam erwogen, ob Alles geschehen sei, was diesen auffallenden Schritt verhindern konnte; aber Besorgnisse erwuchsen daraus nicht mehr. Die in den »Berichten« abgedruckten Abhandlungen begannen bald nach Hunderten zu zählen und der Antheil der Berliner daran verdankte seine, gewiss nicht zu unterschätzende, Bedeutung durchaus nicht mehr seiner Anzahl.

Als dann im Jahre 1878 ein Register des Inhalts der ersten zehn Jahrgänge herausgegeben wurde, für dessen Bearbeitung, beiläufig bemerkt, schon 5000 Mk. zu bewilligen waren, übersah man, welche grosse Bedeutung die Zeitschrift der Gesellschaft gewonnen hatte, und folgte in der Vorstands-Sitzung vom 10. November unter dem Vorsitze von A. W. Hofmann die Genehmigung der Verträge, welche das Verhältniss des Vorstandes und der Redaction zu der Buchhandlung in der Weise regelten, dass die »Berichte« Eigenthum der Gesellschaft wurden. Seitdem ist eine ruhige und glückliche Entwicklung eingetreten. Nachdem endlich seit 1881 regelmässige Berichterstattung über sämmtliche, in anderen Zeitschriften erschienenen Abhandlungen chemischen Inhalts eingerichtet war, sind die »Berichte« eine Zeitschrift geworden, welche sich den grössten und besten auf dem Gebiete der Naturwissenschaften an die Seite stellt; namentlich aber sind sie ein vollkommener Spiegel der Fortschritte der Chemie in Deutschland.

Der zweite Umstand, der dazu beigetragen hat, der Gesellschaft den Namen einer deutschen zu erwerben, ist, dass sie in öffentliche Angelegenheiten wirksam eingegriffen hat.

Schon im Jahre 1869 hat der Vorstand durch eine Eingabe bei dem Kanzler des norddeutschen Bundes, Grafen von Bismarck, kundgegeben, dass er eine einheitliche Regelung des Patentwesens in Deutschland für ein Bedürfniss halte. Nachdem dann durch Artikel IV der Reichsverfassung ein Patentgesetz versprochen war, ist diese Sache stets von Neuem angeregt worden, indem die chemischen Patente aus England, Frankreich u. s. w. in den »Berichten« veröffentlicht und die Aufforderung des Patentschutzvereins zum Beitritt abgedruckt wurde. Endlich wählte der Vorstand im

Jahre 1876, als die Gesetzes-Vorlage erschienen war, eine besondere Commission, welche dem Reichstage vorzulegende Aenderungs-Vorschläge ausarbeitete und über den Verlauf der Angelegenheit Bericht erstattete. Als dann wirklich am 1. Juli 1877 das deutsche Patent-Amt ins Leben trat, waren vier Mitglieder des Vorstandes, A. W. Hofmann, C. A. Martius, C. Scheibler und der Berichterstatter in dasselbe einberufen.

Auch während des Krieges von 1870/71 hat die Gesellschaft nicht unterlassen, die ihr zufallende Rolle zu übernehmen. Als Krankheiten im deutschen Heere ausbrachen, bot der Vorstand dem Central-Comité für die Pflege verwundeter und erkrankter Krieger seine Hülfe an. Darauf wurden Desinfections-Vorschriften ausgearbeitet und nach den gefährdeten Orten versandt. Von den chemischen Fabriken gingen in Folge unserer Aufforderung Desinfections-Mittel in reichem Maasse ein, welche alsbald durch Vermittlung von Sachverständigen zur Vertheilung kamen.

Der friedliche Wettstreit, der im Jahre 1873 als »Wiener Weltausstellung« so manches Wunder zeigen sollte, war es, der dann von Neuem die Gesellschaft zur Mitwirkung heranzog und zwar waren es diesmal die chemischen Fabrikanten, welche aus freier Entschliessung die Ordnung ihrer Angelegenheiten dem Vorstande übertrugen. Wer die grossen Ausstellungen der letzten Jahrzehnte mit einander vergleichen kann, wird wohl sagen müssen, dass nirgends der deutsche Gewerbefleiss so zu seinem Rechte kam, wie in Wien. Wir insbesondere hatten die Freude, dort eine Erfindung deutscher Chemiker als eine der wichtigsten Errungenschaften auszustellen und von aller Welt bewundert zu sehen: Graebe und Liebermann's Alizarin. Mit den Vertretern anderer Völker rechneten wir aus, dass allein Frankreich bis dahin 40 Millionen jährlich durch Krapp-Bau erzielt habe und dass man die Farbstoffe dieser schon von den Griechen geschätzten und *ἐρυθρόδανον* (rothes, rothmachendes Ding) genannten Pflanze nunmehr besser aus Anthracen herstellen werde.

Daneben war eine Fülle anderer Erzeugnisse der chemischen Industrie zur Stelle, die ein überzeugendes Bild von dem Zusammenwirken dieses vielverzweigten Betriebes mit der wissenschaftlichen Forschung gaben und es ganz natürlich erscheinen liessen, dass die chemische Gesellschaft die Ordnung des Ganzen in die Hand genommen hatte.

In kleinerem Rahmen entwickelte sich 1876 die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London; aber auch diese gab dem Vorstande Anlass zu umfassender Vorbereitung. Wir wurden zur Besprechung der Angelegenheit zu Sr. Kaiserl. und Königl. Hoheit dem Kronprinzen des Deutschen Reiches entboten und waren Zeugen des lebhaften Antheils, welchen seine hohe Gemahlin an der in

ihrem Heimathlande zu veranstaltenden Ausstellung nahm. Nachdem die Sache an allen Orten in Deutschland, wo man auf Betheiligung hoffen konnte, angeregt war, wurde ein Vorstandsmitglied, Hr. R. Biedermann, zur Ordnung der auszustellenden Gegenstände nach London gesandt, und hat schliesslich A. W. Hofmann selbst eingehenden Bericht über das glänzend verlaufene Unternehmen erstattet.

Wie nun bei all' diesen Anlässen die Gesellschaft für die Gesammtheit der deutschen Chemiker eingetreten ist, so hat sie es sich angelegen sein lassen, das Andenken ihrer grossen Todten zu ehren. Dies ist im Allgemeinen durch Schrift und Bild geschehen, in mehreren Fällen aber auch durch Denkmäler.

Im Gründungsjahre der Gesellschaft starb der Professor F. Runge, dessen Name durch die Entdeckung des Anilins in dem damals noch wenig untersuchten Steinkohlentheer im Buche der Geschichte verewigt ist. Dies war der erste Anlass für den Vorstand, im Verein mit Freunden des Heimgegangenen ein Bronzebild herrichten und aufstellen zu lassen, wie denn im Jahre 1872 zu Oranienburg geschah. Bald darauf sollte eine grössere Aufgabe gestellt werden. Am 18. April 1873 starb Justus von Liebig, dessen Namen der Verein an seinem Gründungstage mit Jubel als ersten in die Liste seiner Ehrenmitglieder eingetragen hatte, und dessen Hinscheiden nicht blos im deutschen Vaterlande, sondern von den Gebildeten aller Völker als ein unersetzlicher Verlust empfunden und beklagt wurde.

Diesem Gefühle würdigen und bleibenden Ausdruck zu verleihen, hat die Gesellschaft gleich beschlossen. Durch eine drei Jahre lang fortgesetzte Thätigkeit ist es gelungen, eine Summe von 140000 Mk. zu sammeln, welche durch vorzügliche Verwaltung und weitere Beiträge so zunahm, dass an beiden Orten, die Liebig als ihren grossen Mitbürger verehrten, in München und in Giessen, Standbilder des Meisters errichtet werden konnten. Bei beider Enthüllung hielt Hofmann als Präsident der Gesellschaft die Gedächtnissrede.

Mit gleichem Eifer begonnen und ruhmvoll zu Ende geführt wurde die nächste Denkmals-Angelegenheit. Friedrich Wöhler, der durch seine Entdeckungen mit Liebig wetteiferte, durch seine ganze Thätigkeit mit diesem auf's Engste verbunden war, beendete seine Laufbahn am 23. September 1882 und auch dessen, in Göttingen errichtetes, Standbild verdankt man der deutschen chemischen Gesellschaft.

Aber auch den Lebenden hat die letztere Dankbarkeit bezeugt und Ehren erwiesen. Sie hat sich nicht darauf beschränkt, durch regelmässige Sitzungen Gelegenheit zu Vorträgen und zum Austausche der Gedanken zu geben, sondern durch ausserordentliche Veran-

staltung geehrt, was besonders hervortrat. In den 25 Jahren nun, die wir überblicken, hat Nichts grösseren Einfluss auf die Entwicklung der Chemie ausgeübt, als die Darlegungen August Kekulé's über die Art der Verbindung der Atome.

Die Gesellschaft hat es daher als eine Pflicht angesehen, diesem Gelehrten eine Huldigung darzubringen, an welcher sich die chemischen Gesellschaften des Auslandes durch besondere, hierher gesandte Vertreter und durch Adressen betheiligten.

So wurde dem geistvollen Forscher Gelegenheit geboten, in grosser Festversammlung auseinanderzusetzen, wie die Gedanken, die sich so fruchtbar erwiesen haben, allmählich in ihm gereift sind; er führte ausserdem im kleineren Kreise noch aus, welche weiteren Folgerungen er selbst in letzter Zeit daraus abgeleitet hatte.

In demselben Sinne ist Sorge dafür getragen worden, dass neuere Theorien und abgerundete, grössere Untersuchungen zum Gegenstand besonderer Vorträge gemacht wurden. Die Bestrebungen der stereochemischen Schule wurden im Zusammenhange dargelegt und Emil Fischer führte seine, zielbewusst und langsam, zum Abschlusse gebrachten Arbeiten über die Zuckerarten in einer Abendstunde vor, als ob er die Hülle abzöge von schnell gegossenem Kunstwerk.

So mannichfaltige Thätigkeit hat die Gesellschaft natürlich nur entwickeln können, weil sie viele Kräfte zur Verfügung hatte; es wäre Unrecht, zu verkennen, dass eine grosse Zahl älterer und jüngerer Fachgenossen sich zu selbstloser Hingabe verbinden mussten, um die in erster Zeit besonders schwierigen, in späteren Jahren sehr umfangreichen Arbeiten der Verwaltung zu übernehmen.

Als besonderes Glück ist es zu bezeichnen, dass in den verantwortlichen Aemtern des Redacteurs und des Schatzmeisters nur je einmal im Lauf der 25 Jahre ein Wechsel stattgefunden hat. Seit 10 Jahren nun erwirbt sich Hr. F. Tiemann im Verein mit Hrn. von Dechend das grosse Verdienst, den weitgehenden Anforderungen der Mitarbeiter gerecht zu werden, ohne das Maass zu überschreiten, welches einzuhalten der Vorstand aus guten Gründen vorschreibt.

Der Schatzmeister, Hr. J. F. Holtz, hat zwar den richtigen Grundsatz: »parsimonia est magnum vectigal«; aber nie hat seine wichtige Beihülfe versagt, wenn es sich um Förderung eines mit den wahren Aufgaben der Gesellschaft zusammenhängenden Unternehmens handelte.

Auch in den anderen Aemtern haben hervorragende Männer Jahre hindurch der guten Sache gedient, und für diese Alle ist heute ein Ehrentag. Aber gerade diejenigen, die, selbst mitarbeitend, der Entwicklung des Ganzen gefolgt sind, werden mir beistimmen, dass Einer namentlich zu bezeichnen ist als der Förderer der Deutschen chemischen Gesellschaft, er, dessen Verlust wir beklagen,

August Wilhelm von Hofmann. Er ist es, der durch die Fülle seiner eigenen Mittheilungen, durch seine Gabe, den Austausch der Gedanken anzuregen und zu vermitteln, durch die Lust und Fähigkeit, auf allen Gebieten, die mit der Chemie zusammenhängen, thätig zu sein, in dieser langen Reihe von Jahren auf die Gesellschaft eingewirkt hat, wie ein Strom, der immer neue Strecken Landes befruchtet, zahlreiche Ortschaften miteinander verbindet und Vieles mächtig in Bewegung bringt, — wie ein Strom, in dessen klarem Wasser, wenn er ruhig dahinfliesst, Wälder und Städte sich spiegeln, ja der Alles, was ihn umgiebt, zu einem schönen Bilde vereinigt — wie ein Strom, an dessen fruchttragendem Ufer die Menschen sich ansiedeln und der dem Lande, durch welches er fliesst, seinen Namen giebt.

Nun, auch ein solcher Strom, dessen Quellen hoch im Gebirge liegen und dessen Wassermasse unermesslich scheint, ist dem Naturgesetze unterworfen. Auch ein solcher Strom verschwindet vor unseren Augen vollständig, wenn er seinen Lauf vollendet hat und in das Meer übertritt. So, in überraschender Weise, hat Hofmann's irdische Laufbahn geendet. Uns aber steht es nicht an, ihm nachzuschauen in das unerforschliche Dunkel des Jenseits, sondern das Werk zu fördern, dem er so viel Liebe und Arbeit gewidmet hat.

Indem sie Hofmann's Andenken verewigt, wird die Gesellschaft sich selbst ein Denkmal setzen.

Wie bekannt, ist dieser Plan gefasst und veröffentlicht; doch kann erst in späterer Zeit Näheres darüber mitgetheilt werden.

Hr. F. Tiemann hält die hierunter abgedruckte Gedächtnissrede auf A. W. von Hofmann, an welche sich ein altschottischer Choral aus dem 17. Jahrhundert schliesst.

Hochansehnliche Versammlung!

I.

Unser Jahrhundert ist oft und mit Recht das Zeitalter der Erfindungen genannt worden. Die Erfindungen, welche in mannichfaltig verschiedener Weise die äusseren Bedingungen des Lebens umgestaltet haben und täglich weiter umgestalten, liegen nicht zum Wenigsten auf chemischem Gebiet. In Zeiten einer in Wissenschaft und Industrie fast fieberhaft gesteigerten Thätigkeit ist es angezeigt, öfter als früher Rückschau zu halten, wenn man den Zusammenhang der Dinge nicht aus den Augen verlieren will.

Das fünfundzwanzigjährige Bestehen der Deutschen chemischen Gesellschaft bietet willkommenen Anlass, die Fortschritte, welche unsere Wissenschaft im Verlauf des letzten Vierteljahrhunderts zu verzeichnen

hat, im Zusammenhang darzulegen. Dies sollte von den erfahrensten Fachgenossen geschehen und der berufenste von Allen, A. W. v. Hofmann, hatte sich zu unser Aller Freude bereit erklärt, den zusammenfassenden Vortrag zu übernehmen. Mit gewohnter Arbeitsfreudigkeit und Thatkraft war er an diese Aufgabe herangetreten. Die letzte längere Unterhaltung, welche ich mit ihm gehabt habe, galt dem Jubiläum der Gesellschaft. Welche Schritte zu thun seien, um das vorliegende umfangreiche Material zu sichten, und wie man verfahren müsse, um unter Berücksichtigung jedweden wissenschaftlichen Erwerbes die Spreu von dem Weizen ausgiebig zu sondern, wurde dabei erörtert.

Aug. Wilh. von Hofmann, der Stifter unserer Gesellschaft, der ehrwürdige Führer, welchem wir Alle freudig folgten, ist inzwischen von uns geschieden; sein Andenken zu ehren, sind wir hier versammelt, wo wir mit ihm ein Freudenfest zu feiern gedachten. Was ist angezeigter, als dass wir uns heute an die Errungenschaften erinnern, welche wir diesem Manne verdanken.

Wir Alle haben die Empfindung, dass derselbe Grosses geleistet hat; wir haben oft gehört, dass er der wissenschaftliche Begründer der farbenprächtigen Theerindustrie gewesen ist, deren Erzeugnisse zu bewundern, unsere Damen uns so vielfach Gelegenheit geben; noch ist es frisch in unser Aller Gedächtniss, mit welchem unvergleichlichen Geschick er die Verhandlungen dieser Gesellschaft zu leiten verstand und wie seine reiche Erfahrung und seine nimmermüde Phantasie, unterstützt von einem bewunderungswürdigen Gedächtniss, dem trockensten Gegenstande Interesse abzugewinnen wusste. Wie viele von uns haben als Lernende zu seinen Füssen gesessen und den begeisternden Worten des bejahrten und doch so jugendfrischen Lehrers gelauscht, wie vielen hat er als weiser Berather und als immer hülfsbereiter Freund in den Kämpfen des Lebens zur Seite gestanden. Wir kennen ihn als geistvollen Schriftsteller, welcher es verstand, einer jeden Regung des menschlichen Herzens den edelsten Ausdruck zu geben. Wir Alle haben uns an den von ihm verfassten Biographien berühmter Fachgenossen erfreut, welche gleich ausgezeichnet durch Anmuth der Form und Reichthum des Inhalts, zu unschätzbaren Documenten für die Entwickelungsgeschichte unserer Wissenschaft geworden sind. Auch wissen wir, wie viel verzweigt seine Thätigkeit gewesen ist, dass er den Verwaltungsbehörden in England und Deutschland wichtige Dienste geleistet und dadurch die gewerbliche und hygienische Entwicklung zweier grosser Nationen mächtig gefördert hat. Seine Arbeitskraft hat die der meisten anderen Sterblichen weit überragt und seine Thätigkeit als Forscher sich über einen Zeitraum von mehr als fünfzig Jahren erstreckt.

Im Menschenleben und bei der raschen Entwickelung der Chemie sind aber fünfzig Jahre eine lange Zeit. Wie oft hat Hofmann

seinen Schülern gesagt: »Die Epigonen haben keine Ahnung mehr davon, wieviel Mühe die Feststellung einfacher, jetzt beinah sich von selbst verstehender chemischer Thatsachen gemacht hat.« Auch die Zeitgenossen vergessen bald, was der Einzelne vollbracht hat. Gesteht doch selbst Liebig in einem Schreiben an Wöhler über die von Hofmann verfasste Magnus'sche Biographie zu: »Wenn man das Alles, was unsere Freunde gethan haben, eine Reihe von Jahren miterlebt hat, so verliert man die Schätzung des Umfanges ihrer Leistungen, — ich hatte keinen Begriff mehr davon, wie viel und nach wie vielen Richtungen hin Magnus gearbeitet hat.« Ein kurzer Vortrag kann der reichen Lebensarbeit Hofmann's nicht gerecht werden, sondern nur einige Ergebnisse derselben in Erinnerung bringen. Wie aber aus der Fülle des vorliegenden Materials eine geeignete Auswahl treffen? Wenn man den Entwicklungsgang, den Hofmann als Gelehrter genommen, verfolgt, wenn man bestrebt ist, sich Rechenschaft abzulegen über die Gestaltung seines Einflusses auf Wissenschaft und Industrie, so gewahrt man gewisse Marksteine, welche von grundlegender Bedeutung geworden sind. Die Ausgangspunkte der chemischen Thätigkeit Hofmann's genauer zu betrachten, dürfte heute eine würdige Aufgabe sein.

II. 1835—1840. Lage der Chemie.

Als Hofmann in der zweiten Hälfte der dreissiger Jahre seine chemischen Studien an der Giessener Hochschule begann, war unter der Führung von Liebig und Dumas in das weite, vorher kaum erforschte Gebiet der organischen Chemie eine breite Strasse bereits gebahnt, welche die fruchtbarsten, zum Anbau einladenden Landstrecken erschlossen hatte. Theoretisch herrschte noch die Ansicht, dass jede Art der Materie aus zwei Bestandtheilen von elektrisch entgegengesetzten Eigenschaften bestehe, beziehungsweise sich in diese zerlegen lasse, bis man auf diese Weise fortschreitend zu den unzerlegbaren Elementen gelange.

In dem systematischen Lehrgebäude, welches auf den unsterblichen, von Berzelius in der Mineralchemie ausgeführten Arbeiten als breiter Grundlage fusste, so sagt Hofmann, hatten die Entdeckungen der früheren Periode alle ihre Stätte gefunden, und in seinem luftigen Fachwerk schien den Beobachtungen kommender Geschlechter hinreichender Raum aufgespart.

Aus Wöhler's Synthese des Harnstoffs hatte sich ergeben, dass bei der Bildung von mineralischen und organischen Körpern dieselben Kräfte walten; der von Gay-Lussac geführte Nachweis, dass ein aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehender Atomcomplex, das Cyan, die Rolle eines Elementes zu spielen vermag, hatte den Weg gewiesen, wie die Anschauungen des grossen schwedischen Chemikers auf die

organischen Verbindungen auszudehnen seien; die sich daraus ergebende Theorie der zusammengesetzten Radicale war durch die Arbeiten von Liebig und Wöhler (1832) über die Benzoylverbindungen sowie durch Bunsen's Kakodyl-Untersuchungen (1839) zu voller Blüthe entfaltet und hatte sich der rückhaltlosen Anerkennung der meisten Chemiker zu erfreuen.

Graham's bedeutungsvolle Arbeit über die Phosphorsäuren und Liebig's dadurch angeregte Untersuchung mehrbasischer organischer Säuren hatten allerdings Resultate geliefert, welche sich nicht ohne Weiteres in den Rahmen der Berzelius'schen Theorie einpassen liessen. Dauernde Meinungsverschiedenheiten zwischen Berzelius und Liebig waren davon die Folge.

Offenen Widerspruch aber hatte die elektrochemische Theorie bis dahin nur in Frankreich gefunden. Die von Dumas, Laurent, Regnault, Malagutti und Anderen beobachtete Thatsache, dass viele organische Verbindungen ohne wesentliche Aenderung ihres chemischen Charakters Wasserstoff gegen Chlor, d. h. ein elektropositives gegen ein elektronegatives Element, mehr oder weniger vollständig auszutauschen vermögen, war mit den elektrochemischen Lehren nur schwer in Einklang zu bringen.

Durch das Studium der Substitutionserscheinungen waren Dumas und Laurent im Gegensatz zu der herrschenden dualistischen Ansicht zu einer unitaren Auffasssung von der Constitution der Materie geführt worden. Allein die Argumentationen der französischen Forscher hatten den stolzen Bau des dualistischen Lehrgebäudes in der Meinung der Mehrzahl der Chemiker kaum zu erschüttern vermocht. Das vorgebrachte Beweismaterial genügte dazu noch nicht. Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dass Dumas die Trichloressigsäure schon aufgefunden hatte und dass sich aus der denkwürdigen Controverse zwischen Dumas und Liebig bereits eine richtige Interpretation für die von letzterem entdeckte Bildung des Chlorals aus Alkohol und den durch Alkalien bewirkten Zerfall des Chlorals in Chloroform und Ameisensäure ergeben hatte.

Die Gay-Lussac'schen Volumgesetze waren, ebenso wie das Gesetz von Dulong und Petit, bekannt und erfreuten sich des lebhaftesten Interesses der damaligen Fachgenossen. Avogadro und Ampère hatten ihre fruchtbringenden Hypothesen längst aufgestellt, aber die eigentliche Bedeutung dieser Grundpfeiler unserer jetzigen Theorien war so wenig erfasst, dass z. B. noch immer darüber gestritten wurde, ob der Aether eine gleiche oder die doppelte Anzahl von Kohlenstoffatomen wie der Alkohol enthalte.

In diese Entwickelungsperiode unserer Wissenschaft fallen die ersten von Hofmann unter Liebig's Leitung ausgeführten Untersuchungen.

III. Giessen.

Wie oft und mit welcher Begeisterung hat uns Hofmann von dem Zauber erzählt, welcher von Liebig ausgegangen ist, und von dem anregenden Verkehr zwischen der um ihn versammelten Schaar lernbegieriger Schüler, von denen viele ihre Namen mit goldenen Lettern in die Annalen der Wissenschaft eingezeichnet haben.

Ein glücklicher Stern hat unseren Meister bei seinen chemischen Arbeiten geleitet: die erste von ihm eingehender untersuchte organische Verbindung ist eine Substanz, mit welcher der Name Hofmann's für immer verknüpft ist. Das Studium derselben hat nicht nur die bedeutungsvollsten theoretischen Aufschlüsse gegeben, die Wissenschaft nicht nur mit einer Fülle der interessantesten neuen Thatsachen bereichert, sondern auch zur Ausbildung der wichtigsten, von uns täglich benutzten Methoden und — *last not least* — zur Begründung einer grossen Industrie geführt, welche, abgesehen von den daraus weiten Kreisen erwachsenen materiellen Vortheilen, rückwirkend die Entwickelung der organischen Chemie in eminentester Weise gefördert hat. Sie Alle wissen, dass es sich um das Anilin und die Theerfarbstoffindustrie handelt.

Die Geschichte der Auffindung des Anilins ist die folgende:

Der Name dieser Substanz rührt von der Bezeichnung der Indigopflanze *Indigofera Anil* her. Der russische Chemiker Fritzsche hatte diesen Namen einer im Jahre 1840 durch Zersetzung von Indigo erhaltenen Base gegeben und die gleiche elementare Zusammensetzung dieser Base und des Benzidams festgestellt, welches Zinin durch eine damals schwer verständliche Umwandlung des Mitscherlich'schen Nitrobenzols — nämlich durch Einwirkung von Schwefelammonium auf dasselbe — erhalten hatte.

Die Bildung einer Krystallin genannten Base beim Schmelzen des Indigos mit Kaliumhydrat war schon im Jahre 1826 von Unverdorben beobachtet worden. Erdmann hatte die Vermuthung ausgesprochen, dass Anilin, Benzidam und Krystallin identisch seien, und Hofmann erhielt von Liebig den Auftrag, diese Verhältnisse klarzustellen.

Der Steinkohlentheer war in jener Zeit ein noch wenig beachtetes Material, doch wusste man aus Runge's im Jahre 1834 veröffentlichten Untersuchungen, dass darin neben neutralen Kohlenwasserstoffen auch Basen und saure Körper vorkommen. Nach den hervorstechendsten Eigenschaften hatte Runge sowohl unter den basischen wie unter den sauren Bestandtheilen je drei Verbindungen unterschieden und die basischen Substanzen Pyrrol, Kyanol und Leukol, die sauren Carbolsäure, Rosolsäure und Brunolsäure genannt.

Heute wissen wir, dass die von Runge unterschiedenen Substanzen nicht chemische Individuen, sondern noch Gemenge verschiedener chemischer Verbindungen gewesen sind. Von den Runge'schen Körpern hatte nur einer, die Carbolsäure, bereits eine gewisse Beachtung gefunden. Laurent hatte daraus das Phenol, damals Phenylhydrat genannt, abgeschieden, und diese Substanz wurde von Dr. Ernst Sell in Offenbach, welcher sie zuerst in blendend weissen Krystallen erhielt, bereits Ende der dreissiger Jahre unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht.

Hofmann ermittelt durch sorgfältige Versuche, welche keinen Einwand mehr zulassen, dass das Krystallin von Unverdorben, das Benzidam von Zinin und das Anilin von Fritzsche ein und dieselbe Verbindung sind, und macht die wichtige Beobachtung, dass die nämliche Base sich auch aus dem Runge'schen Kyanol abscheiden lässt. Bei der vergleichenden Untersuchung werden Chlor, Kaliumchlorat und Salzsäure zur Einwirkung gebracht. Namen wie Trichloranilin, Trichlorphenol, Chloranil, das erstere von Hofmann aufgefunden, die letzteren von ihm wiederholt untersucht, sind wir seit dieser Zeit gewohnt zu hören.

Ausser dem Kyanol zieht Hofmann auch das Leukol in den Kreis seiner Untersuchungen. In dem jüngst veröffentlichten Nekrologe auf Griess befindet sich eine interessante Schilderung, wie er das erforderliche Ausgangsmaterial in der Sell'schen, jetzt K. Oehler'schen Fabrik in Offenbach gewonnen hat. Das Leukol erweist sich identisch mit dem von Gerhardt aus dem Cinchonin abgespaltenen Chinolin. Hofmann hat diese Identität, auf welche Liebig den Prioritätsreclamationen Gerhardt's gegenüber sehr energisch bestand, mit einiger Reserve ausgesprochen. Die Folge hat gelehrt, wie Recht Hofmann mit seiner Zurückhaltung hatte. Ist doch durch spätere Untersuchungen von E. Jacobsen und C. L. Reimer nachgewiesen, dass das Steinkohlentheerchinolin ausser dem eigentlichen Chinolin noch kleine Mengen eines Homologen, des von Doebner und v. Miller entdeckten Chinaldins, enthält; und auch ein Isomeres des Chinolins, das von Gabriel synthetisch dargestellte Isochinolin, ist darin von Hoogewerff und van Dorp aufgefunden worden.

Dem Anilin und Chinolin haben die Chemiker alsbald ein lebhaftes Interesse entgegengebracht, da die Hoffnung nicht unberechtigt erschien, dass ein sorgfältiges Studium dieser Basen entweder zur künstlichen Darstellung der natürlichen Alkaloïde führen oder doch über die Natur derselben wichtige Aufschlüsse geben werde. Die Synthese der Pflanzenalkaloïde ist, wie bekannt, auch heute noch eine nur theilweise gelöste Aufgabe; aber der Weg dahin ist besonders durch Hofmann's Arbeiten geebnet, und ich brauche Sie nur an seine der Neuzeit angehörigen schönen Untersuchungen über das Piperidin und

Coniin zu erinnern, um darzuthun, mit welcher eisernen Beharrlichkeit der Meister bestrebt gewesen ist, diesen Weg bis zum Ziele zu verfolgen, und wieviel von dem, was erreicht ist, wir ihm verdanken.

Kehren wir nach dieser Abschweifung zum Anilin zurück. Hofmann ist zunächst den Beziehungen desselben zum Indigo nachgegangen. Dank den Untersuchungen Baeyer's gehört heute der Indigo zu den besterforschten organischen Verbindungen; damals war aber die Kenntniss auch seiner Umwandlungsproducte noch eine sehr beschränkte. Erdmann wie Laurent hatten durch Oxydation von Indigo Isatin dargestellt und ein und zwei Wasserstoffatome dieser Verbindung durch Chlor und Brom ersetzt. Hofmann beobachtete, dass das Isatin unter der Einwirkung des schmelzenden Kaliumhydrates glatt in Anilin umgewandelt wird, und dass die mono- und dihalogenirten Isatine ebenso zerfallen. Es ergab sich daraus ein Verfahren zur Gewinnung von mono- und dihalogenirten Anilinen, welche man direct aus dem Anilin nicht bereiten konnte, da dieses unter der Einwirkung von Chlor oder Brom alsbald Trisubstitutionsproducte liefert. Trichloranilin und Tribromanilin sind neutrale Körper; die mono- und dihalogenirten Aniline aber erwiesen sich noch deutlich als Basen. Die basischen Eigenschaften des Anilins nehmen in dem Maasse ab, als man darin Wasserstoff gegen Chlor austauscht.

Diese Beobachtungen erregten einen Sturm im Lager der dualistischen Chemiker und lenkten die Aufmerksamkeit der ganzen chemischen Welt auf den jungen Experimentator. Mit der Chlorirung der Kohlenwasserstoffe und auch mit der Bildung von Trichloressigsäure hatten die Dualisten sich allmählich durch allerlei gekünstelte Auslegungen abgefunden; dass aber in einer wirklichen Base der elektropositive Wasserstoff durch das elektronegative Chlor ersetzt werden kann, ohne sie sogleich ihres basischen Charakters zu berauben, war für die Anhänger der elektrochemischen Theorie noch viel weniger verständlich.

Liebig fügte der Abhandlung über die soeben besprochenen Versuche eine Kopfnote bei, worin er sagt: Durch die Versuche Hofmann's erscheine ihm der endgültige Beweis erbracht, dass der chemische Charakter einer Verbindung keineswegs, wie die elektrochemische Theorie voraussetzt, von der Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern lediglich von ihrer Lagerungsweise bedingt sei.

Man würde indessen fehlgehen, wollte man annehmen, dass Liebig und seine Schule oder auch nur der junge Hofmann sich nunmehr von den herrschenden Ansichten völlig abgewandt hätten. Ein wohnliches Haus wird vor der Errichtung eines noch bequemeren neuen Hauses nicht so leicht verlassen, und ein einziger Ansturm gelingt nicht, um eingewurzelte Ansichten aus dem menschlichen Geiste zu vertreiben.

Berzelius und seine Anhänger suchten und fanden Mittel und Wege, um auch diese Beobachtungen im Sinne ihrer Theorie, wie sie meinten, befriedigend zu deuten.

Von der Natur der organischen Nitrokörper hatte man zu dieser Zeit nicht sehr klare Vorstellungen; Berzelius nahm z. B. in der Nitrobenzoësäure Salpetersäure, Mulder salpetrige Säure an, und nur Laurent behauptete, dass die nitrirten Verbindungen durch Austausch von Wasserstoff gegen die Nitrogruppe oder, wie man damals sagte, Untersalpetersäure entstanden wären. Unter Berücksichtigung dieser Auffassung war es interessant, zu prüfen, ob sich ein nitrirtes Anilin von noch basischen Eigenschaften erhalten lasse. Diese Ueberlegung führte Hofmann und Muspratt zur Darstellung des Nitranilins, welches sie nach vergeblichen Versuchen, dazu vom Isatin aus zu gelangen, schliesslich durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitrobenzol gewannen.

Das Zinin'sche Reagens hat den beiden Forschern auch bei einer anderen Umwandlung gute Dienste geleistet. Wie schon erwähnt wurde, erschien die Synthese der natürlichen Alkaloïde den Chemikern der vierziger Jahre nicht als eine allzu schwierige Aufgabe. In der Hoffnung, nach dieser Richtung einen Schritt vorwärts zu thun, wurde das Deville'sche Nitrotoluol der Einwirkung von Schwefelammonium unterworfen und so zum ersten Male Paratoluidin erhalten. Die Darstellung weniger Gramme von Toluidin bot damals erhebliche Schwierigkeiten, da das dazu erforderliche Toluol aus dem Tolubalsam gewonnen werden musste. Heute zählt das Paratoluidin zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien der Theerfarbstoffindustrie.

Bei vielen Verbindungen sind ähnliche Unterschiede zwischen sonst und jetzt zu constatiren. Der folgende Fall bietet besonderes Interesse dar:

Das von Faraday im Jahre 1826 aus den öligen Absätzen des aus Harzen und Fetten bereiteten Leuchtgases in kleinen Mengen isolirte Benzol war den Chemikern erst zugänglich geworden, nachdem Mitscherlich im Jahre 1834 die Herstellung desselben aus Benzoësäure kennen gelehrt hatte. Heute weiss selbst der Laie, dass Benzol alljährlich in Tausenden von Tonnen aus fossilen Kohlen gewonnen wird. Es ist Hofmann vorbehalten gewesen, das Benzol im Steinkohlentheer nachzuweisen. Sein Schüler Charles B. Mansfield hat wenige Jahre später in London unter seiner Leitung die noch jetzt befolgte Methode zur technischen Gewinnung der Steinkohlentheerkohlenwasserstoffe ausgearbeitet.

Mansfield ist leider der auf diese Versuche begründeten Industrie zum Opfer gefallen. Als er am 17. Februar 1854 für die Pariser Ausstellung mit der Destillation von Benzol im grösseren Maassstabe beschäftigt war, stieg die Flüssigkeit über und entzündete

sich, wobei er so schwere Brandwunden davontrug, dass er denselben nach wenigen Tagen erlag. »*You see the ashes of Charles B. Mansfield before you*« sagte er mit wehmüthigem Sarkasmus zu Hofmann, als dieser am Abend des Unglückstages an dem Schmerzenslager seines jungen Freundes anlangte.

Behufs Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Basen müssen die ersteren mit Salpetersäure behandelt und die entstandenen Nitroproducte reducirt werden. Dass die Nitrirung durch Zusatz von Schwefelsäure wesentlich erleichtert wird, haben Hofmann und Muspratt zuerst beobachtet; und auch die Anwendung von nascirendem Wasserstoff zur Reduction der Nitrokörper verdanken wir Hofmann, welcher schon im Jahre 1845 darauf aufmerksam macht, dass sich Nitrobenzol mit Zink und Schwefelsäure sicher und schnell in Anilin überführen lässt. Diese Methode ist von Béchamp und Anderen für technische Zwecke modificirt worden und hat bekanntlich der Industrie die grössten Dienste erwiesen.

Die erwähnten, so bedeutungsvoll gewordenen Arbeiten hat Hofmann vor Ablauf des Jahres 1845 veröffentlicht.

Um das Jahr 1840 war der Zudrang zu der Liebig'schen Schule so stark, dass Liebig sich gezwungen sah, ein Filiallaboratorium zu errichten, mit dessen Leitung Heinrich Will betraut wurde. Hofmann erhielt die Will'sche Stellung als Privatassistent Liebig's und hatte als solcher die Redactionsgeschäfte der Annalen mit zu besorgen.

Von dem täglichen Verkehr mit dem anregenden Lehrer gefesselt, war er mehrere Jahre in dieser Stellung geblieben. Schliesslich gewann aber der Wunsch, sich auf eigene Füsse zu stellen, die Oberhand, und im Frühling des Jahres 1845 habilitirte sich Hofmann in Bonn, um dort zunächst Vorlesungen über Agriculturchemie zu halten.

IV. Von Bonn nach England.

In England hatte um diese Zeit eine grössere Anzahl hochgestellter und einflussreicher Männer den Plan gefasst, in London ein chemisches Laboratorium nach dem Muster des Liebig'schen zu begründen, und die dazu erforderlichen Mittel auf dem Wege der Subscription beschafft. Das Protectorat hatte der Prinz-Gemahl übernommen, zu den Vicepräsidenten zählte die Blüthe der englischen Aristokratie; unter einem aus nicht minder klangvollen Namen zusammengesetzten Vorstand (Council) sollte ein Secretair die Verwaltungsangelegenheiten besorgen, ein Schatzmeister (Treasurer) und ein Gehülfe desselben (Collector) waren gewählt, passende provisorische Räume gemiethet, und es fehlten nur noch die Lehrkräfte und die Studenten, um das Institut in das Leben zu rufen. Der Vorstand bat Liebig, geeignete Vorschläge für die Besetzung

der neuen Professur zu machen. Liebig empfahl in erster Linie seinen ersten Assistenten, R. Fresenius und, als dieser abgelehnt hatte, Heinrich Will und Aug. Wilh. Hofmann. Dementsprechend erging eine briefliche Berufung zuerst an Will, in welcher er zum Schluss gebeten wurde, für den Fall der Absage ein beigefügtes an Hofmann gerichtetes Schreiben baldmöglichst an seine Adresse zu befördern. Will zog die freundliche Lahnstadt dem nebligen Inselreich vor und beeilte sich, die Einlage dem nach ihm berufenen Freunde zuzustellen.

Im Herbst 1845 war der preussische Hof aus Anlass eines militairischen Manövers nach Schloss Brühl gekommen und hatte daselbst eine grössere Anzahl von Gästen versammelt. Auch die Königin von England und ihr Gemahl Prinz Albert waren anwesend. Die englischen Herrschaften begleitete der Leibarzt der Königin, Sir James Clark, welcher dem Vorstande der zur Begründung der Chemieschule in London vereinigten Gesellschaft angehörte. Der preussische Gesandte in London, Ritter Bunsen, und der Cultusminister, Eichhorn, waren ebenfalls im Brühler Schlosse anwesend.

Sir James Clark und Ritter Bunsen verhandelten mit Hofmann mündlich weiter. Für den unternehmungslustigen Privatdocenten hatte der Ruf viel Verlockendes; andrerseits verhehlte er sich nicht, dass von ihm, dem Ausländer, in London ganz besondere Schwierigkeiten zu überwinden sein würden und dass der Erfolg des geplanten Unternehmens keineswegs als ein *a priori* gesicherter angesehen werden durfte. Er machte daher seine Zusage von der Ertheilung eines zwanzigmonatlichen Urlaubes abhängig, um für den Fall des Misslingens in Bonn nicht an Anciennität zu verlieren.

Nach den Satzungen der Universität Bonn kann ein Privatdocent nur von der Facultät und zwar nicht länger als auf ein Jahr beurlaubt werden; erst die Beurlaubung der Professoren fällt in das Ressort des Ministeriums. Die sich daraus ergebende Schwierigkeit beseitigt der Minister, indem er Hofmann auf Verwendung des Prinzen Albert zum Extraordinarius befördert und dem neuernannten Professor den gewünschten Urlaub ertheilt. So ward Hofmann für London gewonnen.

Die Königin von England brachte dem in London zu begründenden chemischen Institut ein so grosses Interesse entgegen, dass sie eines Tages den als Director berufenen Professor mit ihrem Hofstaate in seinem Wirkungskreise aufsuchte. Es war ein seltenes Zusammentreffen, dass Hofmann damals die von dem Prinz-Gemahl als Bonner Student bewohnten Zimmer inne hatte. Eines derselben war in ein Laboratorium umgewandelt. Hofmann führte den hohen Herrschaften einige chemische Versuche vor und wusste den erläu-

ternden Vortrag so interessant zu gestalten, dass er dadurch die Aufmerksamkeit des englischen Königshauses dauernd auf sich gelenkt hat.

Von der Arbeit ausruhend erzählte unser Meister gern aus seiner inhaltreichen Vergangenheit; und es war immer ein Zeichen von besonders guter Stimmung, wenn die Geschichte vom Bonner Extraordinarius an die Reihe kam, wenn er in seiner launigen Weise schilderte, wie Ritter Bunsen, der die Nachricht überbracht, ihn mit den entstandenen Schwierigkeiten zuerst geängstigt und dann mit der ungeahnten Ernennung in den siebenten Himmel gehoben hätte.

V. London.

Am 29. Juli 1845 fand die constituirende Versammlung statt, welche die Errichtung des neuen chemischen Laboratoriums in London beschloss und schon im October desselben Jahres konnte Hofmann das *Royal College of Chemistry* eröffnen, zu dessen Besuch sich im Verlauf von einer Woche mehr als zwanzig Studirende gemeldet hatten. Ueber die Wahl des Namens giebt der folgende Passus aus dem vom Vorstande erstatteten Bericht Aufschluss: »*The council had the gratification of receiving a communication from Sir James Graham, then Secretary of State for the Home Department, to the effect that Her Majesty had been pleased to express her commands, that the College should be designated the Royal College of Chemistry.*«

Die Schnelligkeit, mit welcher der gefasste Beschluss vom *Council* zur Ausführung gebracht wurde, ist gewiss bewundernswerth, noch mehr aber die Thatkraft des siebenundzwanzigjährigen Professors. In kürzester Zeit traf er zuerst in provisorischen Räumen und später in dem neu erbauten Laboratorium Einrichtungen, welche ihn in den Stand setzten, dem ertheilten Lehrauftrag im vollen Umfange gerecht zu werden.

Seine Lehrthätigkeit entwickelt sich in so glücklicher Weise, dass der Vorstand bereits in dem Bericht vom November 1846 den Passus einschaltet: »*And here the Council cannot help remarking, that no circumstance, connected with the whole proceedings of the Institution has given such unmixed satisfaction to those who have anxiously watched its progress, as the appointment of their able Professor*«. Nach anderen Richtungen war aber die Entwickelung des Instituts auch auf Schwierigkeiten gestossen.

In der Gesellschaft, welche das *Royal College of Chemistry* unterhielt, liess allmählich die Opferwilligkeit mancher Mitglieder nach, und andere suchten sich für die gezahlten Beiträge dadurch schadlos zu halten, dass sie die Ausführung chemischer Arbeiten für private Zwecke von dem Director des Instituts verlangten, welcher derartigen Ansinnen natürlich nicht Folge geben konnte.

Um den Geldverlegenheiten zu begegnen, musste die Verwaltung des Laboratoriums in sparsamster Weise geführt werden, und um das Interesse an dem *College* in weiten Kreisen rege zu halten, waren öffentliche Vorträge, z. B. über die Wichtigkeit der Pflege der experimentalen Wissenschaften, von national-englischem Standpunkte aus beleuchtet, erforderlich, welche der kaum in England eingebürgerte Deutsche zu halten hatte.

Trotz so erschwerender Umstände nahm die Bedeutung der Schule mit jedem Jahre zu, und als im Jahre 1853 Lyon Playfair an die Universität Edinburg berufen wurde, ernannte die englische Regierung Hofmann zu seinem Nachfolger an der mit dem *Museum of Practical Geology* verbundenen *Royal School of Mines* und aggregirte dieser Anstalt als chemische Abtheilung das *Royal College of Chemistry*, welches nunmehr Staatsinstitut wurde.

Hofmann hatte eine glänzende Lebensstellung errungen. Faraday und Graham, als deren Schüler er sich oft bezeichnet hat und zu denen er mit liebevollster Verehrung aufblickte, zählten seit längerer Zeit zu seinen väterlichen Freunden, — Graham's Verwendung verdankt er seine im Jahre 1856 erfolgte Ernennung zum englischen Münzwardein, — und Männer wie die Geologen Sir Roderick Murchison, Sir Henry de la Beche und Andrew Ramsay, die Physiker John Tyndall und George Gabriel Stokes, der Mechaniker Robert Willis, der Mineraloge Warington Smith und der Metallurge John Percy wirkten mit ihm an derselben Hochschule.

Bereits im Jahre 1847 war Hofmann zum *Foreign Secretary* und im Jahre 1861 zum Präsidenten der Londoner Schwestergesellschaft erwählt worden.

Im *Royal College of Chemistry* wurde dasselbe Unterrichtssystem befolgt, welches wir noch heute anwenden. Es wurden Uebungen für Anfänger abgehalten und die weiter fortgeschrittenen Studirenden an Untersuchungen aus den Gebieten der anorganischen und organischen Chemie betheiligt.

Aus einem im Jahre 1849 erstatteten Bericht ersehen wir z. B., dass Georg Merck und Robert Galloway, G. F. Clark, F. A. Abel, T. H. Rowney, die beiden zuletztgenannten als Assistenten am *College*, sich mit der Analyse natürlicher Wasser beschäftigt haben. T. H. Rowney und Henry How theilen Analysen der Asche des Orangebaumes mit, Warren de la Rue arbeitet über den Farbstoff der Cochenille, Hermann Bleibtreu weist endgültig die Identität von Cumarin aus Tonkabohnen und Waldmeister nach, Edward C. Nicholson beschäftigt sich mit dem Coffeïn, hat aber auch bereits an der Untersuchung über das Anilin und seine Homologen theilgenommen und namentlich Cumidin entdeckt. Frederick Field stellt Cumonitril dar, und Charles B. Mansfield berichtet über die

ersten Ergebnisse seiner schon erwähnten, so wichtig gewordenen Arbeiten über die neutralen Oele des Steinkohlentheers.

Wie viele dieser Schüler, denen sich später noch W. H. Perkin, Crookes, Odling, G. de Laire, C. A. Martius, Peter Griess, A. Leibius, A. Geyger, P. W. Hofmann und Andere zugesellen, haben sich als die erfolgreichsten Pioniere unserer Wissenschaft erwiesen.

VI. Substituirte Ammoniake.

Hofmann setzt in London das Studium des Anilins eifrig fort und stellt eine grosse Anzahl der interessantesten Abkömmlinge dieser Verbindung dar. Die bei weitem folgenreichste unter allen diesen Untersuchungen ist die Arbeit über die Ersetzbarkeit von Wasserstoffatomen im Anilin und Ammoniak durch Alkoholradicale gewesen.

Zu jener Zeit war man noch im Zweifel darüber, ob im Anilin Ammoniak mit einem Kohlenwasserstoff gepaart sei, oder ob es aus einer Verbindung des elektropositiven Radicals Amid mit dem elektronegativen Radical Phenyl bestehe oder als ein Substitutionsproduct des Ammoniaks aufzufassen sei. Hofmann's Versuche entschieden im letzteren Sinne; die allgemeine Bedeutung derselben geht indess weit über die besondere dieses Ergebnisses hinaus.

Kurze Zeit vorher hatte Ad. Wurtz die Darstellung der primären aliphatischen Amine, zu denen man auch auf dem von Hofmann eingeschlagenen Wege gelangen kann, aus den Cyansäureäthern kennen gelehrt. Hofmann legt in der Biographie von Ad. Wurtz die Wichtigkeit dieser Entdeckung dar und schildert, einen wie gewaltigen Eindruck sie auf die wissenschaftliche Welt gemacht hat.

Bei alledem war die Frage, in welchem Verhältniss die Wurtz'schen Basen zum Ammoniak stehen, durch ihre Darstellung aus den Cyansäureäthern noch nicht gelöst; in dieser Beziehung konnten, wie bei dem Anilin, verschiedene Auffassungen geltend gemacht werden.

Hofmann hat, indem er im Anilin zwei, im Ammoniak drei und im Salmiak vier Wasserstoffatome nach einander durch Alkoholradicale ersetzte, die dabei gebildeten Körper in unzweideutigster Weise als Substitutionsproducte charakterisirt. Die Hofmann'schen Versuche eröffneten die Perspective auf zahllose organische Basen, welche sich alle vom Ammoniak ableiten, alle dem Typus Ammoniak angehören.

In Bezug auf Tragweite und Einfluss auf die Entwickelung der chemischen Theorie wird daher die schöne Wurtz'sche Entdeckung von den Hofmann'schen Beobachtungen noch weit übertroffen.

VII. Typentheorie.

Hofmann hatte, um die erwähnten Substitutionen zu bewirken, die Bromide und Jodide der Alkoholradicale benutzt. Die Aufmerksamkeit der Chemiker war dadurch auf die grosse Reactionsfähigkeit

dieser Körper gelenkt worden. Williamson studirte die Wechselwirkung zwischen Halogenalkylen und Natriumalkoholaten und gelangte so zu der wichtigen Aufklärung der zwischen Wasser, Alkohol und Aether bestehenden Beziehungen.

Frankland liess die Halogenalkyle auf Zink einwirken, erhielt dabei zunächst flüchtige, zinkhaltige organische Körper und sodann Verbindungen, welche zuerst als die isolirten Alkoholradicale angesprochen, dann aber als Kohlenwasserstoffe von doppelter Kohlenstoffatomzahl erkannt wurden. Immer klarer trat dadurch zu Tage, wie grosse Dienste in der Chemie die Avogadro-Ampère'sche Hypothese zu leisten vermag. Erst durch diese Arbeiten sind die Fundamente für den Aufbau der von Gerhardt und Laurent angeregten Typentheorie gelegt, innerhalb welcher die vorher widerstrebenden Ansichten der Radical- und Substitutionstheoretiker allmählich zum Ausgleich gelangten. Niemand wird verkennen, wieviel Hofmann's Untersuchungen dazu direct und indirect beigetragen haben.

Hofmann betheiligt sich lebhaft an den durch diese Entwickelungsphase unserer Wissenschaft veranlassten Discussionen, aber er tritt nicht an die Spitze der Bewegung. In dem engen Gesichtskreise einer gerade herrschenden Theorie ist er niemals befangen gewesen. Für ihn ist nur die Theorie verwendbar, welche sich mit zwingender Nothwendigkeit aus den Thatsachen ergiebt, und auch nur so lange, als sie eine befriedigende Erklärung der sich stetig mehrenden Beobachtungen in ihrer Gesammtheit ermöglicht. Einen besonderen Reiz verleiht seinen Abhandlungen die Eigenartigkeit der denselben zu Grunde liegenden Ideen. Man muss zuweilen nach den Regeln der höheren Experimentirkunst verfahren, pflegte er seinen jungen Mitarbeitern zu sagen, wenn Alltagsvorstellungen sie hinderten, die Gesichtspunkte, welche ihn bei Anstellung gewisser Versuche leiteten, alsbald zu erfassen.

VIII. Rosanilin.

Das Anilin ist durch eine grosse Anzahl von Farbreactionen ausgezeichnet; schon Runge hat als charakteristisches Kennzeichen des Kyanols die Färbung, welche es auf Zusatz von Chlorkalklösung annimmt, angegeben. Die unter verschiedenen Bedingungen sich aus dem Anilin bildenden Farbstoffe waren Hofmann keineswegs entgangen, allein er erkannte auch die complexe chemische Natur derselben und glaubte im Interesse der chemischen Wissenschaft zunächst die gut und leicht krystallisirenden Umwandlungsproducte des Anilins verfolgen zu sollen. Niemand wird es aber seinen Schülern verargen, dass sie auf die technische Verwerthbarkeit der von ihnen untersuchten Körper ebenfalls Acht gaben. Perkin war im Jahre 1856 als Assistent mit Versuchen betraut, welche auf die künstliche Darstellung des Chinins

abzielten. Er prüfte unter Anderen auch die Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Anilin und Anilinderivate und erhielt dabei den noch jetzt unter dem Namen Mauveïn bekannten Farbstoff. Nach der Rückkehr von einer längeren Ferienreise fand der Professor seinen Assistenten statt mit dem Verfolg der Chininsynthese mit der Einrichtung der Fabrik beschäftigt, in welcher der erste Anilinfarbstoff technisch hergestellt worden ist.

Eigene Beobachtungen veranlassen Hofmann bald, die früher von ihm weniger beachteten Farbstoffe selbst näher zu untersuchen. Als er bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin neben der Bildung der jetzt als Triphenylguanidin bezeichneten Verbindung das Auftreten einer schön carmoisinrothen Färbung beobachtet, geht er der Ursache dieser Erscheinung nach und gelangt so zur Entdeckung des Rosanilins, der Muttersubstanz so vieler Anilinfarbstoffe.

Die durch das Mauveïn aufmerksam gemachte Industrie verwerthet schnell diesen wissenschaftlichen Fund; es stellt sich heraus, dass auch Zinntetrachlorid, Quecksilbernitrat, Arsensäure u. s. f. die Umwandlung von Anilin in Rosanilin zu bewirken vermögen; aber die Ausbeuten bleiben schwankend, und Hofmann wird von den Fabrikanten angegangen, zur Beseitigung der zu Tage getretenen Uebelstände hülfreiche Hand zu bieten.

Er gelangt durch eine Reihe sinnreicher Versuche zu der Erkenntniss, dass nur Gemenge aus Anilin und Toluidin bei Einwirkung von Oxydationsmitteln Rosanilin liefern, dass im Rosanilinmolekül drei Reste aromatischer Basen mit einander verkoppelt und drei an Stickstoffatomen haftende Wasserstoffatome direct durch Alkyle zu ersetzen sind. Der von Girard und de Laire durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin erhaltene blaue Farbstoff erweist sich als triphenylirtes Rosanilin. Durch Austausch von Wasserstoffatomen im Rosanilin gegen Aethylgruppen werden die Farbstoffe erhalten, welche unter dem Namen Hofmann-Violett bekannt geworden sind.

Durch die erwähnten Untersuchungen war die Bildung und Constitution der Farbstoffe, welche der Rosanilingruppe angehören, soweit aufgeklärt, als es die damalige Entwickelung unserer Wissenschaft gestattete. Die schönen Versuche von E. und O. Fischer haben später auch über die Art der Verkettung der drei bei der Bildung der Rosaniline betheiligten Basenmoleküle willkommenen Aufschluss gebracht.

Ein auf dem Gebiete der Farbenchemie Kundigerer, als ich es bin, Hr. Heinrich Caro, hat erst vor Kurzem in einem ausführlichen Vortrage über die Entwicklung der Theerfarbstoffindustrie dargelegt, ein wie hervorragender Antheil an den erzielten Erfolgen unserem Hofmann zukommt.

Der Verewigte hat den Erzeugnissen dieser Industrie dauernd das grösste Interesse entgegengebracht und die chemische Natur neuer, in

den Handel gebrachter Farbstoffe mehrfach früher aufgeklärt, als es den betheiligten Fabrikanten lieb war. »Wer am Ende des neunzehnten Jahrhunderts seinen Fachgenossen ein chemisches Räthsel aufgiebt, muss sich darauf gefasst machen, dass es bald errathen wird«, sagte er, wenn die betheiligten Industriellen sich beklagten.

IX. Aethylenbasen, Phosphorbasen, Allylalkohol.

Wurtz's epochemachende Entdeckung des Glycols veranlasst Hofmann, die Muttersubstanz des Glycols, das Aethylenbromid, zur Einwirkung auf Ammoniak zu bringen. Andere Forscher hatten sich auf diesem Gebiete bereits versucht, die daselbst gemachten Beobachtungen aber falsch interpretirt. Hofmann stellt den Sachverhalt klar, fördert durch das Studium der Aethylenbasen eine erstaunliche Fülle neuer Thatsachen zu Tage und zeigt, dass wie in dem Glycol und seinen Derivaten, so auch in dem Aethylendiamin und seinen Abkömmlingen ein oder mehrere Male das zweiwerthige Radical Aethylen enthalten ist.

Gleich eingehend wie die Ammoniakabkömmlinge werden auch die alkylirten Phosphorwasserstoffe bearbeitet.

Und nicht nur auf die erwähnten umfassenden Untersuchungen beschränkt sich der unermüdliche Forscher; auch auf weit davon abliegenden Gebieten gewahrt man die Spuren seiner fruchtbringenden Thätigkeit. So hat er z. B. zu einer Zeit, in welcher der Auffindung eines neuen Alkohols etwa die gleiche Bedeutung wie der Entdeckung eines Elementes zugesprochen wurde, in Gemeinschaft mit seinem Freunde Cahours den ersten ungesättigten Alkohol der aliphatischen Reihe, den Allylalkohol, dargestellt.

Der ausdauernden Sorgfalt, mit welcher Hofmann die betreffenden Gebiete bis in die letzten Einzelheiten durchforscht hat, zollt ein jeder Leser der darüber erschienenen zahlreichen Abhandlungen bewundernde Anerkennung[1]).

---

[1]) Die Bearbeiter der Hofmann'schen Biographie haben sich die Mitwirkung eines kenntnissreichen und sehr belesenen früheren Assistenten von Hofmann, des Dr. Max Koppe in Höchst am Main, gesichert, welcher dem Verstorbenen seit einer Reihe von Jahren bei der Bearbeitung von Biographien zur Seite gestanden hat. Sie sind Hrn. Dr. Koppe für die rasche Uebersendung eines vortrefflichen Berichtes über die Hofmann'schen Arbeiten zu besonderem Danke verpflichtet. Ich kann es Hrn. Dr. Koppe nachfühlen, wenn er den Auszug aus den Arbeiten über Phosphor- und Aethylenbasen mit den Worten abschliesst: »Gott sei Dank, wie muss man ausser unserem Meister die Geduld und Ausdauer der damaligen Assistenten bewundern.« Auch der leider zu früh verstorbene Peter Griess hat sich unter diesen befunden.

X. Moderne Gestaltung der Chemie.

Die Zeit naht heran, in welcher die Werthigkeit der Radicale unter Vorangehen von August Kekulé auf die Werthigkeit der Elemente zurückgeführt wird und in welcher dieser scharfsinnige Denker seine Anschauungen über die Constitution der aromatischen Verbindungen kund giebt. Aber noch immer beharren die Mineralchemiker bei dem Berzelius'schen System, da nach ihrem Dafürhalten keine zwingende Thatsache sie nöthigt, gewohnte Anschauungen aufzugeben. Verschiedene Sprachen werden auf dem Gebiete der anorganischen und organischen Chemie gesprochen, und die Jünger beider Disciplinen gerathen in Gefahr, das wechselseitige Verständniss ihrer Leistungen zu verlieren.

Da erscheint die denkwürdige Abhandlung, in welcher Cannizzaro die weite Bedeutung der Avogadro-Ampère'schen Hypothese für die Chemie kritisch beleuchtet, den Unterschied zwischen Molekül und Atom in das rechte Licht stellt und zeigt, wie man zur Bestimmung der relativen Atomgrössen der Elemente und ihrer Werthigkeit gelangen kann. Die künstlich geschaffene Kluft zwischen anorganischer und organischer Chemie wird dadurch überbrückt.

Kein anderer Lehrer empfindet so wie Hofmann das Bedürfniss, die Erscheinungen auf beiden Gebieten der Chemie von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu betrachten und dem Lernenden in übersichtlicher Weise darzulegen. Keiner erkennt mehr als er, dass man einen sicheren Einblick in die Constitution der chemischen Verbindungen erlangen muss, wenn man die zwischen gleichen Volumen, d. h. also einer gleichen Anzahl von Molekülen verschiedener gasförmiger oder vergaster Materienarten eintretenden Reactionen verfolgt. Diese Erkenntniss führt Hofmann zur Verbesserung der Methoden zur Dampfdichtebestimmung, zur Ausbildung seiner volumetrischen Vorlesungsexperimente und zur Ausarbeitung des Cyclus von Vorlesungen, welchen er unter dem Titel »Einleitung in die moderne Chemie« veröffentlicht hat.

Zu den grössten Thaten des verstorbenen Meisters gehören diese Vorlesungen, sowohl was den Inhalt als auch die experimentale Ausgestaltung derselben anlangt. Ihre Erfolge vermögen diejenigen unter uns am besten zu beurtheilen, welche anfangs in Berzelius'schen Anschauungen erzogen worden sind. Zu Beginn der sechziger Jahre bot diesen Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie die beste Gelegenheit, sich mit dem Inhalt der neuen Lehre vertraut zu machen. Das Werk fesselte alle Leser; allein es ist darin nur ein Theil unserer Wissenschaft, die organische Chemie, abgehandelt, und viele Fachgenossen empfanden, dass eine soeben erlernte Theorie sich gegen eine neue nicht wie ein Kleid gegen ein anderes vertauschen lässt.

Wenn es ihnen aber vergönnt war, zu hören, wie Hofmann die Grundlagen unserer Wissenschaft im Sinne der neuen Theorie erläuterte, so schwanden schnell die letzten Zweifel. Begeistert von dem Vortrage und hingerissen von der Beweiskraft der vorgeführten Experimente wurden Alle in kürzester Zeit bekehrt. Noch erinnere ich mich mit Vergnügen, mit welcher Begierde meine Freunde und ich die Schriften Kekulé's verschlangen, nachdem uns Hofmann durch seine Vorlesung das Verständniss dafür erschlossen hatte.

XI. Berlin.

Die Veröffentlichung der Einleitung in die moderne Chemie fällt in die Zeit von Hofmann's Uebersiedelung von London nach Berlin.

Hofmann's Ansehen war in England stetig gewachsen. Wo es galt, bei einer für die Allgemeinheit wichtigen Angelegenheit auch eine chemische Aufgabe zu lösen, wurde seine Mitwirkung erbeten. Seine Berichte über die bei den Ausstellungen hervorgetretenen Leistungen der chemischen Industrie erfreuten sich der allgemeinsten Anerkennung, sein Ruf als Gelehrter war fest begründet, und seine eigenartige Stellung in der Weltmetropole hatte ihn in freundschaftliche Beziehungen zu den grossen Naturforschern fast aller Culturländer treten lassen; seine äusseren Verhältnisse hatten sich in befriedigendster Weise gestaltet. Wie konnte der Verewigte angesichts dieser Errungenschaften, welche die Ergebnisse der Lebensarbeit so vieler Gelehrten weit überragen, eine so glänzende Stellung aufgeben, um unter schwierigen Verhältnissen von vorn anzufangen?

Die Liebe zum Vaterlande und ein tiefes Heimweh nach dem geistigen Hochland einer deutschen Universität haben ihn uns zurückgeführt, als zuerst von Bonn und dann von Berlin ein Ruf der Universität an ihn erging. Es galt, den auf den Hochschulen Preussens sehr vernachlässigten chemischen Unterricht zu reorganisiren und zu dem Ende Laboratorien zu errichten, welche allen Anforderungen der Neuzeit entsprachen. Wissenschaft und Industrie forderten gleichlaut ein Vorgehen in dem gedachten Sinne. Wir alle wissen, wie er diesen Aufgaben gerecht geworden ist.

Hofmann hat den Bau des Bonner Laboratoriums von London aus geleitet, ist aber von dort nicht erst nach Bonn, sondern direct nach Berlin gegangen, wo er im Sommersemester 1865 seine akademische Thätigkeit aufgenommen hat.

Die Ergebnisse seiner aus der Berliner Zeit stammenden Experimentaluntersuchungen sind in mehr als 150 verschiedenen Abhandlungen niedergelegt. Die meisten dieser Arbeiten hat Hofmann in den Sitzungen unserer Gesellschaft vorgetragen. Oft hatten sich die Verhandlungen sehr in die Länge gezogen, und viele der Anwesenden

sehnten ermüdet den Schluss der Debatten herbei. Wenn sich aber gegen das Ende der Sitzung unser Präsident mit dem Bemerken erhob, er wage es, im Interesse einer eigenen Untersuchung die Geduld der Gesellschaft noch etwas auf die Probe zu stellen, so folgten Alle wieder mit gespanntester Aufmerksamkeit seinen Ausführungen. Wie oft hat er uns über Erzeugnisse der Theerfarbstoffindustrie, über Fortschritte in der Erforschung der Phosphor- und Aethylenbasen berichtet? Die Auffindung der Isonitrile, welchen kurz vorher auf einem anderen Wege auch Gautier begegnet war, und die künstliche Darstellung der Senföle liegen zeitlich weit zurück; aber die Demonstrationen der Bildung des Formaldehyds, auf welche Hofmann wiederholt zurückgekommen ist, dürften noch im Gedächtniss vieler der Anwesenden sein. Wer von uns hat nicht mit Vergnügen gelauscht, wenn der Meister erläuterte, wie es ihm gelungen sei, aus den unerquicklichen, hochsiedenden Antheilen des Holztheers wohlcharakterisirte Verbindungen zu isoliren und ihre Umwandlung in Farbstoffe klar zu legen, oder wenn er den verschlungenen Wegen nachging, auf denen die Umwandlung der Säureamide in primäre Amine und Nitrile erfolgt, oder aber zeigte, unter welchen Bedingungen die Alkyle in den aromatischen Basen vom Stickstoff in den Benzolkern wandern, und wie interessante Condensationsproducte die aromatischen *o*-Amidomercaptane liefern? Wir Alle haben die Beharrlichkeit bewundert, mit welcher der seltene Mann den zahlreichen Derivaten der Cyanursäure immer neue interessante Seiten abzugewinnen wusste!

XII.

Wer aber heute des Forschers und Lehrers Hofmann gedenkt, in dem wird auch die Erinnerung an den edlen Mann lebendig, dem wir Alle in Liebe und Verehrung zugethan sind.

Was er dem engeren Kreise seiner Schüler und seiner Studenten gewesen, hat Professor Will bei der von der Universität veranstalteten Gedenkfeier in lebenswahren Zügen geschildert. Ich will mit wenigen Worten der Zeit gedenken, in welcher Hofmann in der Vollkraft des Mannesalters das Feld seiner Thätigkeit nach Deutschland zurückverlegt hat.

Als ich vor mehr als dreiundzwanzig Jahren in das Hofmann'sche Haus kam, war ich freudig überrascht von dem freundlichen Empfang, der mir — dem jungen Studenten — zu Theil wurde, noch mehr von der Geduld, mit welcher der Berliner Professor den Bericht über meine bisherigen Arbeiten anhörte und von dem Interesse, welches er meinen — ich hatte selbst die Empfindung — wenig reifen Zukunftsplänen entgegenbrachte. Bald wurde ich auch gewahr, mit welcher Thatkraft dieser Mann alle wissenschaftlichen Aufgaben verfolgte, und dass es der Ein-

setzung aller Kräfte bedurfte, um dauernd seine Anerkennung zu erringen.

Mit ungestümem Feuereifer schritt er damals voran, und wenn er erst von einer Sache ergriffen war, so schienen leibliche Bedürfnisse für ihn nicht mehr zu existiren. Eine längere Mittagspause war unnütze Zeitvergeudung, und die dem Schlaf gewidmete Zeit wurde auf ein Minimum beschränkt. Es war selbst für junge Kräfte zu jener Zeit nicht leicht, mit Hofmann Schritt bei der Arbeit zu halten, und ich wage zu bezweifeln, ob die zuweilen um 2 oder 3 Uhr Nachts an seine Assistenten gerichtete Einladung, nunmehr ein Glas Punsch zu trinken, da der Rest der Arbeit dann spielend zu erledigen sein werde, immer mit ungetheilter Freude begrüsst worden ist.

Wenn wir nun an unserem Geiste die letzten zwanzig Jahre von Hofmann's Leben vorüberziehen lassen, so gesellt sich zu dem feurigen Streiter im Kampfe um die Fortschritte der Wissenschaft bald ein ernster Mann, dessen strenge Pflichterfüllung uns die höchste Anerkennung abnöthigt, der trotz der Fülle der auf ihm lastenden Berufsgeschäfte sein reiches Wissen und Können immer von Neuem und nach den verschiedensten Richtungen in den Dienst der Allgemeinheit stellt und auf die Entwickelung vieler öffentlicher Angelegenheiten, so z. B. die Ausgestaltung der deutschen Patentgesetze, die Ausbildung des Gesundheitsamtes und vor Allem unserer Gesellschaft, den heilsamsten Einfluss ausübt.

Mit dem Fortschreiten der Jahre tritt neben dem Forscher und Lehrer immer mehr in den Vordergrund der Mann, welcher durch seine Liebenswürdigkeit bezaubert, welcher mit dem Verstande des Greises räth und sich mit dem Herzen des Jünglings über alles Gute, auf das er trifft, freut, welcher durch seine mit sprudelndem Humor gewürzten Plaudereien seine Zuhörer entzückt, welcher mit stets schlagfertigem aber nie verletzendem Witz, wo die Geister aufeinander platzen, die aufgetauchten Schwierigkeiten zur Zufriedenheit aller Betheiligten schnell zu beseitigen weiss, welcher seine volle Jugendkraft bewahrt hat und welcher kein grösseres Glück kennt, als Anderen zu nützen und Anderen Freude zu bereiten.

Die Anforderungen, welche er an die eigene Arbeitsleistung stellte, hat er bis zu seinem Ende nicht herabgemindert; das Schaffen war ihm eine Lust und nichts erfreute ihn mehr, als Abends im Kreise der Seinen zu berichten, dass er den schweren Anforderungen des Tages, ohne zu ermüden, gerecht geworden sei.

Und mit dieser Schaffensfreudigkeit Hand in Hand gehen ein unerschütterlicher Lebensmuth und eine Anspruchslosigkeit, welche ihn zu der glücklichsten Lebensauffassung befähigt haben.

Im Jahre 1878 hat Hofmann eine schwere Lungenentzündung überstanden. Behufs Beschleunigung der Reconvalescenz brachte er

die Sommermonate in Süddeutschland und den Herbst in Oberitalien zu. Dort traf ich mit der Familie Hofmann zusammen. Ich war freudig überrascht zu sehen, wie der soeben dem Leben wiedergegebene sechzigjährige Mann mit dem Eifer eines Jünglings einen Hauptplan verfolgte. Es handelte sich in jener Zeit um Beschaffung eines geeigneten Materials für die Liebig-Denkmäler in München und Giessen. Um darüber ein Urtheil zu gewinnen, untersuchte er in allen Städten, in welche wir kamen, den Zustand der vorhandenen Denkmäler aus Marmor und Bronce, sowie die klimatischen Verhältnisse, denen sie ausgesetzt waren, und mehr als einmal wurden auch Dächer erklettert, um die Patinabildung an den darauf befindlichen Bronceverzierungen zu prüfen.

Die Genesung Hofmann's war glücklicherweise eine vollständige, und wieder war ihm nichts leichter, als auf jede Bequemlichkeit zu verzichten, wenn die Umstände es erheischten.

Nach einem langen Marsche an der Riviera hatten Hofmann, Prof. Sell und ich in der Trattoria eines kleinen Ortes zu Mittag gespeist. Der Tag war schwül, und Hofmann fühlte das Bedürfniss nach Tische auszuruhen. Er habe, so sagte er, ein dazu sehr geeignetes Plätzchen aufgefunden und drang darauf, dass wir inzwischen einen Spaziergang machten. Zwei Stunden später bei unserer Rückkehr, fanden wir unseren Gefährten auf einer schmalen Holzbank, auf welche er ein Reisetäschchen als Kopfkissen gelegt hatte, noch im tiefen Schlafe. Als wir ihn weckten, erklärte er, dass diese Siesta ihn wunderbar erquickt habe und dass es für einen guten Schlaf weit weniger auf weiche Polster als auf die rechte Müdigkeit ankomme. Nunmehr sei er bereit, mit uns noch 5—6 Stunden zu marschiren; in Italien müsse man bei Fusstouren von der Abendkühle profitiren.

Freud' und Leid wechseln in jedem Menschenleben einander ab. Es gäbe kein Glück, wenn dem nicht so wäre. Sorge und Schmerz haben auch Hofmann nicht verschont, und selbst die schwersten Schicksalsschläge sind ihm nicht erspart geblieben. Seine wunderbare geistige und körperliche Elasticität haben ihn trotz der Tiefe und Lebendigkeit seiner Empfindungen in den Stand gesetzt, die herbsten Verluste schliesslich zu überwinden.

Den Abend seines Lebens hat allerdings die Sonne eines beinah ungetrübten Glückes beschienen, und die Schatten schienen an diesem Abend nicht länger zu werden. Gedächtniss und Phantasie, welche sich mit der Zunahme der Jahre zu mindern pflegen, hatten sich bei ihm immer reicher entfaltet, und seine Kritik war in der Form zwar milder, in der Sache aber stets umfassender und zutreffender geworden.

Dessen sind Alle Zeugen, welche den Schilderungen seiner interessanten, dem letzten Jahrzehend entstammenden Reiseeindrücke zugehört haben. Neidlos die Verdienste Anderer anerkennend, erfreute er

sich ohne allen Dünkel der Ehrungen seiner Fürsten und der ihm von Collegen, Fachgenossen und Mitbürgern dargebrachten Huldigungen.

Furcht vor dem Tode hat Hofmann's heitere Lebensauffassung niemals getrübt; wohl aber hat er uns oft gemahnt, »den Goldstaub der Zeit« zu nützen, und noch am letzten Tage seinen Zuhörern zugerufen, dass besonders ein Mann in seinen Jahren keine Stunde mehr zu verlieren habe.

Oft hat er den Seinigen gesagt: »Gern bleibe ich noch lange bei euch, wenn es sein kann; ich bin es aber auch zufrieden, wenn geschieden sein muss.«

»Der Tod, gefürchtet oder ungefürchtet, kommt unaufhaltsam.«

Auch diesen Mann hat er ereilt, viel zu früh nicht nur für diejenigen, welche ihn lieben, sondern für Alle, welche seine segenspendende Kraft empfunden haben.

Wenn wir nun dieses Leben zum Schluss in seiner Gesammtheit noch einmal überblicken, so kommen wir zu der freudigen Erkenntniss, dass es, erfüllt mit Mühe und Arbeit, köstlich gewesen ist und dass Hofmann zu den glücklichsten Menschen gehört hat.

»Wir ehren edle Todte am besten, wenn wir aus ihrem Leben lernen und in ihrem Sinne weiter handeln«, war sein Ausspruch, wenn er den ersten herben Schmerz über den Verlust theurer Freunde überwunden hatte.

So wollen auch wir August Wilhelm von Hofmann ehren.

Hr. J. Wislicenus erläutert in der nachstehenden Rede die wichtigsten chemischen Errungenschaften des letzten Vierteljahrhunderts:

Hochansehnliche Versammlung!

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat geglaubt, die heutige Feier nicht in schmerzlicher Klage um den geschiedenen Meister und Führer, welche ja in erster Reihe ihr Recht verlangte, ausklingen lassen zu sollen. So wurde mir der Auftrag, Ihre Blicke noch in vorgerückter Stunde auf das grosse Allgemeine, dem das Wollen und die Arbeit unserer Gesellschaft gilt, auf unsere Wissenschaft zu lenken, und ich lade Sie denn auch ein, mir auf einem kurzen Fluge rückschauender Betrachtung der wichtigsten Errungenschaften der Chemie im letzten Vierteljahrhundert zu folgen. Ich thue es mit Zagen, denn die Zeit für unser Beginnen ist äusserst knapp bemessen, das zu überblickende Gebiet ist ein ungeheures, der während fünfundzwanzig Jahren durch die Arbeit eines Heeres von Forschern errungene Zuwachs an thatsächlichem Wissen, an Erkenntniss und technischem Können ein so vielgestaltiger, dass wir kaum an einzelnen Punkten kurz verweilen, nirgends tiefer in das

geschichtliche Werden eindringen können. Ich weiss heute noch genauer als vor einigen Monaten, dass ich Ihnen nur einen Versuch bieten kann, der übernommenen Aufgabe — nicht gerecht zu werden, nein! — nur mich ihrer zu entledigen.

Und doch, hochverehrte Anwesende! verlief die Entwicklung unserer Wissenschaft seit dem Jahre der Gesellschaftsgründung weit ruhiger, harmonischer und gleichmässiger als je zuvor in ähnlichem Zeitraume. Nicht als ob sie ein langsameres Tempo eingeschlagen hätte — ganz im Gegentheile! Aber es fehlt jetzt jener unruhige, zuweilen fast katastrophenartige Wechsel der mit fast gleichem Rechte um die Vorherrschaft kämpfenden theoretischen Anschauungen, welche ihr noch in den Fünfziger Jahren unseres Jahrhunderts die ihr so oft vorgehaltene Unsicherheit verlieh; es fehlen jene auf dem Boden unzusammenhängender und noch nicht verknüpfbarer Beobachtungen erwachsenden Abweichungen in der Art chemischen Denkens und Sprechens, welche damals die im Vordergrunde der Erörterung stehenden verdientesten Forscher und ihre Anhänger in verschiedene Heerlager trieben, aus denen oft recht bitterer Kampfruf erscholl. Man war im Jahre 1867 in den wesentlichsten wissenschaftlichen Anschauungen bereits einig geworden. Allerdings ragten noch etliche bedeutende Vertreter älterer Richtungen in unsere Zeit herein, welche die siegreiche jugendliche Theorie wie eine schlechte Mode mit aller Kraft und Entschiedenheit bekämpfen zu müssen glaubten. Charakter und mangelnde Elasticität des Geistes versagten ihnen die Fähigkeit, den eigentlichen Wesensinhalt und die Form der neuen Ideen mit der gewohnten Denk- und Ausdrucksweise in Einklang zu bringen. Als sie sanken war Niemand mehr da, der den Kampf hätte fortsetzen können und mögen.

Schlägt man eines der besseren chemischen Lehrbücher jener Zeit auf — und die Jahre 1867 und 1868 sind zufällig besonders reich an solchen — so findet man, wenigstens auf dem Gebiete der organischen Chemie, bereits die heutigen Grundanschauungen, meist schon mit den gleichen Worten wie heute, vorgetragen, und die Constitutionsformeln der Verbindungen, die ja immer der prägnanteste Ausdruck des jeweiligen theoretischen Standpunktes gewesen sind, haben, soweit die einzelnen Fälle es gestatten, die jetzt gebräuchliche Gestalt. Nur zuweilen begegnet man noch der Schreibweise der sonst vollständig überwundenen Typentheorie; sie soll jedoch lediglich, an die vor Kurzem noch vielfach getheilten Vorstellungen anknüpfend, auf das Neue und Bessere überleiten und so das Verständniss derer vermitteln, welche in ihnen aufgewachsen waren, vor allem der Lehrer. Wer jetzt erst Chemie zu studiren beginnt, sieht sich nicht mehr wie die Aelteren in die oft schwierige Lage versetzt, seine Vorstellungsart ummodeln, sich in eine ihm neue Ausdrucks- und Darstellungs-

weise mühsam hinein buchstabiren zu müssen. Selbst diejenigen, welche nicht in der Lage blieben, die Weiterentwickelung aus nächster Nähe verfolgen zu können, benutzen und lesen heutige Lehrbücher ohne Anstand, wenn sie überhaupt einmal bis zu wirklichem chemischen Verständniss vorgedrungen waren.

Die Chemie hatte einen ihrer bedeutungsvollsten Wendepunkte überschritten, ein lange erstrebtes, wiederholt als Utopie zurückgestelltes Ziel erreicht: die Bestimmung der wahren relativen Atomgewichte der Elemente war im Wesentlichen durchgeführt worden. Den Untersuchungsmethoden der rasch aufblühenden organischen Chemie war es zu verdanken, dass für zahlreiche Verbindungen die Moleculargewichtsgrössen mit, auf anderen Gebieten unerreichbarer Sicherheit hatten festgestellt werden können; diese aber hatten den Beweis geliefert, dass der wegen seiner scheinbaren Ausnahmen von der Chemie lange Zeit verworfene Lehrsatz Avogadro's von der Proportionalität der Molecalargewichte und Gasdichten für alle gasförmigen und ohne chemische Zersetzung verdampfbaren Körper thatsächlich und ausnahmslos gilt; waren doch sogar die scheinbar widersprechenden Erscheinungen bei näherem Nachforschen zu den festesten Stützen des Gesetzes geworden.

Die gewaltige Fülle der nun bald ohne zu grosse Mühe gesammelten, wirklich vergleichbaren Molecalargrössen organischer und mineralischer Verbindungen der wichtigsten Elemente aber waren zur sicheren Grundlage rationeller Bestimmung ihrer Atomgewichte geworden; denn das Atomgewicht jedes Elementes musste, wie man es erst spät in scharf logischer Weise gefasst hatte, jene kleinste, in den Molecularmengen aller seiner Verbindungen vorkommende Quantität sein, von welcher alle grösseren ganzzahlige Vielfache waren. Man hatte sodann die Molecalargewichte der gasförmigen und verdampfbaren Elementarstoffe mit ihren Atomgrössen verglichen, und hatte in dem Nachweise, dass die Elemente in freiem Zustande meist aus mehreren gleichartigen Atomen bestehende Molekule bilden, die bis dahin dunkel gebliebenen Räthsel des status nascens und der Allotropie mit einem Schlage und in einfachster Weise gelöst.

Der scharfen Fassung des Atomgewichtsbegriffes folgte nothwendig die gleich scharfe des Begriffes vom chemischen Aequivalent und die aus dem Vergleiche der Werthe derselben fliessende Erkenntniss, dass es ausser Elementen, für welche beide Grössen gleich sind, auch solche giebt, deren Atomgewicht ein ganzzahliges Multiplum des Aequivalentgewichtes ist. Als sich dazu die Erkenntniss von der inneren Identität des Subsitutionswerthes jedes Elementaratomes mit seiner specifischen Fähigkeit, eine bestimmte Anzahl anderer Atome gleichzeitig an sich zu fesseln, gesellte, war die Lehre von der Quantivalenz oder Werthigkeit, deren Vorbereitung das grosse

Verdienst der Typentheorie gewesen ist, in klarer Form gefunden. Sie aber führte, zusammen mit der Entdeckung, dass mehrwerthige Elementaratome nicht nur verschiedener, sondern auch gleicher Art unter Aufwand nur eines Theiles ihrer Werthigkeiten mit einander verbunden sein können, dann aber mit dem hierdurch nicht beschäftigten Reste derselben mit anderen Elementaratomen vereinigt sein müssen, zu der Lehre von der Atomverkettung, der theoretischen Grundlage der zuvörderst an den Verbindungen des Kohlenstoffes entwickelten sogenannten Structurchemie.

Seit nicht ganz zwei Jahrzehnten hatte damals die synthetische Forschung auf dem anfangs so spröden Gebiete der organischen Chemie wunderbare Erfolge errungen. In steigender Zahl hatten sich Methoden zur Verknüpfung bestimmter Atomgruppen aus einfacheren Verbindungen zu grösseren Molekulen ergeben, und gleichzeitig hatte man gelernt, diese letzteren wieder in die Verbindungen der kleineren Gruppen zu spalten. So hatten Aufbau und Abbau der kohlenstoffhaltigen Körper zu der Vorstellung geführt, dass die grösseren organischen Radikale in gesetzmässiger, wie man nun sah: durch ihre Werthigkeit wesentlich mit bestimmter Weise, aus kleineren geradeso zusammengesetzt sind, wie die einfachsten Verbindungen aus nach bestimmten Regeln verknüpften Elementaratomen bestehen. In dieser Auflösung der grösseren in immer kleinere zusammengesetzte Atomgruppen verflüchtigte sich der ehemalige, fast transcendentale Radikalbegriff mehr und mehr und löste sich schliesslich in eben jener Lehre von der Structur der chemischen Verbindungen, d. h. in der Zurückführung ihrer Constitution (und damit auch ihrer Eigenschaften) auf die Elementaratome selbst und die von ihrer Werthigkeit bedingte Reihenfolge ihrer gegenseitigen Bindung, auf.

Auf diesem Boden, der sich fähig erwies, die Wahrheiten der früheren divergirenden Anschauungen gleichmässig aufzunehmen, war — wie erwähnt — die Chemie im Jahre 1867 bereits angelangt. Für zahlreiche älter bekannte Verbindungen hatte man die Structur mit grösserer oder geringerer Sicherheit ermittelt; andere, bis dahin unbekannte, waren planmässig künstlich aufgebaut worden, sodass die Feststellung ihrer Constitution mit ihrer Entdeckung selbst zusammenfiel. Von allergrösstem Werthe ferner hatte sich die neue Theorie für die Aufhellung zahlreicher dunkler Isomeriefälle in dem Nachweise ergeben, dass Verschiedenheit in der Reihenfolge der gegenseitigen Bindung der Elementaratome immer auch Verschiedenheit der Eigenschaften nach Art und Zahl ihrer Atome gleich zusammengesetzter Molekule, und zwar in genau präcisirbarer Weise, zur Folge hat. Indessen, so Manches in dieser Richtung auch schon geschehen war, wir standen doch noch nur erst im Beginne der Entwickelung, denn noch immer war die Zahl der Verbindungen, welche verständniss-

vollem Eindringen in ihre Natur hartnäckigen Widerstand entgegensetzten, eine ausserordentlich grosse. Da erwiesen sich dann aber die Grundsätze der Structurchemie selbst als ein unübertreffliches Leit- und Hülfsmittel. Sie gestatteten der combinirenden Phantasie nicht nur Möglichkeiten und Wahrscheinlichkeiten der aufzuklärenden Verhältnisse zu entwickeln und neue Verbindungen bestimmter Art vorauszusagen, sondern bewährten sich auch als die richtigen Pfadfinder zur experimentellen Prüfung der aufgestellten Prognosen. So geschah es, dass die früher geradezu typisch inductive Wissenschaft in gewissen Richtungen mehr und mehr deductive und speculative Wege ging, ohne doch je — wie wohl zaghafte Freunde ihr warnend vorhalten zu müssen glaubten — ernstlich in Gefahr zu kommen, den exacten Boden unter den Füssen zu verlieren.

Man hat diese Periode ihrer Entwickelung mit Recht das synthetische Zeitalter der Chemie genannt, weil die in immer neuen Variationen ausgesonnene und durchgeführte Zusammenfügung der Elementaratome zu den Molekulen altbekannter oder neuentdeckter Körper in der That für lange Zeit den breitesten Raum in der chemischen Forschung beanspruchte. Im äussersten Vordergrunde dieser Bemühungen aber stand bei der Begründung unserer Gesellschaft die Durchforschung des Gebietes der aromatischen Verbindungen.

Nicht ganz drei Jahre zuvor waren dieselben zum ersten Male in ihrer Gesammtheit als Abkömmlinge des Benzols, dieses selbst aber als eine in sich geschlossene Verbindung sechs einander zunächst gleichwerthiger Methingruppen angesprochen, und die wichtigsten Gesetzmässigkeiten ihrer Beziehungen zum Grundkörper in überraschender Klarheit dargelegt worden. Diese Benzoltheorie, deren silbernes Jubiläum wir mit ihrem genialen Erfinder am 11. März 1890 in den gleichen Festräumen begingen, welche uns heute beherbergen, waren zunächst nur ein kühner Versuch zur Zusammenfassung und Erklärung vorhandener und sich in schnellem Anwachsen häufender Thatsachen gewesen, wurden aber zum befruchtenden Anstosse für eine Fluth neuer Forschungen, deren allgemeines Ergebniss die steigende Befestigung der Ueberzeugung von der wesentlichen Richtigkeit ihrer Grundzüge war.

Wie die Hypothese es verlangte, fand man jetzt, dass — allen älteren abweichenden Beobachtungen zum Trotz — jedes Product einmaliger Wasserstoffersetzung im Benzol nur in einer einzigen Modification existirt, dass alle mehrfachen Substitutionsproducte dagegen sich in mehreren, ihrer Anzahl nach von der Theorie genau vorhersagbaren Isomeren darstellen lassen. Sogar die Aufgabe, für jedes der letzteren die relativen Orte der Substituenten zu ermitteln, an deren Lösung man anfangs nur mit Plausibilitätserwägungen hatte gehen können, fand ihre befriedigende, ja sichere Beantwortung, nicht

ohne dass man zunächst manchen weit von der Wahrheit abführenden Irrgang hätte thun müssen.

Konnte es doch im Jahre 1873 auf der deutschen Naturforscherversammlung in Wiesbaden geschehen, dass die ausführlichste Entwickelung der besten Gründe für die Parastellung der Hydroxylgruppen im Hydrochinon bei den in ihrer Section versammelten Chemikern nicht blos auf taube Ohren, sondern auf fast unwillige Abweisung traf. So fest hatte sich damals die nicht lange darauf doch als falsch erwiesene Meinung eingelebt, das Hydrochinon sei das Ortho-Dioxybenzol.

Weitgehende chemische Aehnlichkeiten anderer, meist ebenfalls der so ergiebigen Fundgrube des Steinkohlentheeres entstammender Kohlenwasserstoffe mit dem Benzol zwangen zu dem Versuche, auch auf sie die Grundsätze der Benzoltheorie anzuwenden.

Im Jahre 1869 wurde mit der Aufklärung der Konstitution des Naphtalins das erste Beispiel einer neuen, durchaus eigenartigen Verknüpfung zweier Benzolkerne durch zwei gemeinschaftliche Kohlenstoffatome aufgefunden. Ihm folgte bald die Entdeckung noch verwickelterer, wenn auch in analoger Weise bewirkter Kondensationen aromatischer Kerne, wie im Phenanthren, oder ganz anders gearteter Zusammenfügungen, wie im Anthracen. Als man ebenfalls seit 1869 das Pyridin und seine Homologen als benzolähnliche Ringverbindungen erkannte, in welchen ein Stickstoffatom die Rolle einer Methingruppe der geschlossenen Kette übernommen hat, und vom Jahre 1879 an die Chinolinkörper durch erfolgreiche synthetische Darstellungen in die gleiche Beziehung zum Naphtalin und seinen Abkömmlingen bringen lernte, versuchte man alsbald unter merkwürdigen Erfolgen die Verknüpfung auch mehrerer Stickstoffatome mit Methinresten, in mannigfaltigem Wechsel der Anordnung, zu sechsatomigen Ringgebilden durchzuführen.

Die Auffindung des treuen Begleiters des Steinkohlentheerbenzols, des ihm zum Verwechseln ähnlichen Thiophens, stellte im Jahre 1882 die verblüffende Thatsache fest, dass ein Schwefelatom in ringförmig geschlossenen Kerngebilden die Rolle zweier zusammenhängender Methingruppen vollständig zu übernehmen vermag. In den Pyrrolkörpern wurden analoge Verbindungen des Imidrestes, in den Furfuranabkömmlingen solche des Sauerstoffatomes erkannt. Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffatome liessen sich nun alsbald mit Imid- und Methingruppen in wechselvollem Spiele der Zahl und Folge zu einer so gewaltig anwachsenden Fülle von neuen Verbindungen einfacher und condensirter geschlossener Kerngebilde vereinigen, dass das letzte Jahrzehnt nicht ohne Berechtigung als das der Chemie der Ringverbindungen bezeichnet werden konnte; und dies um so mehr, als gleichzeitig in den Abkömmlingen der Polymethene sich ein neues

Gebiet gesättigter Ringkörper zu erschliessen begann, auf welchem allerneueste Forschung die folgenwichtigsten Entdeckungen zum Verständniss der räumlichen Anordnung der Atome erntet.

Wir haben schon vorhin, hochverehrte Anwesende, der grossen Erfolge gedacht, welche die Structurchemie in der Aufklärung der Isomeriethatsachen bereits im Anfange unseres Zeitraumes zu verzeichnen hatte. Jede neue Phase ihrer Entwicklung brachte auch auf diesem Gebiete bedeutungsvolle Siege und liess die anfangs noch beschränkte Zahl bekannter und verstandener Isomeriefälle so ungeheuer anwachsen, dass heute diejenigen Kohlenstoffverbindungen, denen Isomere fehlen, gegenüber jenen, die solche haben, fast verschwinden. Wenn auch jetzt für manche gleich zusammengesetzte Körper die Ursache ihrer Verschiedenheit noch nicht hatte aufgefunden werden können, so durfte man doch hoffen, dass auch diese Räthsel mit der Zeit noch in der Erkennung vorhandener Structurverschiedenheit ihre Lösung finden würden.

Da gelang es im Anfange der Siebenziger Jahre, für zwei der drei bestimmt unterscheidbaren Milchsäuremodificationen den Nachweis vollkommener Structuridentität zu erbringen. Es musste darnach noch einen anderen, bisher unbekannten Grund für die Verschiedenheit qualitativ und quantitativ gleich zusammengesetzter Molekule geben. Vom Boden der atomistischen Anschauung aus konnte es nur einer sein: räumlich verschiedene Anordnung gleichartiger und gleichzahliger, in gleicher Reihenfolge mit einander verknüpfter Elementaratome.

Schon kurze Zeit nachdem die Forderung der Einführung geometrischer Betrachtungen unter die Hülfsmittel chemischer Forschung ausgesprochen war, kam ihre Erfüllung. Es war zunächst die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche die augenscheinlich zutreffende Erklärung der sich in ihrem Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl unterscheidenden Modificationen einer organischen Verbindung brachte. In allen Fällen, wo die Structur solcher Körper sicher ermittelt war, zeigte sich das Vorhandensein mindestens eines Kohlenstoffatomes, das gleichzeitig mit vier verschiedenen einfachen oder zusammengesetzten Radicalen vereinigt war. Sind diese vier verschiedenen Dinge aber in einfachster denkbarer Weise, d. h. in gleichwerthigen Richtungen, räumlich um das fünfte gruppirt, so muss dies in zwei Lagerungsfolgen oder Configurationen geschehen können. Die so entstehenden Raumgebilde aber werden sich nicht decken, sondern Spiegelbilder von einander sein, wie es die Gestalten zweier Quarzkrystalle von optisch entgegengesetztem Drehungsvermögen sind. Als die experimentelle Prüfung überall, wo sie angreifen konnte, nachwies, dass in der That das Vorhandensein eines solchen asymmetrischen Kohlenstoffatomsystemes stets die Existenz zweier optisch

entgegengesetzt activer Modificationen bedingt, dass optisch inactive Körper solcher Constitution ausnahmslos Gemenge oder Verbindungen gleicher Quantitäten dieser entgegengesetzt activen Modificationen sind, dass ferner die Aufhebung der Asymmetriebedingung sofort die Vernichtung der optischen Activität und das Zusammenfallen der isomeren in eine einzige Modification zur Folge hat, war die Berechtigung dieser Anschauung unbezweifelbar geworden. Einen zweiten, nicht weniger wichtigen Gewinn aber brachte die Vorstellung von der räumlichen Natur der Kohlenstoffatomsysteme für die Erklärung zahlreicher Isomerien ungesättigter Verbindungen identischer Structur, indem sie darthat, dass die freie gegenseitige Drehbarkeit der Glieder eines nur einwerthig, d. h. in nur einer Richtung verbundenen Kohlenstoffatompaares um die gemeinschaftliche Axe bei Eintritt der Doppelbindung verloren gehen müsse. Beide werden damit in ihrer gegenseitigen Lage so fixirt, dass die weitere Vereinigung eines jeden mit zwei verschiedenen Radicalen wiederum zu zwei verschiedenen Configurationen führen muss. Die Folgezeit hat auch für diese Verhältnisse den Weg experimenteller Prüfung und Bestimmung eröffnet, ja noch mehr: sie hat die Bedingungen der Bildung und des Beständigkeitsgrades ringförmig geschlossener Kohlenstoffkerne aufgeklärt, und ganz neue Fälle von Isomerie als Folge verschiedener Orientirung einzelner Bestandtheile alicyclischer Molekule gegen die Ringebene nicht nur voraussagen, sondern auch thatsächlich auffinden lassen.

Mit dieser seiner neuesten Entwickelungsphase scheint der stolze Bau der Kohlenstoffchemie sich vorläufig seinem constructiven Abschlusse nähern zu wollen. Dafür werden andere Elemente zeitweilig in den Vordergrund chemischer Structurforschung treten, wie es seit Kurzem wieder in hervorragender Weise der Stickstoff gethan hat.

Es fällt mir schwer, hochverehrte Anwesende, an dieser Stelle der Verlockung zu kurzer Rast zu widerstehen und auf selbst den flüchtigsten Blick auf die, aus der ungeheuren Summe des in den letzten 25 Jahren durch emsige Forscherarbeit zusammengebrachten Materiales am meisten hervorragenden Einzelheiten verzichten zu müssen. Wie oft haben wir bei der Durchsicht eines neuen Heftes unserer Berichte oder anderer Fachzeitschriften das packende und erhebende, ja das in fast künstlerischem Genusse entzückende Gefühl gehabt, dass diese oder jene Untersuchung uns einen tüchtigen Ruck weiter gebracht hat. Hier war es ingeniöse Erfindung neuer Methoden von ungeahnter Fruchtbarkeit, dort die plötzliche Durchleuchtung von Gegenständen und ganzen Gebieten, an denen sich der Scharfsinn der Chemiker lange vergeblich abgemüht hatte, vor Allem der bis dahin nur als Producte des Chemismus lebender Wesen bekannt gewesenen Stoffe, wie der Harnsäurekörper, der Pflanzenbasen, ätherischen Oele, des Indigos und zuletzt der grossen Gruppe der Zuckerarten. An

anderer Stelle wieder glänzen die Riesenerfolge der technischen synthetischen Chemie, die das Wort von der Verwandlung schmutziger Abfälle in Gold wahr machen, und zu volkswirthschaftlichen Umwälzungen grossen Stiles, wie die Vernichtung des Krappbaues in den Mittelmeerländern eine war, geführt und sich zu fast planmässiger künstlicher Erzeugung von Farbstoffen jeder Nuance, Riechstoffen fast jeden Duftes und von werthvollen Heilmitteln entwickelt haben.

Auch die trockenste Aufzählung des Wichtigsten und Erinnerungswerthesten würde Stunden beanspruchen; darum vorbei!

Dass sich unsere bisherigen Erinnerungen fast nur auf dem Gebiete der organischen Chemie bewegten, liegt, hochansehnliche Versammlung, in Natur und Wesen der Dinge selbst. Noch immer hatte sie während unseres Zeitraumes die Führung und befruchtete die übrigen Kreise chemischer Forschung weit mehr als sie von ihnen beeinflusst wurde.

Die meisten Arbeiten auf dem Gebiete der Mineralchemie sind, soweit sie nicht auf Verfeinerung und Vervollständigung der analytischen Methoden oder schärfere Controlle der Atomgewichtsgrössen hinauslaufen, meist ebenfalls synthetischer Natur und haben die Ausdehnung der Lehre von der Valenz und der Atomverkettung auf die nicht organischen Elemente und Verbindungen zu ihrem letzten Ziele. Sie haben an vielen Orten wichtige Beiträge zur Entwickelung und Verallgemeinerung unserer theoretischen Anschauungen geliefert, obgleich ihre Wirkung oft recht peinlich durch die Unmöglichkeit sicherer Moleculargewichtsbestimmungen bei nicht flüchtigen Verbindungen beeinträchtigt wurde. Die dem letzten Jahrzehnt angehörenden Nachweise gleichen osmotischen Druckes, und damit zusammenhängender gleicher Herabdrückung des Gefrierpunktes und gleicher Erhöhung des Siedepunktes äquimolecularer Lösungen, haben hier manchen Wandel zum Besseren gebracht, wenn auch die anfänglich weitgehenden Hoffnungen auf allgemeine Verwendbarkeit der auf diese Beziehungen gegründeten Methoden bald durch die auf anderem Gebiete von höchster Bedeutung gewordene Entdeckung eingeschränkt worden sind, dass sie sich in einfacher Weise nur für die Molecular-gewichtsbestimmung der Nichtelektrolyte benutzen lassen.

Hier ist der Ort, auch der übrigen Errungenschaften der physikalischen Chemie dankbar in Kürze zu gedenken. Sie gipfeln in immer genauerer und ausgedehnterer Festlegung der numerischen Werthe der physikalischen Constanten chemischer Körper und ihrer Abhängigkeit von der Constitution, d. i. von der Structur und neuerdings sogar von der Configuration der Verbindungsmolekule. Sie haben die Antheile, welche den einzelnen Atomen in den Gesammtwerthen der Molekule zukommen, in zahlreichen Fällen so deutlich und sicher erkennen lassen, dass ihre Methoden höchst wichtige Mittel

geworden sind, um schnelle Entscheidung über die Functionen und Bindungsweisen mehrwerthiger Elementaratome in den Verbindungsmolekulen treffen zu können.

So sind wir denn auf den verschiedensten Wegen zu beträchtlicher Erweiterung unseres Wissens von den Eigenschaften der bis jetzt letzten wahrnehmbaren Wesenseinheiten und von ihren inneren Beziehungen zu einander gelangt. Die tiefe Ueberzeugung, die Elementaratome seien nicht zufällig neben- und miteinander existirende Dinge, sondern Glieder und Erscheinungen einer höheren Einheit, ist dadurch nicht nur nicht erschüttert, sondern beträchtlich befestigt worden, und man hat deshalb immer von Neuem angesetzt, das hier obwaltende Gesetz zunächst in den Beziehungen zwischen ihren Fundamentalwerthen, den Atomgewichten, aufzufinden.

War auch vor dem Zwange sorgfältigster experimenteller Prüfung die Hoffnung hinfällig geworden, in ihnen ganzzahlige Vielfache des Wasserstoffatomgewichts, oder mit diesem zusammen einer noch kleineren Grösse zu erkennen, so traten doch mit der Zeit zwischen den Werthen einander chemisch besonders ähnlicher, und deshalb zu einer und derselben natürlichen Familie zu stellender Grundstoffe immer deutlicher bestimmte arithmetische Relationen hervor, ja es häuften sich allmählich die Andeutungen, dass auch die beträchtlichsten Abweichungen in den chemischen Eigenschaften gesetzmässige Zusammenhänge mit den Atomgewichtsdifferenzen aufweisen. Das Jahr 1869 brachte dann die erste Gestaltung dieser Erkenntniss in dem in seiner Einfachheit so grossartigen periodischen Systeme der Elemente. Trotz mannigfacher späterer Vervollkommnungen und Ergänzungen lässt dieses jedoch auch heute noch immer gewisse Mängel mit Unbehagen erkennen, denn noch hat nicht jedes Element nach seiner Atomgrösse den Platz im Systeme wirklich bekommen, der ihm nach seinen sonstigen thatsächlichen Beziehungen gebührt. So haben wir zwar in dem periodischen Systeme gewiss noch nicht das klare Gesetz; dass wir mit ihm aber einen gewaltigen Schritt nach der vollen Wahrheit zu thaten, dessen sind wir uns bewunderungsvoll bewusst. Wie wäre es sonst möglich gewesen, dass nun schon dreimal der kühnen Prognose bestimmter, in der Reihe der bekannten Elementarstoffe fehlender Glieder die wirkliche Auffindung derselben gefolgt ist?

Auch die noch vorhandenen Unsicherheiten, so dürfen wir getrost vertrauen, werden mehr und mehr beseitigt werden. Die darauf gerichtete Arbeit ruht nicht und hat einige ganz entschiedene Erfolge in den Versuchen aufzuweisen, die Elemente nicht als von Urewigkeit an bestehende Dinge, sondern als gewordene Modificationen der Urmaterie, und das Gesetz ihres Werdens zu erkennen. So grossen Antheil dichtende Phantasie an diesem Beginnen auch hier

und da haben mag, so steht es doch nicht nur in der Luft reiner Speculation. Dämmert es doch immer deutlicher vor unserem mit dem Spectralapparat bewaffneten Auge, dass das aus den fernsten Fernen des Alls zu ihm herabstrahlende Licht uns Spätlinge der Schöpfung noch zu Zeugen des Werdens von Welten und von Elementen macht.

Noch zu einem der allerwichtigsten Gebiete chemischer Wissenschaft muss ich Sie einladen, hochverehrte Anwesende, mir für wenige kurze Minuten zu folgen; wir können es mit einem Worte als das der chemischen Dynamik bezeichnen. Aus ihm erhebt sich die grosse Frage nach dem Wesen, nach den Ursachen und Gesetzen der chemischen Vorgänge.

Solange es eine wissenschaftliche Chemie giebt, hat das der Menschheit eingeborene ruhelose Streben nach Erkenntniss immer von Neuem dazu geführt, die hier liegenden erhabenen Probleme mit allen vorhandenen Mitteln anzufassen. Der Dürftigkeit der letzteren entsprach der geringe Erfolg, sodass es nur zu unklaren oder doch unrichtigen Hypothesen und Vorstellungen kam, deren Unhaltbarkeit alsbald erhellte. Zwar ein Wort für die Ursache aller chemischen Processe stellte sich bei Zeiten ein. Man nannte sie Affinität und sah in ihr eine besondere anziehende, aber nur in kleinsten Entfernungen wirkende Kraft.

Die grosse That des Nachweises der Einheit aller Kräfte in der im All in ewig gleichbleibender Quantität vorhandenen Energie, liess jetzt auch die Wirkungen der Affinität als eine besondere Form der Bethätigung dieser allgemeinen Energie erkennen, und erweckte die Aussicht, auch sie der bisher erfolglos angestrebten Messung unterwerfen zu können.

Die mechanische Wärmetheorie, deren Anschauungen auf die Natur mancher chemischer Vorgänge, zunächst der Dissociationen, dann auch der von Temperaturhöhen beeinflussten chemischen Umsetzungen, ein neues Licht warfen, andererseits aber auch von ihnen mit beeinflusst wurden, schien dazu einen gangbaren Weg zu eröffnen, der in mit Eifer betriebenen Messungen der Wärmetönungen bei chemischen Aenderungen beschritten wurde. Zum ersehnten Ziele führt er nicht, schon weil man nicht einfache Grössen, sondern complicirte arithmetische Summen maass, deren unbekannte Einzelglieder sich nicht mit irgend welcher Sicherheit bestimmen liessen. Auch Messungen der Reactionsgeschwindigkeiten bei gewissen chemischen Vorgängen und andere Wege gaben zunächst keine befriedigenden Resultate, bis man die alte Berthollet'sche Theorie der Massenwirkungen, allerdings in neuer, mit den geläuterten atomistischen Anschauungen der Neuzeit in Uebereinstimmung gebrachter Form, mit in Rechnung zog.

Jetzt gelang es auf verschiedenen, sich in glücklichster Weise ergänzenden und controlirenden Wegen wenigstens für eine Reihe von Säuren und Basen zuverlässige vergleichbare Werthe ihrer Verwandtschaftsgrössen zu ermitteln.

Einen ganz neuen Impuls aber empfingen diese Bestrebungen auf dem Gebiete der Elektrolyse. Genaue Messungen der Leitfähigkeit zahlreicher Elektrolyte zeigten ihr Anwachsen mit zunehmender Verdünnung der Lösungen. Dieser Einfluss der Verdünnung aber nahm augenscheinlich mit der Stärke der Säuren oder Basen ab. Man hatte damit eine neue Methode der Bestimmung der Verwandtschaftsgrössen der sauren und basischen Elektrolyte gefunden, indem man die Concentrationsverhältnisse ihrer Lösungen von gleicher Leitfähigkeit ermittelte. Die Resultate waren die gleichen wie die nach den älteren brauchbaren Methoden gewonnenen. Diese Ergebnisse würden in unserer eiligen Beobachtung, trotz ihrer Wichtigkeit an sich, kaum besondere Erwähnung beanspruchen können. Sie waren naturgemäss auf wenige Gruppen zusammengesetzter Körper beschränkt und konnten in dieser Form zu dem Hauptziele, der Bestimmung der Verwandtschaftsgrössen der Elementaratome, nicht führen. Ganz anders aber gestaltete sich die Lage, als die Methoden der Moleculargewichtsbestimmung aus den Gefrierpunkts- und Siedepunktsänderungen der Lösungen aller Elektrolyte die nicht abzuweisende Thatsache ergaben, dass in ihnen mit wachsender Verdünnung die Zahl der vorhandenen Molekule proportional der Zunahme der Leitfähigkeit wächst und dieser Zuwachs schliesslich dem numerischen Verhältnisse der Anzahl der frei gedachten Einzeljonen zur Zahl der ursprünglich angewandten unzersetzten Verbindungsmolekule entspricht.

So entstand die Theorie der elektrolytischen Dissociation, d. h. die Anschauung, dass durch den Strom zerlegbare Substanzen schon bei ihrer Auflösung zu leitender Flüssigkeit in die mit entgegengesetzten Elektricitäten beladenen freien Jonen zerlegt werden. Sie brachte mit einem Schlage helles Verständniss in eine grosse Zahl bisher dunkler Erscheinungen, schuf neue Probleme und ist in fröhlicher Arbeit begriffen, das Gebiet ihrer erklärenden Anwendungen fast im Sturmschritt zu erweitern.

Die grosse Mehrzahl der Chemiker steht hier noch zaudernd und unsicheren Urtheiles zur Seite. Es ist das auch nicht anders zu erwarten, denn die neue Theorie verlangt auf manchen Gebieten eine so radikale Umwandlung fest eingewurzelter Anschauungen, dass nicht Jeder die Befähigung dazu besitzt. Nicht selten hat vielleicht auch die jugendliche Begeisterung der Träger und Anhänger in einzelnen Deutungen und Anwendungen über das Ziel hinaus geschossen und damit wohl manchen berechtigten Widerspruch hervorgerufen. Er ist ihr reichlich, manchmal heftig, sicher oft unberechtigt geworden.

Sie wird mit ihm die Frage auf dem Boden der Thatsachen in ernster und sorgfältigster Arbeit auszukämpfen haben, um nach abermals fünfundzwanzig Jahren bei dem goldenen Jubelfeste unserer Gesellschaft ihre Errungenschaften wohl mit unter den ersten der auf allen Gebieten weiter mächtig fortgeschrittenen chemischen Wissenschaft genannt und gefeiert zu sehen.

Wir sind am Ende. Lassen Sie mich mit dem Zurufe an meine Genossen, namentlich an die Jüngeren unter Ihnen, auf deren Schultern vor Allen die Arbeit der Zukunft ruht, schliessen:

Frisch auf zu weiterem fröhlichen Siegeslaufe!

Der Vorsitzende beendigt die Feier mit folgenden Worten:

Es ist mir eine angenehme Pflicht, von Seiten des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft den hohen Staatsbeamten und den Vertretern der Gemeinde, sowie unsern Freunden und nicht minder den anwesenden Damen für das zahlreiche Erscheinen an dem heutigen Tage den tiefsten Dank abzustatten. Möge die heranwachsende Generation der Chemiker die Ehre und das Ansehen der Gesellschaft wahren, im Sinne Aug. Wilh. v. Hofmann's, sodass, wenn nach abermals 25 Jahren unser Jubiläum wiederkehrt, die dann an unsern Stellen Stehenden ebenso warmes Interesse finden, wie es uns heute bewiesen worden ist.

Zum Schlusse erwähnt der Vorsitzende, dass aus Anlass der heutigen Feier sowohl von der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft, als auch von der Chemical Society of London Adressen eingelaufen seien. Der Wortlaut der ersteren ist der folgende:

Die Russische Physikalisch-Chemische Gesellschaft an der Kaiserlichen Universität zu St. Petersburg der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Der Deutschen chemischen Gesellschaft zum Tage ihres 25jährigen Bestehens übersendet die Russische Physikalisch-Chemische Gesellschaft ihren Glückwunsch. Inmitten der Schwestergesellschaften nimmt die Deutsche Gesellschaft durch ihre wissenschaftlichen Kräfte eine hervorragende Stellung ein, und ihre zahlreichen Arbeiten erscheinen gleichsam als eine Chronik der grossen chemischen Entdeckungen des letztverflossenen Vierteljahrhunderts. Einen so beispiellosen Erfolg verdankt die Gesellschaft in Vielem ihrem dahingegangenen Präsidenten A. W. v. Hofmann. Indem die Russische Physikalisch-Chemische Gesellschaft sich der Gedächtnissfeier dieses Mannes anschliesst, bringt sie ihre innigste Theilnahme an dem schweren Verlust zum Ausdruck.

Die fruchtbringende wissenschaftliche Thätigkeit, auf welche die Deutsche chemische Gesellschaft zurückblicken kann, lässt mit Zuversicht erwarten, dass sie auch in dem nun beginnenden neuen Vierteljahrhundert ihres Wirkens an der Spitze der wissenschaftlichen Fortschritte der Chemie verbleiben wird.

St. Petersburg, den $\frac{\text{28. October}}{\text{9. November}}$ 1892.

Der Präsident: (gez.) D. Mendelejeff.

Der Schriftführer: (gez.) D. Konowalow.

Die englische Adresse lautet:

The Chemical Society of London desires to offer its warmest congratulations to the Deutsche chemische Gesellschaft on the occasion of the celebration of its twenty fifth anniversary, while at the same time it joins with the sister Society in deploring most deeply the recent irreparable loss of one who was long so intimately associated with both bodies, who exercised so important an influence on their development, and who took so large a share in the guidance of the affairs first of the one and then of the other.

The Chemical Society of London is proud to think that it may properly regard the German Society as its direct lineal descendant through Hofmann. No offspring could possibly have done greater credit to its parent; indeed the rapidity of growth and youthful vigour of the offshoot is beyond all precedent.

A true mirror of the progress of chemical science, the stately series of volumes issued by the Society during the first quarter-century of its existence will ever serve as the priceless historical record of the marvellous advance of chemistry during the period; and that advance would appear to be in no small degree due to the incitement afforded to experimental enquiry by the regular and frequent issue of the now far famed Berichte.

But probably it will in the future come to be regarded as the greatest service of the Deutsche chemische Gesellschaft that it has done so much to render possible the ultimate denationalisation of chemical science. Chemists of all nations record their results in the pages of its publication, which has become a meeting ground where international jealousies disappear and the spirit of utmost toleration prevails. No one more clearly recognised the greatness of such a service than Hofmann. In 1863, when President of the Chemical Society of London, speak-

ing at the 22nd anniversary meeting of the delivery of lectures to the Society by distinguished foreign chemists, he said "the Chemical Society has loudly proclaimed the cosmopolitan character of science, and that henceforth it will look upon the several nations engaged in scientific pursuits as upon so many federal members of a great republic, united by the love of science and pledged by contributions to a common treasury, as it were, to uphold its cause and raise its dignity". The cosmopolitan influence of the great moving spirit of its councils during the first twenty-five years of the existence of the Deutsche chemische Gesellschaft will ever be regarded as a priceless service rendered to chemical science by Hofmann.

(Signed) Alexander Crum Brown, President.
T. E. Thorpe, Treasurer.
Henry S. Armstrong, John M. Thomson } Secretaries.
Raphael Meldola, Foreign Secretary.

Burlington House, London.
November 1892.

Hr. C. Friedel, Membre de l'Institut, in Paris hat das nachstehende Schreiben gesandt:

Paris, 9 Novembre 1892.

»Monsieur le Président!

Vous avez bien voulu m'inviter à assister à la séance solennelle, dans laquelle la Société chimique allemande rendra hommage à la mémoire de l'illustre savant qu'elle a perdu il y a peu de mois et qui a tant fait pour elle.

Il m'est malheureusement impossible de répondre à cette invitation, qui me fait tant honneur, par ma présence personnelle; mais je tiens, Monsieur le Président, à ce que mon hommage se joigne à celui de la Société et à ce que ces quelques lignes témoignent de mon admiration pour les services rendus à la science par Mr Hofmann, pour sa merveilleuse activité, pour l'influence puissante qu'il a su exercer, pour les découvertes si brillantes et si nombreuses qu'on lui doit. Puis-je ajouter que je garde un souvenir précieux de mes relations personnelles avec lui, ayant pu sentir dans sa bienveillance à mon égard un reflet précieux de son amitié pour mon maître et ami Wurtz.

Je vous prie, Monsieur le Président, d'être l'interprête de mes sentiments auprès de la Société chimique allemande, et d'agréer l'expression de ma considération bien respectueuse.

(signé) C. Friedel.«

Von Hrn. Alessio Allessi aus Reggio-Emilia ist das folgende Schreiben eingegangen:

Reggio-Emilia, 4. November 1892.

»Ammiratore dei lavori scientifici e didattici del compianto nostro Presidente, l'illustre chimico Augusto Guglielmo von Hofmann, mi associo nel dolore ai miei colleghi di Berlino e dell' entiere mondo scientifico per la perdita irreparabile e prego la cortesia di Lei Illustrissimo Signore Presidente, a volere nella mesta occasione della commemorazione, presentare i sentimenti della mia più viva condoglianza alla famiglia dell' illustre estinto ed alla Societa chimica tedesca alla quale ho l'onore d'appartenere.

Con profondo ossequio di Lei Illustrissimo Signore Presidente

Devotissimo Servo.

Prof. Dr. Alessio Alessi.«

Von Depeschen sind die folgenden eingegangen:

1. Aus München: Der Deutschen Chemischen Gesellschaft wünscht zu ihrem 25-jährigen Bestehen Glück und weiteres Gedeihen Adolf von Baeyer, zur Zeit Rector der Universität.

2. Aus Heidelberg: Am heutigen Erinnerungstage gedenken auch die Chemiker Heidelbergs in Verehrung des hingegangenen Meistors. Möge die Deutsche Chemische Gesellschaft noch lange Jahre in seinem Geiste weiter wirken. Victor Meyer.

3. Aus Frankfurt: Am heutigen Gedenktage nimmt in dankbarer Erinnerung den lebhaftesten Antheil die Chemische Gesellschaft zu Frankfurt a. M. Th. Petersen, Präsident, R. de Neufville, Schriftführer.

4. Aus München: Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, in welche der unvergessliche Hofmann alle deutschredenden und lesenden Chemiker geeinigt hat, wünscht noch Aeonen fruchtbaren und ruhmvollen Wirkens die Münchener Chemische Gesellschaft. E. Bamberger, Vorsitzender.

5. Aus Würzburg: Die Würzburger Chemische Gesellschaft sendet zum heutigen Feste die herzlichsten Glückwünsche und besten Grüsse. L. Medicus.

6. Aus Genf: Ich bedaure, morgen nicht in Berlin sein zu können, nehme aber in der Ferne innigen Antheil an der Gedächtnissfeier. C. Graebe.

7. Aus Baden: Durch Krankheit von der heutigen ernst-frohen Feier fern gehalten, sende ich den Festgenossen herzlichen Gruss. Möge die Deutsche Chemische Gesellschaft im Geiste und Sinne ihres

verewigten Gründers fortwachsend stets reiche Blüthe und Frucht bringen. Ad. Frank.

8. Aus Mailand: Antico socio di questa societa, amico ed ammiratore del suo illustre fondatore e collaboratori suoi si ricorda ai colleghi raccolti in mesta commemorazione. Luigi Gabba.

9. Aus Charkow: Die Physikalisch-Chemische Gesellschaft der Charkower Universität sendet der Deutschen Chemischen Gesellschaft zur 25-jährigen Stiftungsfeier ihre innigsten Glückwünsche und nimmt an der Gedächtnissfeier für den weltberühmten Hofmann den herzlichsten Antheil. J. Ossipoff, Vorsitzender.

10. Aus Helsingfors: Der Finnländische Chemiker-Verein zu Helsingfors bekundet seine Theilnahme an der Gedächtnissfeier für den hingeschiedenen unvergesslichen A. W. von Hofmann. E. Hjelt, O. Aschan, H. Modeen.

Die Anwesenden verlassen den Festsaal unter den Klängen der Motette von A. Neithardt: »Sei getreu bis in den Tod«, welche ebenso wie die vorhergehenden Gesangsvorträge die Concertvereinigung des Königlichen Domchors auszuführen freundlich übernommen hatte.

Abends fand eine gesellige Vereinigung der zur Feier in Berlin versammelten Mitglieder der Gesellschaft statt.

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

Sitzung vom 28. November 1892.

Vorsitzender: Vice-Präsident Hr. E. Fischer.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. Leppert aus Warschau, sowie Hrn. Prof. Dr. E. Hilgard aus California als Gast.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Meyenberg, A., Arcisstr. 1, München;
Schlossmann, Dr. Th., Brandenburgstr. 1., Berlin S.;
Mehrländer, Dr. H., Berthastr. 18, Hamburg;
Kaufmann, H. Schlossstr. 57, Stuttgart.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ockel, R., Rheinstr. 61, Friedenau (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);
Gibertini, Prof. Dr. Davis, Parma (durch L. Pesci und G. Ciamician);
Millar, J. H., Mason College, Birmingham (durch J. F. Holtz und R. Daum);
Hilgard, Prof. Dr. E. W., Universität, California (durch H. Landolt und A. Kossel);
Baumgärtel, K., Prielmayerstr. 8, München (durch H. Morath und G. Krüss);
Steudel, Dr. V., Realanstalt, Reutlingen (durch L. Meyer und K. Seubert);
Banse, G., Linienstr. 152, Berlin N (durch S. Gabriel und A. Neumann);
Proromant, P. M. Linea de Pichi-Ropulli a Osorno, La Union, Chile, (durch F. Tiemann und G. Lemme).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

699. C. Scheibler. Die Gehaltsermittelung der Zuckerlösungen durch Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben bei der Temperatur von 15°. Berlin 1891.

700. C. Scheibler. Le titrage des solutions sucrées par la détermination de leurs densités à la température de 15°. Berlin 1891.
701. Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831—1845 mit erläuternden Einschaltungen aus gleichzeitigen Briefen von Liebig und Wöhler, sowie wissenschaftlichen Nachweisen. Herausgegeben von Justus Carriere. München, Leipzig 1893.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: I. V. W. Will.

Mittheilungen.

502. F. Foerster: Einige Beobachtungen über Kupferacetatammoniak und Kupferacetatpyridin.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 24. Oktober.)

Im Folgenden soll über einige Beobachtungen Bericht erstattet werden, welche am Kupferacetatammoniak gemacht wurden, da beim Arbeiten mit dieser Verbindung sich die darauf bezüglichen Angaben der Literatur mehrfach als ungenau erwiesen; im Anschluss daran werden einige Versuche beschrieben, welche die Darstellung von Pyridinverbindungen des Kupferacetats zum Gegenstande hatten.

I. Kupferacetatammoniak.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Kupferacetat mit überschüssigem Ammoniak und dampft die tiefblaue Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man schiefwinkelige, schön violett gefärbte Prismen von Kupferacetatammoniak. Bei dieser Art der Darstellung findet stets eine Abscheidung von sehr fein vertheiltem Kupferoxyd statt, welche sich allerdings leicht auf ein Minimum beschränken lässt. Will man auch dies vermeiden, so löst man unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak Kupferacetat in 93-procentigem Alkohol; nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols krystallisirt das Kupferacetatammoniak alsbald im Zustande völliger Reinheit aus; das Salz lässt sich aus starkem Alkohol gut umkrystallisiren, wobei es in kurzen Prismen oder schiefen Octaëdern auftritt, und wird, ohne Zersetzung zu erleiden, in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$$Cu(C_2H_3O_2)_2, 2NH_3$$

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden			
Cu	63.6	29.50 pCt.	29.56	29.47	29.69	pCt.
$(C_2H_3O_2)_2$	118	54.73 »	54.60	—	—	«
$2NH_3$	34	15.77 »	15.50	15.20	—	«
	215.6	100.00 pCt.				

Vor längerer Zeit schon hat H. Schiff[1]) eine Kupferacetat-ammoniakverbindung beschrieben, welche er durch Eindunsten der wässrigen, ammoniakalischen Lösung von Kupferacetat bei gewöhnlicher Temperatur erhielt, und welcher er nach der Analyse die Zusammensetzung $Cu(C_2H_3O_2)_2, 2NH_3, 2H_2O$ zuschreibt. Bei der Wiederholung dieser Versuche erhielt ich etwas abweichende Ergebnisse. Je nach dem Ammoniakgehalt der Lösungen ist die Concentration, bei welcher sie krystallisiren, eine verschiedene. Aus sehr concentrirten Lösungen scheiden sich beim Eindunsten an der Luft grosse octaëdrische Krystalle der oben beschriebenen wasserfreien Verbindung ab; aus verdünnteren Lösungen erhielt ich, wenn ich sie allmählich verdunstete, eine wasserhaltige Substanz, deren Zusammensetzung gelegentlich gut zu der von Schiff gegebenen Formel stimmte. Wurden aber die von der ersten Krystallisation abfallenden Mutterlaugen aufs Neue eingedunstet, so entstanden Krystalle, deren Wassergehalt erheblich grösser war, als er nach der Schiff'schen Formel hätte sein müssen; derselbe blieb, als wiederum aus der Mutterlauge eine neue Krystallisation abgeschieden wurde, unverändert und entsprach der Formel

$$Cu(C_2H_3O_2)_2, 2NH_3, 2\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab nämlich in verschiedenen Präparaten:

	I.	II.	III.	
Cu	24.37	24.10	24.52	pCt.
H_2O	17.35	—	16.32	«

Berechnet für $Cu(C_2H_3O_2)_2, 2NH_3, 2\frac{1}{2}H_2O$	Berechnet für $Cu(C_3H_3O_2)_2, 2NH_3, 2H_2O$
24.40	25.27 pCt.
17.27	14.31 «

Auch in dem unter III. verzeichneten Präparat, welches erheblich länger als zum Trocknen nöthig an der Luft gelegen hatte und schon deutliche Zeichen von Verwitterung aufwies, wurden noch 2 pCt.

[1]) Ann. d. Chem. 123, 43.

Wasser mehr gefunden, als nach Schiff berechnet war. Es scheint also, dass das von diesem Forscher analysirte Präparat, ebenso wie solches gelegentlich an den von mir dargestellten der Fall war, noch kleine Mengen des wasserfreien Körpers enthalten hat, welche um so eher unbemerkt bleiben konnten, als sie sich dem Auge in keiner Weise offenbaren.

Die wasserhaltige Verbindung bildet rein blau gefärbte bald feine, bald breite Nadeln, welche in vacuo über Schwefelsäure ihr Wasser verlieren und dabei die violette Farbe des wasserfreien Salzes annehmen. Auch durch Umkrystallisiren aus starkem oder mässig verdünntem Alkohol kann die erstere Substanz in die letztere übergeführt werden. Auch Schiff hat seine wasserhaltige Verbindung aus Spiritus umkrystallisirt; er giebt jedoch nicht an, dass das Salz dabei eine Veränderung erfährt. Die so von Schiff erhaltenen Krystalle sind von Friedel gemessen worden. Dieselben ähneln dem Augenschein nach sehr den von mir dargestellten wasserfreien Krystallen, doch kann erst ein genauer krystallographischer Vergleich, welchen Hr. Dr. Fromm freundlichst übernommen hat, über die Identität beider Präparate entscheiden.

Kupferacetatammoniak löst sich in ganz wenig Wasser mit tief blauer Farbe klar auf. Stellt man es unter eine Glocke über Wasser, so zerfliesst es nach längerer Zeit. Verdünnt man die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung, so gesteht sie zu einer hellblauen Gallerte, welche sich mit der Zeit in ein feines Pulver verwandelt. Dasselbe stellt ein basisches Kupferacetat vor, da die überstehende, noch stark blau gefärbte Lösung freies Ammoniak enthält. In ganz ähnlicher Weise zersetzt sich Kupferacetatammoniak an feuchter Luft und zwar das wasserhaltige Präparat auch schon, bevor es sein Wasser verloren hat. Die Krystalle zerfallen dabei in ein hellblaues Pulver unter langsamer Abgabe von Ammoniak; ist nach mehreren Wochen schliesslich Gewichtsconstanz eingetreten, so finden sich in dem alsdann verbliebenen Rückstande nur noch kleine Mengen von Ammoniak vor.

Rascher als über Wasser zerfliesst Kupferacetatammoniak, wenn es über wässrige Ammoniakflüssigkeit unter eine Glocke gestellt wird; aus der so entstehenden sehr concentrirten Lösung scheidet sich, wie oben schon erwähnt, beim Eindampfen die wasserfreie, 2 Moleküle Ammoniak enthaltende Verbindung aus. Auch wenn eine Lösung derselben in überschüssigem wässerigen oder alkoholischen Ammoniak in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkali eingedunstet wird, erhält man stets nur die Ausgangssubstanz zurück. Dass jedoch das Kupferacetat sich auch mit mehr Ammoniak, als in den vorbeschriebenen Verbindungen enthalten ist, zu vereinigen vermag, zeigt folgender Versuch:

Leitet man trockenes Ammoniakgas über getrocknetes [1]) Kupferacetat, so wird jenes unter starker Wärmeentwicklung absorbirt. Dabei neigte aber das Kupferacetat dazu, zusammenzubacken, sodass leicht ein Theil desselben der Einwirkung des Ammoniaks entzogen wird. Ein besseres Resultat wurde erhalten, als die Verbindung $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $2NH_3$ mit getrocknetem Ammoniak behandelt wurde. Auch hier gab sich eine freilich geringe Wärmeentwicklung zu erkennen, und die Substanz färbte sich rein blau, während die Gewichtszunahme anfangs schnell, später immer langsamer erfolgte; als nach mehreren Stunden das Gewicht der Substanz constant blieb, hatte dieselbe um 12.80 pCt. zugenommen, während einem Hinzutritt von 1 bezw. 2 Molekülen Ammoniak eine Gewichtsvermehrung um 7.9 bezw. 15.8 pCt. entsprechen würde. Es scheint also eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$Cu(C_2H_3O_2)_2, 4NH_3$$

wohl existenzfähig zu sein, unter den gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ist dieselbe aber auch in einer Ammoniakatmosphäre bereits stark dissociirt. An der Luft ist sie ganz unbeständig: leitet man über die durch Absorption von Ammoniak erhaltene blaue Verbindung mehrere Stunden lang trockene Luft, so verliert sie, während sie sich violett färbt, alles aufgenommene Ammoniak, welches in vorgelegter Normalsäure aufgefangen und zur Controlle bestimmt wurde; die Gewichtsabnahme betrug 0.1048 g, die Menge des in der Vorlage absorbirten Ammoniaks 0.1037 g. Die vom Kupferacetatammoniak noch aufgenommene Ammoniakmenge genügt nicht, die Zersetzung der Substanz durch Wasser zu verhindern; auch Alkohol zerlegt letztere, indem sie sich beim Uebergiessen mit diesem Lösungsmittel violett färbt, und Ammoniak in den Alkohol übergeht.

[1]) In der Literatur findet man fast allgemein, dass Kupferacetat sein Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei 100° verliere und dabei weiss werde. Diese Angabe, welche ich auf ihren Ursprung nicht zurückzuverfolgen vermochte, erwies sich auf Grund meiner Beobachtungen als ungenau. Krystallisirtes Kupferacetat, welches 31.65 pCt. Kupfer enthielt — die Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2$, H_2O verlangt 31.75 pCt Kupfer — änderte in vacuo über Schwefelsäure sein Gewicht nicht, wie solches auch schon vor geraumer Zeit von Roux angegeben wurde (Ann. d. Chem. 60, 316.) Bei 100° hingegen verliert es langsam, rascher bei 105° vollständig sein Krystallwasser; zu einer völligen Gewichtsconstanz gelangt man jedoch auch bei 100° nicht, da allmählich eine weitere, tiefer greifende Zersetzung stattfindet. Die Angabe von Roux, dass Kupferacetat erst bei 140° entwässert werden kann, findet dadurch also keine Bestätigung. Beim Trocknen färbt sich das Salz auch nicht weiss, sondern bleibt grün. Der Einwand, es könne in dem grünen Körper schon ein Zersetzungsprodukt vorliegen, fand dadurch seine Widerlegung, dass derselbe den berechneten Gehalt an Essigsäure aufwies.

Ein Kupferacetatammoniak, welches weniger Ammoniak enthält, als der Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $2NH_3$ entspricht, konnte nicht erhalten werden. Beim Erhitzen auf 100° giebt die genannte Verbindung langsam und stetig ihr Ammoniak bis auf sehr kleine Mengen ab, ohne dass, etwa nach Entweichen von 1 Molekül Ammoniak, eine Unterbrechung der Stetigkeit stattfindet.

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchungen richtete ich auch mein Augenmerk auf die Darstellung eines dem Kaliumkupferacetat $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $4KC_2H_3O_2$, $12H_2O$ [1]) etwa entsprechenden Ammoniumdoppelsalzes. Ein solches existirt allerdings, wie daraus hervorgeht, dass Kupferacetat in einer concentrirten Lösung von Ammoniumacetat erheblich leichter löslich ist, als in reinem Wasser. Der Isolirung des Salzes stellen sich jedoch Schwierigkeiten entgegen, insofern dasselbe nur in stark überschüssiger concentrirter Ammoniumacetatlösung beständig ist und wegen seiner grossen Löslichkeit von gleichzeitig mitauskrystallisirendem essigsaurem Ammonium nicht getrennt werden konnte. Das Salz besitzt eine blaue Farbe; um es neben Ammoniumacetat krystallisirt zu erhalten, muss man die Lösung beim Eindampfen stark essigsauer halten; unterlässt man dies, so krystallisirt wasserfreies Kupferacetatammoniak in reichlicher Menge und im Zustande grosser Reinheit aus; das so erhaltene Präparat enthielt 29.47 pCt Kupfer, während die Rechnung 29.50 pCt. Kupfer verlangt. Die Verbindung entsteht, indem das in der Lösung befindliche Kupferacetat das beim Eindampfen aus dem Ammoniumacetat sich abscheidende Ammoniak bindet, während Essigsäure entweicht.

II. Kupferacetatpyridin.

Eine wässrige oder alkoholische Lösung von Kupferacetat färbt sich auf Zusatz von Pyridin rein blau; dampft man sie ein, so scheiden sich smaragdgrüne, glänzende, sechsseitige Tafeln und kurze Prismen ab, welche die Zusammensetzung

$$Cu(C_2H_3O_2)_2, C_5H_5N$$

besitzen. Die Analyse ergab nämlich:

	Berechnet				Gefunden
Cu	24.30	24.35	24.30	— pCt.	24.40 pCt.
C_5H_5N	—	—	—	30.13 »	30.31 »

Die verschiedenen analysirten Präparate wurden aus alkoholischer oder wässriger Lösung erhalten, und zwar aus letzterer sowohl durch Eindampfen auf dem Wasserbade als auch bei gewöhnlicher Temperatur. Die Pyridinbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass das Pyridin durch Destillation mit Natronlauge aus der Verbindung

[1]) Rammelsberg, Jahresber. d. Chem. 1855, 503.

abgeschieden und das Destillat unter Anwendung von Congopapier als Indicator mit Normalschwefelsäure titrirt wurde[1]).

Die Verbindung behält beim Liegen an der Luft oder in vacuo über Schwefelsäure ihr Gewicht unverändert bei; bei 100° erleidet sie eine geringe Zersetzung. In heissem Wasser ist der Körper unzersetzt löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren; nur bei längerem Kochen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines feinen hellfarbigen Pulvers, und es entweicht Pyridin. Auch aus Alkohol lässt sich der Körper umkrystallisiren, doch entstehen beim Erwärmen desselben mit dem Lösungsmittel stets nicht unerhebliche Mengen amorpher, bräunlich gefärbter Zersetzungsproducte.

In der Erwartung, eine dem Kupferacetatammoniak in seiner Zusammensetzung entsprechende Pyridinverbindung darstellen zu können, verrührte ich, ähnlich wie es von Seubert und Rauter[2]) für die Darstellung von Kupferoxalatpyridin angewandt wurde, fein gepulvertes Kupferacetat mit überschüssigem Pyridin. Es entstand ein blaues Salz, welches rasch zwischen Fliesspapier getrocknet wurde. Der Kupfergehalt der so gewonnenen Substanz betrug 12.55 pCt.; dies zeigt, dass die blaue Verbindung nach der Formel

$$Cu(C_2H_3O_2)_2, 4\,C_5H_5N$$

zusammengesetzt ist, welche 12.73 pCt. Kupfer verlangte. In Wasser löst sich der Körper leicht mit blauer Farbe auf; andere Lösungsmittel spalten alsbald Pyridin ab und führen wieder zu der grünen Verbindung zurück. Das Gleiche geschieht, wenn man die Verbindung an der Luft liegen lässt; es werden 3 Moleküle Pyridin abgegeben, was einen Gewichtsverlust von 47.6 pCt. bedeutet. In der That verlor eine Probe des Körpers an der Luft 47.9 pCt., ehe Gewichtsconstanz eintrat. Dabei erfolgt die Pyridinabgabe ganz regelmässig, so dass auf die Existenz einer Zwischenverbindung von der Zusammensetzung $Cu(C_2H_3O_2)_2, 2\,C_5H_5N$ nicht geschlossen werden kann.

Während in den ihrer Zahl nach freilich geringen Fällen, in denen bisher Pyridinverbindungen von Kupfersalzen dargestellt wurden, wie vom Sulfat, Dithionat[3]) und Oxalat[4]) die moleculare Menge des darin enthaltenen Pyridins derjenigen des Ammoniaks in den analogen Ammoniakverbindungen entsprach, ist also Aehnliches nur bei den unbeständigen Pyridin- und Ammoniakverbindungen des Kupferacetats vorhanden, welche $4\,NH_3$ bez. $4\,C_5H_5N$ enthalten, jedoch nicht mehr

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1889, amtliche Verordnungen und Erlasse, S. 37.
[2]) Diese Berichte XXV, 2825.
[3]) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. 33, 505.
[4]) Seubert und Rauter, a. a. O.

für die unter gewöhnlichen Verhältnissen allein beständigen Körper mit $2\,NH_3$ bez. mit $1\,C_5H_5N$. Ebenso wie die im Kupfersalz vorhandene Säure auf die mit demselben in Verbindung tretende Anzahl von Ammoniakmolekülen von bestimmendem Einflusse ist, so können auch, je nach der Natur der Basen, an ein und dasselbe Kupfersalz wechselnde Mengen verschiedener Basen herantreten. Schliesslich sei noch daran erinnert, dass ein Farbübergang, wie er oben für die beiden Pyridinverbindungen des Kupferacetats beschrieben ist, auch bei gewissen Ammoniakverbindungen des Kupfers schon beobachtet ist: so geht das grüne Salz Cu_2Cy_2, $CuCy_2$, $4\,NH_3$ durch überschüssiges Ammoniak in die blaue Verbindung Cu_2Cy_2, $CuCy_2$, $6\,NH_3$ über[1]).

Die beschriebenen Versuche wurden bei Gelegenheit einer an der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Untersuchung über gewisse schädliche Ausscheidungen angestellt, welche die vielfach zum Füllen von Thermometern angewandten blauen, alkoholischen Flüssigkeiten mit der Zeit öfters in den Instrumenten hervorrufen. Diese Lösungen erhalten ihre Farbe durch Kupferacetatammoniak; die Ausscheidungen bestehen aus basischen Kupferacetaten oder aus Kupferoxyd und werden durch das von den oft sehr schlechten Thermometergläsern abgegebene Alkali erzeugt. Auf welche Weise die Lösungen hergestellt werden müssen, damit die Entstehung der genannten Ausscheidungen vermieden wird, soll später an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Charlottenburg, den 20. November 1892.

Chemisches Laboratorium der physikalisch-technischen Reichsanstalt.

503. Robert Otto und Julius Tröger: Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittels des symmetrischen Dichloracetons.

[Aus dem Laboratorium für synthetische u. pharmaceutische Chemie der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. November: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das von dem Einen von uns in einer gemeinschaftlich mit W. Otto veröffentlichten Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone[2]) beschriebene Diphenylsulfonaceton, welches u. A. auf Grund seines

[1]) Michaelis, Anorg. Chemie III, 887.

[2]) Journal für praktische Chemie (N. F.) XXXVI, 403: i. A., diese Berichte XXI, Ref. 101.

Verhaltens gegen Kali, wodurch es sich in Phenylsulfonacetsäuresalz und Methylphenylsulfon zerlegen liess, als symmetrisches Diphenylsulfonsubstitut angesprochen wurde und später dieser Ansicht entsprechend aus dem symmetrischen Tetrachloraceton mittels sulfinsauren Alkalis gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix}CHCl_2\\CHCl_2\end{matrix}\!>\!CO + 2C_6H_5SO_2Na + 2H_2O = \begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}\!>\!CO + 2NaCl + 2HCl + O_2$$

erhalten werden konnte [1]), entsteht nun auch, wie erwartet werden durfte, unmittelbar aus dem symmetrischen Dichloraceton mittels benzolsulfinsauren Natriums:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\!>\!CO + 2C_6H_5SO_2Na = \begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}\!>\!CO + 2NaCl.$$

Eine Lösung des Dichloracetons (1 Mol.) [2]) in Benzol wurde mit auf das Feinste gepulvertem und entwässertem benzolsulfinsauren Natrium (etwas mehr als 2 Mol.) mehrere Tage am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Von der noch merklich nach unverändertem Dichloraceton riechenden Masse wurde dann das Benzol abdestillirt und hierauf der Destillationsrückstand mit Wasser vermischt. Das bräunliche, in Wasser unlösliche Product wurde in einem Gemenge von Aceton und Alkohol gelöst. Aus der Lösung fielen zunächst Krystalle aus, die den Schmelzpunkt (149—150° C.) und auch die sonstigen Eigenschaften des diphenylsulfonirten Dimethylacetons besassen.

Gefunden 53.7 pCt. Kohlenstoff und 4.1 pCt. Wasser.

Die Formel $\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}\!>\!CO$ verlangt 53.3 pCt. Kohlenstoff und 4.1 pCt. Wasserstoff.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung ergaben sich in heissem Alkohol leicht lösliche nadelförmige Krystalle, die Chlor (14 pCt.)

---

[1]) R. Otto: Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittels des symmetrischen Tetrachloracetons. Diese Berichte XXII, 1965. In dem ersten Satze dieser Abhandlung muss es heissen in Zeile 4 statt Dimethylaceton — Phenylsulfonaceton.

[2]) Die Verbindung wurde durch Oxydation von Dichlorhydrin mittels Chromsäure, genau nach der kürzlich von A. Erlenbach (Notiz über die Darstellung von symmetrischem Dichloraceton. Ann. d. Chem. CCLXIX, 46) gegebenen Vorschrift dargestellt. Aus 100 g des Dichlorhydrins, die allerdings nur zum grösseren Theile Oxydation erfuhren, wurden ungefähr 16 g der reinen Verbindung erhalten.

enthielten und als aus dem intermediär sich nach der Gleichung: $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}>CO + C_6H_5SO_2Na = \begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2Cl\end{matrix}>CO + NaCl$ bildenden Chlorsubstitute des Phenylsulfonacetons bestehend angesehen werden dürfen, welches 15.2 pCt. Chlor enthält. Der etwa um ein Procent zu geringe Chlorgehalt des Productes wird sich durch eine Beimengung von Diphenylsulfonaceton erklären lassen.

In wässriger Kalilauge löste sich diese Verbindung leicht auf; beim Erwärmen schied sich aus der Lösung bald ein öliges Product ab, welches aus Methylphenylsulfon (Schmelzpunkt 88—89°) bestand. Da das Monophenylsulfonaceton durch Kalilauge in Methylphenylsulfon und Kaliumacetat zerlegt wird (a. a. O.), so darf man wohl annehmen, dass dessen Chlorsubstitut, welches hier vorlag, in analoger Weise, gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2Cl\end{matrix}>CO + KaOH = CH_3SO_2C_6H_5 + CH_2Cl\,.\,COOKa,$$

in jenes Sulfon und zunächst Chloressigsäuresalz zerlegt wurde.

Der Versuch, die Ueberführung des Dichloracetons in das Diphenylsulfonsubstitut durch sulfinsaures Natrium in siedendem Alkohol zu bewirken, zeigte, dass dabei das Dichloraceton gleichzeitig durch den Alkohol unter Bildung von Salzsäure angegriffen wird, so dass Sulfinsäure in Freiheit tritt und dunkle, schwer zu reinigende Producte sich ergeben.

Endlich lässt sich das symmetrische Diphenylsulfonaceton auch durch Oxydation aus dem symmetrischen Dithiophenylaceton darstellen, welches seinerseits leicht durch Einwirkung von Thiophenolnatrium (2 Mol.) auf symmetrisches Dichloraceton (1 Mol.) in alkoholischer Lösung entsteht. Aus der alkoholischen Lösung, nach dem Verjagen eines angemessenen Theils des Weingeistes durch Erwärmen mittels Wasser abgeschieden, bildete die Thioverbindung: $CH_2SC_6H_5$. CO . $CH_2SC_6H_5$ ein gelblich gefärbtes, unangenehm dem Thiophenol ähnlich riechendes, ziemlich dickflüssiges Oel, welches sich in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und Benzol, nicht aber in Wasser löste, mit den Dämpfen siedenden Wassers sich nun schwer verflüchtigen liess und beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure diese intensiv grünblau färbte.

Durch Oxydation der in etwas Benzol aufgenommenen Verbindung mit einer 3 procentigen Lösung von Kaliumpermanganat unter jeweiligem Zusatz von kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure resultirte, nach Wegnahme des Manganhyperoxydhydrats mittels schwefliger Säure eine Flüssigkeit, die eine reichliche Menge eines unlöslichen Oeles (Ö) aufwies. Dieses wurde in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung schied bei einigem Stehen kleine Mengen kleiner,

harter, farbloser Krystalle ab, die gesammelt und aus einer siedenden Mischung aus Alkohol und Essigäther umkrystallisirt, den Schmelzpunkt (149—150°) und auch die sonstigen Eigenschaften des gesuchten Diphenylsulfonacetons zeigten. Das in Aether gelöst Bleibende des Oeles (Ö) bestand entweder aus unverändert gebliebenem Dithiophenylaceton [1]) oder einem Gemenge von diesem und der intermediären Verbindung: $CH_2SO_2C_6H_5 . CO . CH_2SC_6H_5$.

In der von dem Oele (Ö) abgegangenen wässrigen Lösung war eine reichliche Menge von Benzolsulfonsäure enthalten. Nach Neutralisation der sauren Lösung mit Kaliumcarbonat etc. blieb beim Eindunsten ein Rückstand, dem siedender absoluter Alkohol das Kaliumsalz jener Säure entzog. Dieses krystallisirte aus dem Lösungsmittel in den bekannten, stark glänzenden Blättern, die mit Phosphorchlorid öliges Benzolsulfonchlorid gaben, das sich durch Behandeln mit wässrigem Ammoniak leicht in bei 149° schmelzendes Benzolsulfonamid überführen liess.

Die geringe Menge des bei dem Versuche erhaltenen Diphenylsulfonacetons findet ihre Erklärung in der Annahme, dass der weitaus grösseste Theil dieser Verbindung durch das Oxydan sofort weiter zu Sulfonsäure etc. verwandelt wird, welche, wie erwähnt wurde, unter den Reactionsproducten sich in grosser Menge antreffen liess.

504. Robert Otto und Julius Tröger: Beitrag zur Frage nach der Constitution der Glyoxylsäure.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einem Aufsatze, betitelt: Zur Frage nach der Constitution der Glyoxylsäure[2]), hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Beckurts vor längerer Zeit die Gründe beleuchtet, die für die Auffassung der Säure als Dioxyessigsäure, $CH(OH)_2 . COOH$, sprechen, wie auch diejenigen, welche sie als einfachste Aldehydsäure, als Formylcarbonsäure, $COH . COOH$, erscheinen lassen.

In dem Umstande, dass das wasserfreie dichloressigsaure Silber sich beim Erhitzen unter Ausschluss von Wasser in Chlorsilber und

[1]) Es wirkte auf Kaliumpermanganat noch kräftig reducirend ein.

[2]) Diese Berichte XIV, 1616.

ein gemischtes Anhydrid der Dichloressigsäure und Glyoxylsäure zerlegen liess[1]), gemäss der Gleichung:

$$2CHCl_2 . COOAg = 2AgCl + CHCl_2 . CO . CO . CHO$$

O

wurde ein schwerwiegendes Argument für die Berechtigung der Auffassung der Säure auch als Aldehydsäure erblickt, wie ferner daraus, dass Dichloressigsäurechlorid und Kaliumglyoxylat sich unter geeigneten Bedingungen zu Chlorkalium und Dichloressigsäure umsetzten, gemäss der Gleichung:

$$CHCl_2 . COCl + (COH . COOKa + H_2O) = KaCl + COH . COOH + CHCl_2 . COOH,$$

keineswegs aber zu Glyoxylsäuredichloressigsäureanhydrid, ein Beweis für die Ansicht entnommen wurde, dass das streitige (?) Wassermolekül des Glyoxylsäuresalzes nicht eigentlich zu demselben, entsprechend der Formel $CH(OH)_2 . COOKa$ gehören, sondern in dem Salze nur als Krystallwasser functioniren könne.

Im weiteren Verfolge der Frage und nachdem E. Baumann[2]) nachgewiesen hat, dass Aldehyde durch Mercaptane unter geeigneten Bedingungen in Mercaptale übergeführt werden, ihren Carbonylsauerstoff gemäss der Gleichung:

$$R . COH + 2RSH = R . CH(SR)_2 + H_2O,$$

gegen eine äquivalente Menge von SR austauschen, schien es uns nun angezeigt, auch das Verhalten der Glyoxylsäure gegen Mercaptane experimentell festzustellen. Wenn nämlich die Glyoxylsäure sich gegen diese Verbindungen ähnlich den Aldehyden verhielt, z. B. durch Thiophenol leicht nach Gleichung:

$$HO_2C . CHO + 2C_6H_5 . SH = H_2O + HO_2C . CH(SC_6H_5)_2$$

in ein Mercaptal, die Dithiophenylessigsäure, übergeführt werden konnte, so durfte darin ein weiterer Beweis für die Ansicht erblickt werden, dass die Glyoxylsäure unter Umständen Formylcarbonsäure und nicht etwa Dioxyessigsäure darstellt.

In einem grossen Ueberschuss von Thiophenol, in welches wir einen ruhigen Strom von Salzsäuregas eintreten liessen, wurden nach und nach etwa 10 g glyoxylsaures Kalium[3]) eingetragen. Unter spon-

[1]) R. Otto und H. Beckurts: Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ beim Erhitzen für sich und mit Wasser. Diese Berichte XIV, 576.

[2]) Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit Mercaptanen. Diese Berichte XVIII, 883.

[3]) Das Salz wurde aus dichloressigsaurem Silber nach der Vorschrift dargestellt, die von R. Otto und H. Beckurts in der oben erwähnten Abhandlung gegeben worden ist.

tauer Erwärmung nahm die anfangs sich ergebende dickflüssige Masse eine dünnere Consistenz an. Als bei weiterem Einleiten des Gases keine Erwärmung mehr stattfand, wurde die Operation unterbrochen, das Product mit Wasser verdünnt und bis zur Entfernung des unverändert gebliebenen Thiophenols der Destillation unterworfen. Was mit den Wasserdämpfen nicht überging, erstarrte in der Kälte zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde zur Beseitigung von Phenyldisulfid [1]) und kleiner Reste von Mercaptan in einer Lösung von Natriumcarbonat aufgenommen. Durch Uebersättigen dieser mit Salzsäure fiel ein weisser krystallinischer Körper aus, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 104—106° schmolz und die Zusammensetzung des gesuchten Condensationsproductes, der Dithiophenylessigsäure, zeigte, wie die nachstehenden analytischen Daten darthun.

Gefunden: 23.5 pCt. Schwefel, 60.8 pCt. Kohlenstoff und 5.1 pCt. Wasserstoff.

Die Formel verlangt 60.9 pCt. Kohlenstoff, 4.4 pCt. Wasserstoff und 23.2 pCt. Schwefel.

Hinsichtlich der krystallographischen Eigenschaften der Dithiophenylessigsäure hat mir Hr. Prof. J. Kloos auf Grund eigener Untersuchung Nachstehendes gütigst mitgetheilt.

»Die angeblich aus Alkohol erhaltenen Krystalle liegen in säulenförmigen, meistens zerbrochenen, häufig unregelmässig aggregirten Individuen vor. Sie zeigen eine schwach gelbliche Färbung und einen lebhaften Glasglanz. Die kleinen Prismen haben einen spitzrhombischen Querschnitt, indem die Flächen einmal einen sehr stumpfen, das andere Mal einen entsprechend spitzen Winkel mit einander einschliessen. Die besser erhaltenen Säulchen sind von schrägen Endflächen begrenzt, deren Winkel zu einer Säulenkante unter dem Mikroskope zu etwa 80° gemessen wurde. Im Polarisationsapparate wurde auf den Säulenflächen wiederholt eine Auslöschungsschiefe von 15° bis 15° 30′ gemessen. Das Austreten einer optischen Axe konnte nicht beobachtet werden. Demnach sind die Krystalle wahrscheinlich monosymmetrisch, möglicherweise aber auch asymmetrisch.«

Die Säure ist reichlich löslich in Alkohol wie auch in Aether, unlöslich in Wasser. Für sich erhitzt, schmilzt sie bei 104—106°, verflüssigt sich aber schon in siedendem Wasser und ertheilt diesem eine schwach saure Reaction. Lösungen von kohlensauren wie auch von ätzenden Alkalien lösen sie erst beim Erwärmen auf; aus der Lösung werden die entstandenen Alkalisalze ähnlich den entsprechenden Salzen der Fettsäuren durch reichlichen Zusatz von Kalilauge oder Natronlauge

[1]) Auf dem Wege der Oxydation aus dem Mercaptan in einer geringen Menge entstanden.

wieder ausgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Säure in der Kälte rosaroth, beim Erwärmen unter partieller Lösung der Thioverbindung tief berlinerblau.

Die Bildung der Dithiophenylessigsäure aus Glyoxylsäure scheint sich ganz glatt zu vollziehen. Nebenproducte, namentlich auch Oxalsäure, waren nicht nachweisbar.

Verhalten der Dithiophenylessigsäure bei der Oxydation.

Einige Gramm der Verbindung wurden unter Zusatz von etwas Benzol und jeweiligem Zufügen einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure so lange mit 3procentiger Lösung von Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis die Flüssigkeit dauernd röthlich erschien. Nach Beseitigung des überschüssigen Oxydans durch Alkohol wurde das ungelöste Manganhyperoxydhydrat in einem Filter gesammelt[1]) und mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die so erhaltene Flüssigkeit schied beim Verdunsten kleine glänzende Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 120—121° schmolzen und aus Diphenylsulfonmethan bestanden, welches gemäss der Gleichung:

$$CH(SC_6H_5)_2 . COOH + O_4 = CO_2 + CH_2(SO_2C_6H_5),$$

also unter Abspaltung von Kohlendioxyd, aus der Dithiophenylessigsäure sich gebildet hatte. Diese Säure verhielt sich demnach gegen das Agens ähnlich dem Producte aus Glyoxal und Aethylmercaptan: $\begin{matrix}CHO\\CH(SC_2H_5)_2\end{matrix}$, welches durch Kaliumpermanganat, wie die Versuche von Stuffer dargethan haben[2]), in Diäthylsulfonmethan: $CH_3(SO_2C_2H_5)_2$ verwandelt wird, oder analog der Dithiophenylpropionsäure, die nach R. Escales und E. Baumann[3]) bei der Oxydation gemäss der Gleichung:

$$CH_3 . C(SC_6H_5)_2 . COOH + O_4 = CH_3 . (SO_2C_6H_5)_2 + CO_2,$$

unter Kohlensäureabspaltung Aethylidendiphenylsulfon liefert.

Der Schmelzpunkt des Diphenylsulfonmethans wird von E. Fromm zu 118—119° angegeben, also etwas niedriger als wir ihn für die gleiche aus Dithiophenylacetsäure dargestellte Verbindung fanden. Den gleichen höheren Schmelzpunkt besass auch ein Präparat, welches durch Oxydation aus dem Methylendithiophenyläther:

[1]) In der von dem Hyperoxyd abgehenden wässrigen Flüssigkeit war Benzolsulfonsäure nur in verschwindend kleiner Menge nachzuweisen.

[2]) Vergl. deren Abhandlung: Ueber einige Disulfone; diese Berichte XIX, 2814.

[3]) Ueber Disulfone und Trisulfone; Ann. d. Chem. CCLIII, 135; i. A., diese Berichte XXII, R. 678.

$CH_2(SC_6H_5)_2$ — dem Producte der Einwirkung von Methylenchlorid und Natriumphenylmercaptid auf einander — von uns dargestellt war[1]).

Im Anschluss an den Versuch der Condensation der Glyoxylsäure mit Thiophenol haben wir die Verbindung auch mit Aethylmercaptan zu condensiren versucht, indem wir etwas glyoxylsaures Kalium mit salzsäurehaltigem Weingeist übergossen und mit dem Mercaptan bei Zimmerwärme einige Tage in einem geschlossenen Gefässe stehen liessen.

Wasser fällte hierauf ein gelbliches Oel, das beim Stehen an der Luft leicht sein beigemengtes Mercaptan verlor, dann immer noch schwach nach Mercaptan roch und unzweifelhaft als die der Dithiophenylessigsäure entsprechende Aethylverbindung angesehen werden konnte, die hier also schon bei gewöhnlicher Temperatur sich aus Glyoxylsäure gebildet hatte.

Die beregten Versuche liefern neues Material für die Annahme, dass unter Umständen die Glyoxylsäure sich wie eine Aldehydsäure verhält.

505. O. Michel und E. Grandmougin: Zur Kenntniss der Acetylverbindungen des 2, 1-Amidonaphtols[2]).

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

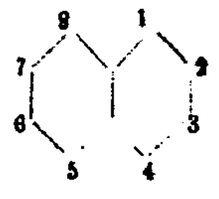
(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer vorläufigen Mittheilung[3]) über diesen Gegenstand hatten wir ein eingehenderes Studium der Acetylproducte des 2, 1-Amidonaphtols in Aussicht gestellt. Ueber die erhaltenen Resultate möchten wir in Kürze Folgendes mittheilen:

---

[1]) Der Thioäther, $CH_2(SC_6H_5)_2$, wird von E. Fromm (a. a. O.) als ein Oel beschrieben; wir erhielten ihn in Gestalt kleiner, bei 40° schmelzender Nadeln. Wir wollen hier noch erwähnen, dass E. Fromm als Schmelzpunkt für das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylsulfonmethan bei Gegenwart von Kali entstehende Dimethyldiphenylsulfonmethan 182° angiebt. Wir fanden den Schmelzpunkt für die auf gleiche Weise dargestellte Verbindung bei 187—188°, also wiederum etwas höher als Fromm.

[2]) Es wird die folgende Bezeichnung gebraucht:



[3]) Diese Berichte XXV, 983.

Es war uns damals entgangen, dass schon R. Meldola und G. T. Morgan[1]) durch Einwirkung von Eisessig, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf salzsaures 2, 1-Amidonaphtol die Diacetverbindung:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NHC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{matrix}$$

rhombische, bei 206° schmelzende Prismen als einziges Product der Reaction erhalten hatten.

In derselben Arbeit[2]) findet sich die Angabe, dass 2, 1-Amidonaphtol durch salpetrige Säure in 2, 1-Nitrosonaphtol (*a*-nitroso-*β*-naphtol) übergeführt wird. Dies veranlasste uns, unsere Versuche zu wiederholen, denn nach unseren Erfahrungen[3]) entsteht hierbei *β*-Naphtochinon. Wir fanden aber genau dasselbe Resultat wie früher, es entstand ausschliesslich *β*-Naphtochinon und kein Nitroso-*β*-naphtol.

Gearbeitet wurde wie folgt: 2 g salzsaures Amidonaphtol wurden in 80—100 ccm Wasser gelöst, 3 ccm concentrirte Salzsäure zugegeben und nach Eiskühlung 10 ccm einer doppeltnormalen Nitritlösung zufliessen gelassen, sofort entsteht eine gelbe Fällung und es entwickeln sich salpetrige Dämpfe. Der Niederschlag zeigt sämmtliche Reactionen des *β*-Naphtochinons, nicht aber des Nitroso-*β*-naphtols.

Es dürfte daher interessant sein, wenn Meldola und Morgan Näheres über ihre Arbeitsweise mittheilen wollten, wodurch sich wohl erkennen lassen würde, worauf der Unterschied in den Resultaten zurückzuführen ist.

Acetylirt man das salzsaure Amidonaphtol, wie früher angegeben[3]), durch halbstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so ist das erhaltene, sehr gut krystallisirende Product ein schwer zu trennendes Gemisch der Mono- und Diacetverbindung. Durch Behandeln mit verdünntem Alkali lässt sich die Monoacetverbindung in Lösung bringen, es findet aber gleichzeitig selbst beim Arbeiten in der Kälte Verseifung der Diacetverbindung statt.

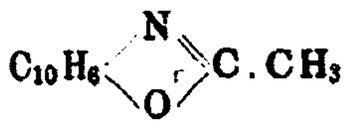
Durch Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die Monoacetverbindung in glänzenden Blättchen aus.

Vortheilhafter ist es, längere Zeit — 3½ Stunden — zu erhitzen. Das beim Eingiessen in Wasser ausfallende Product zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sofort den für die Diacetverbindung angegebenen Schmelzpunkt 206°.

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. LV, 121.
[2]) loc. cit. p. 120.
[3]) Diese Berichte XXV, 983.

Neben diesem entstehen noch die schon von Böttcher[1]) beschriebene Anhydroverbindung, das 1, 2-Aethenylamidonaphtol:



und die Monoacetverbindung:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NHCOCH_3\\OH\end{matrix}.$$

Um dieselben zu isoliren wurde wie folgt verfahren: Die alkoholischen Mutterlaugen der Diacetverbindung wurden eingedampft, es krystallisirte noch ein wenig derselben heraus, von der abfiltrirt wurde. Durch Zusatz von viel Wasser zur alkoholischen Mutterlauge scheidet sich ein hellbraunes Oel ab, das die Anhydroverbindung darstellt, wie aus seinen Reactionen hervorgeht.

Eine geringe Menge der Monoacetverbindung scheidet sich mit der Diacetverbindung beim Eingiessen in Wasser ab. Der grösste Theil bleibt aber gelöst. Ein Theil wurde der Lösung, nachdem dieselbe schwach ammoniakalisch gemacht worden war, mittels Aether entzogen und durch Verdunsten desselben gewonnen. Die ammoniakalischen Mutterlaugen liefern ebenfalls bei starkem Eindampfen noch von demselben Product.

Unter den verschiedensten Acetylirungsbedingungen bilden sich nur diese 3 Producte; das Acetylderivat:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2 & 1\\OCOCH_3 & 2\end{matrix}$$

konnte nicht erhalten werden, in Uebereinstimmung mit den Versuchen Böttcher's[1]), welcher zeigte, dass sich dasselbe unter intermediärer Bildung der Ethenylverbindung in:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NHCOCH_3 & 1\\OH & 2\end{matrix}$$

umlagert.

Nun wurde darnach getrachtet, Bedingungen zu finden, unter denen vorwiegend das eine oder das andere der erwähnten Acetylderivate entstände.

Die Diacetverbindung ist nach der eben angegebenen Methode[2]) durch Acetyliren von salzsaurem Amidonaphtol mittels Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder mit Essigsäureanhydrid allein erhältlich.

[1]) Diese Berichte XVI, 1938.

[2]) Siehe auch: Meldola und Morgan, Journ. of Chem. Soc. LV, 119.

Wird nämlich 1 Theil salzsaures Amidonaphtol mit ca. 2 Theilen Essigsäureanhydrid bis zur eingetretenen Lösung erwärmt (ca. 2 Minuten), so bildet sich ausschliesslich die Diacetverbindung.

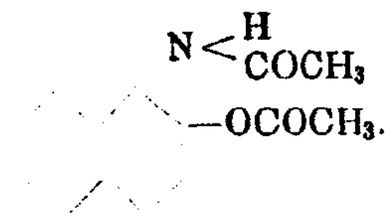
Bei längerem Erhitzen bildet sich, wahrscheinlich in Folge der verseifenden Wirkung der in der Flüssigkeit enthaltenen Salzsäure, das Monacetylderivat — bei andauerndem Erhitzen ($3^1/_2$ bis 4 Std.) durch weitere Einwirkung die Anhydroverbindung. Diese letztere entsteht in grösserer Menge neben etwas Monacetylderivat, wenn man das Gemisch $1^1/_2$ Stunden auf 130 — 140° im zugeschmolzenen Rohre erwärmt. Trennung wie unten angegeben.

Eisessig allein reagirt nicht auf salzsaures Amidonaphtol. Einwirkung findet aber bei Zugabe von entwässertem Natriumacetat statt und zwar entstehen dann die Monacet- und die Anhydroverbindung.

Handelt es sich speciell um die Anhydroverbindung, so erhitzt man gleiche Theile salzsaures Amidonaphtol und entwässertes Natriumacetat mit 3 — 4 Theilen Eisessig 4 — 5 Stunden lang. Die Trennung der beiden gebildeten Producte ist leicht, da die Anhydroverbindung beim Krystallisiren der durch Wasserzusatz abgeschiedenen Mischung in den alkoholischen Mutterlaugen zurückbleibt und durch Concentration und Wasserzusatz abgeschieden werden kann.

Wird weniger als die genannte Zeit erhitzt, so bildet sich vorwiegend die Monacetverbindung, fast ausschliesslich entsteht dieselbe bei halbstündigem Erhitzen, nur bleibt dann ziemlich viel salzsaures Amidonaphtol unangegriffen.

Auch Acetylchlorid (4 Th.) wirkt auf entwässertes salzsaures Amidonaphtol (1 Th.) ein. Bei 10stündigem Erhitzen entsteht in vorwiegender Menge die Diacetverbindung, wenig Mono- und wenig Anhydroverbindung.

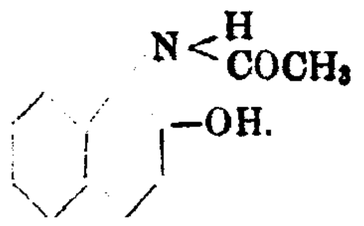


Diacetyl-2-1-amidonaphtol, —OCOCH$_3$.

In Bezug auf dasselbe können wir die Angaben von Meldola und Morgan [1]) bestätigen.

Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 206°. In kochendem Wasser ist es etwas löslich und kommt beim Abkühlen in feinen Blättchen heraus. Ist unzersetzt sublimirbar. Wird schon von kalter verdünnter Natronlauge verseift und in die Monacetverbindung übergeführt; kochende Salzsäure hat dieselbe Wirkung.

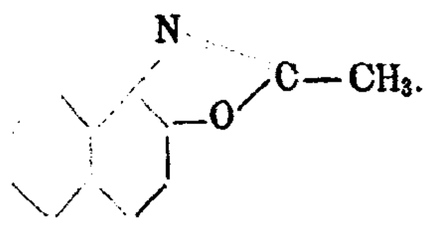
[1]) loc. cit.

Monacetyl-2-1-amidonaphtol, 

Bildet aus Alkohol krystallisirt glänzende weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 235°[1]). Löst sich nicht sehr leicht in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Aceton, leichter in siedendem Eisessig, kaum in kochendem Wasser, beim Erkalten scheidet es sich in glänzenden Blättchen ab.

Sehr leicht unzersetzt löslich in kalter verdünnter Natronlauge. Beim langsamen Erhitzen sublimirt ein geringer Theil unzersetzt, nach eingetretenem Schmelzen destillirt dann die Anhydroverbindung als dickes gelbliches Oel von charakteristischem Geruch, wie schon Böttcher[2]) beobachtet.

Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$	Gefunden
N 6.76	7.22 pCt.

2-1-Aethenylamidonaphtol[3]), 

Dasselbe bildet ein dickes farbloses Oel, das bei —15° noch nicht erstarrt und unzersetzt bei 300° (uncorr.) destillirt. Specifisches Gewicht 1.1817 bei 17.5°. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Leicht löslich in den gewöhnlichen Solvienten.

Analyse:

Ber. für $C_{12}H_9NO$	Gefunden
C 78.69	78.53 pCt.
H 4.92	5.24 »

Das Product besitzt basische Eigenschaften und löst sich in verdünnten Säuren mit Leichtigkeit.

Das Chloroplatinat[4]) bildet hellgelbe feine Nadeln, die bei 110° getrocknet auf die Formel

$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}N\\O\end{matrix}C-CH_3HCl\right)_2 . PtCl_4$$

stimmende Zahlen gaben.

---

[1]) Das Product Berichte XXV, 984 war nicht ganz rein.
[2]) Diese Berichte XVI, 1938.
[3]) Böttcher, diese Berichte XVI, 1938.
[4]) Daselbst 1939.

Ber. für $(C_{12}H_9NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.03	25.19 pCt.

Das Chlorhydrat lässt sich darstellen, wenn man in die Lösung der Anhydroverbindung in verdünnter Salzsäure (1 : 1) kleine Eisstückchen wirft und an den Wänden des Gefässes mit einem Glasstab reibt, man erhält es so in weissen Nadeln. Dieses salzsaure Salz ist ziemlich zersetzlich, schon überschüssig zugesetztes Wasser bewirkt die Abscheidung der Anhydroverbindung.

Auch beim Trocknen scheint es Zersetzung zu erleiden.

---

506. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 17. November.)

VII. Theil: Allgemeine Besprechung der Resultate.

In der vorliegenden Mittheilung beabsichtige ich die in meinen früheren Abhandlungen im Einzelnen aufgeführten Resultate bezüglich des kryoskopischen Verhaltens schwacher Lösungen [1]) zusammenfassend zu behandeln.

Diese Resultate lassen sich in Kürze aufzählen wie folgt:

Nichtelektrolyte in einer Lösung von Wasser oder Benzol erniedrigen den Gefrierpunkt des Lösungsmittels in einem Grade, welcher im Allgemeinen mit wachsender Stärke der Lösung abnimmt, und welcher bei Anwendung von Benzol bei schwächeren Lösungen mit grösserer Schnelligkeit abnimmt als bei stärkeren Lösungen, indem die durch die Resultate gebildeten Curven in ihrem allgemeinen Aussehen eine grosse Aehnlichkeit mit denjenigen zeigen, welche bei schwachen wässrigen Lösungen von Elektrolyten erhalten werden. Diese Verminderung in der Schnelligkeit des Anwachsens der Depression ist jedoch keineswegs allgemein, denn in mehreren Fällen zeigte sich anfangs eine Zunahme und späterhin eine Abnahme, während beim Rohrzucker durchweg eine Zunahme beobachtet wurde. In einigen Fällen kann die Schnelligkeit der Depression innerhalb der Grenzen des Versuchsfehlers constant sein, doch findet das nur bei einigen wenigen weniger vollständig erforschten Beispielen statt, und sie bleibt bei diesen mit der einzigen Ausnahme des Phosphortrichlorids nur innerhalb einer begrenzten Strecke constant.

Die thatsächliche Grösse der Depression kann, obgleich sie annähernd constant ist und annähernd mit den nach der van't Hoff-

[1]) Diese Berichte XXV, 1099, 1314, 1589, 1854, 2012 und 2518.

schen Formel berechneten Werthen übereinstimmt, dennoch nicht als absolut constant oder als mit den wirklichen theoretischen Werthen übereinstimmend angesehen werden. Selbst wenn wir die exceptionellen Fälle fortlassen, finden wir Schwankungen von 10 oder 20 pCt. gleichmässig bei den schwächsten und bei den stärksten Lösungen (1.6 Moleküle auf 100 Moleküle des Lösungsmittels), und wenn wir das Mittel der Werthe von allen untersuchten Lösungen nehmen, so finden wir sowohl bei wässrigen als bei Benzollösungen, dass starke Lösungen einen zu geringen und schwache einen zu hohen Werth im Vergleich mit den theoretischen Werthen ergeben — ebenso wie bei Elektrolyten in wässriger Lösung — so dass nur bei Lösungen von einer gewissen Stärke die beobachteten und die theoretischen Werthe übereinstimmen.

Wie bekannt, verbessert bei den Elektrolyten eine Correction in den theoretischen Werthen, welche auf Grund der sogenannten Dissociation mittels der Werthe für die elektrolytische Leitfähigkeit ausgeführt wird, die Uebereinstimmung zwischen diesen theoretischen und den beobachteten Werthen, aber selbst bei den so corrigirten Werthen schwindet die Uebereinstimmung, sobald die Depression einigermaassen gross wird. Bei der Schwefelsäure und dem Chlornatrium erstreckt sich die Uebereinstimmung nur bis zu einer Depression von 0.4° und beim Kupfersulfat nur bis zu einer solchen von 0.06°, während selbst innerhalb dieser kurzen Strecken und selbst wenn man jedes Zugeständniss für das mögliche Vorhandensein constanter Fehler macht, die Differenzen dennoch weit grösser sind als der experimentelle Fehler und die Uebereinstimmung weit davon entfernt ist, eine so gute zu sein, um das Vorhandensein von Unregelmässigkeiten oder Krümmungswechseln in den beobachteten Resultaten zu widerlegen. Das Fehlen von Bestimmungen der Leitfähigkeit bei Lösungen von Calciumchlorid und Calciumnitrat gestattet keine genaue Vergleichung bei diesen Resultaten, doch können bei ersterer Substanz die beobachteten Werthe nicht mit den aus der Leitfähigkeit berechneten übereinstimmen, ausser wenn die Leitfähigkeit und folglich auch die sogenannte Dissociation bei zunehmender Verdünnung abnimmt statt zunimmt.

Von den Resultaten mit den elf Substanzen, welche eingehend untersucht wurden, konnte nur eine Reihe [1]) mit Hülfe eines biegsamen Drahtes als eine einzige Curve gezeichnet werden, ohne dass der scheinbare Fehler der Punkte weit grösser erschien als der bekannte experimentelle Fehler; in den andern zehn Fällen lassen sich

[1]) Dieses Verhältniss würde jedoch wahrscheinlich wesentlich verändert ausgefallen sein, wenn alle Nichtelektrolyte vollständig untersucht worden wären, da diejenigen, welche dieser Prüfung unterzogen wurden, nach vorläufigen Versuchen ausgewählt waren, welche das wahrscheinliche Vorhandensein von Krümmungswechseln anzeigten.

die Resultate nur in zwei oder mehr Abtheilungen zeichnen, welche das Vorhandensein von Krümmungswechseln oder Knicken anzeigen.

Ich kann nicht genug den Grundsatz betonen, dass der bekannte Werth des experimentellen Fehlers das Hauptkennzeichen der Annehmbarkeit oder Nichtannehmbarkeit einer Zeichnung bilden muss, welche experimentelle Resultate wiedergeben soll, und dass keine Zeichnung, welche einen viel grösseren oder viel kleineren Fehler aufweist als der Versuchsfehler, annehmbar ist. Doch ist es selbstverständlich nothwendig, dass dieser experimentelle Fehler mit Genauigkeit bekannt ist, und dies ist nur selten möglich, wenn derselbe auf Grund von Betrachtungen festgestellt werden muss, welche auf der Art und Weise basiren, in welcher die Versuche angestellt werden, oder auf Grund von Schätzungen der verschiedenen Fehlerquellen, welche in der Ausführung derselben liegen. Der Vortheil der hier angenommenen graphischen Methode ist der, dass der durch dieselbe gelieferte Werth unabhängig von jeder derartigen Betrachtung ist und sich allein auf die Reihe der thatsächlich erhaltenen endgültigen Resultate gründet. Es existirt hierbei, wie ich schon erwähnt habe, eine geringe Unsicherheit betreffs der so für den Fehler festgestellten Grösse, doch ist dieselbe zu gering, um irgend welche wesentliche Wirkung auf die allgemeinen Resultate auszuüben; es ist unwahrscheinlich, dass diese Unsicherheit 10 pCt. des Gesammtwerthes erreicht, während die Differenzen zwischen annehmbaren und nicht annehmbaren Zeichnungen nach Hunderten und Tausenden und nicht nach 10 Procenten gemessen werden.

Die scheinbaren Fehler von Zeichnungen, welche der Art ausgeführt wurden, dass sie an denjenigen Punkten, welche mir am wahrscheinlichsten schienen, Knicke aufwiesen, zeigen in allen Fällen eine sehr genaue Uebereinstimmung mit dem experimentellen Fehler, wie er durch die graphische Methode bestimmt wurde. Nur in zwei Fällen übersteigen die Differenzen 5 pCt., eine Grösse, welche im allgemeinen nur 0.00005° entspricht. Die Werthe sind die folgenden:

Substanz	Experimenteller Fehler	Fehler gemäss der Zeichnung	Verhältniss
Schwefelsäure	0.00078°	0.00081°	1 : 1.04
Kupfersulfat	0.00082°	0.00083°	1 : 1.01
Natriumchlorid	0.00071°	0.00075°	1 : 1.05
Calciumchlorid	0.00106°	0.00109°	1 : 1.03
Calciumnitrat	0.00063°	0.00055°	1 : 0.87
Alkohol in Wasser . . .	0.00072°	0.00068°	1 : 0.94
Zucker	0.00050°	0.00051°	1 : 1.02
Aether	0.00256°	0.00293°	1 : 1.14
Harnstoff	0.00209°	0.00205°	1 : 0.98
Naphtalin in Benzol . .	0.00087°	0.00088°	1 : 1.01
Alkohol in Benzol . . .	0.00210°	0.00200°	1 : 0.95
		Mittel	1 : 1.004

Nun wurden diese Resultate nicht dadurch erhalten, dass viele verschiedene Zeichnungen ausgeführt und diejenige derselben als annehmbar ausgewählt wurde, welche am besten mit dem experimentellen Fehler übereinstimmte. Die verschiedenen Versuchsreihen wurden alle vor einiger Zeit — in einzelnen Fällen vor zwei Jahren — ausgeführt, und zu gleicher Zeit wurden die Resultate untersucht und die wahrscheinliche Lage der Knicke notirt; in zwei Fällen sind die Resultate auch schon veröffentlicht worden. Zu jener Zeit wurde die Lage dieser Knicke lediglich durch Anschauung bestimmt und es wurde damals nicht die jetzt angenommene mehr zufriedenstellende Methode der Aufzeichnung angewandt, ja ich hatte zu jener Zeit die jetzige Methode der Schätzung der Fehler in der Zeichnung und der Versuchsfehler noch gar nicht erdacht, und erst in allerneuester Zeit, bei Prüfung der Zeichnungen mit den vollkommeren Methoden habe ich gefunden, dass dieselben fast absolut mit dem experimentellen Fehler übereinstimmen. Obgleich ich viel Vertrauen in die Ergebnisse einer Untersuchung einer Reihe von Resultaten mittels eines biegsamen Drahtes habe, so hat mich doch in der That nichts mehr überrascht als die Art und Weise, in welcher in jedem einzelnen Falle der Fehler meiner ursprünglichen und verhältnissmässig rohen Zeichnungen mit dem Versuchsfehler genau übereinstimmte.

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, dass die thatsächliche Grösse des Fehlers keinen Einfluss auf die erlangte Uebereinstimmung hat. In den oben angeführten Beispielen beträgt diese Grösse in einigen Fällen fünf mal so viel als in anderen.

Die vorliegenden Resultate liefern einige gute Beispiele, welche dazu benutzt werden können, den einigermaassen natürlichen Einwurf gegen das Vorhandensein von Knicken zu widerlegen, dass nämlich die experimentellen Resultate wahrscheinlich eine Figur bilden, welche sich nicht dazu eignet, mit Hülfe eines gebogenen Drahtes aufgezeichnet zu werden, und dass sie daher mittels eines solchen Instrumentes nur in mehreren Abtheilungen aufgezeichnet werden können. Wenn das richtig wäre, so müssten wir eine graduelle und einheitliche Abnahme des Fehlers der Zeichnung erhalten, je mehr wir die Länge der gewählten Abtheilungen verringern; das ist aber nicht der Fall. In zwei Fällen, beim Alkohol und beim Harnstoff, habe ich die Figur in mehr Abtheilungen zerlegt, als dieselbe meiner Meinung nach thatsächlich zusammensetzten, und das Ergebniss war eine so minimale Verringerung des Fehlers (ein und zwei Procent), dass man dieselbe als gänzlich unwesentlich bezeichnen kann, während andrerseits bei der Ausführung einer Zeichnung, welche einen wirklich vorhandenen Knick zu verwischen versucht, der Fehler um Hunderte und selbst um Tausende von Procenten vergrössert wird.

Ferner giebt in vielen Fällen die Curve des gebogenen Drahtes einen zu grossen Theil der ganzen Figur wieder, um die Möglichkeit zuzulassen, derselbe liefere eine thatsächlich nicht anwendbare Curve; so giebt derselbe bei den Resultaten des Alkohols $\frac{36}{37}$ der ganzen Figur mit vollkommener Genauigkeit wieder, der übrig bleibende Theil von $\frac{1}{37}$ lässt sich aber nicht mit der übrigen Strecke zusammen darstellen, ohne dass sich der mittlere Fehler der ganzen Zeichnung mehr als verdoppelt. In ähnlicher Weise stimmt bei den mit dem Natriumchlorid erhaltenen Resultaten die Curve des gebogenen Drahtes innerhalb $\frac{27}{28}$ der gesammten Figur und zeigt einen Fehler, welcher 1.17 mal so gross ist wie der experimentelle Fehler, während die Einschliessung des übrig bleibenden Theils von $\frac{1}{28}$ eine Vergrösserung des Fehlers der Zeichnung auf das 29fache des experimentellen Fehlers bewirkt.

Wenn man sich nach der Möglichkeit umschaut, diese Krümmungswechsel durch irgendwelche Fehler in den Versuchen zu erklären, so richtet sich die Aufmerksamkeit natürlich in erster Linie auf die Thermometer. Die grosse Zahl von experimentellen Punkten auf den meisten individuellen Curven, welche die Figuren zusammensetzen, schliesst den Gedanken gänzlich aus, dass die beobachteten Eigenthümlichkeiten eine Folge einer zufälligen Anordnung von Fehlern sein könnten, und ebenso scheint die Annahme ausgeschlossen zu sein, dieselben könnten von irgend einem unbekannten Fehler in den Instrumenten herrühren, durch welchen alle Werthe oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze entweder zu hoch oder zu niedrig erscheinen, denn wenn man die Temperaturen betrachtet, bei welchen die Krümmungswechsel vorkommen, so ist es ersichtlich, dass dieselben in den verschiedenen Fällen nicht die gleichen sind und dass ihre Lage sich über die ganze Strecke hin vertheilt, auf welche sich die Bestimmungen erstrecken. Die Lage der Krümmungswechsel und die bei den verschiedenen Reihen verwendeten Thermometer sind in der folgenden Liste aufgeführt.

Temperatur der Knicke	Angewandtes Thermometer	Temperatur der Knicke	Angewandtes Thermometer
0.038°	61 und 08	0.36°	61
0.04	08	0.40	08
0.046	08	0.41	08
0.064	08	0.475	61
0.11	61	0.65	61
0.122	61	0.72	08
0.124	08	0.82	08
0.157	61 und 08	0.94	61
0.178	08	1.02	08
0.331	61	1.07	08
		1.08	08

Eine Betrachtung der Natur der Figuren, welche von den verschiedenen Reihen von Resultaten gebildet werden, zeigt gleichfalls keinerlei charakteristische Merkmale von hinreichend allgemeiner Natur, um auf das Vorhandensein einer constanten Fehlerquelle in gewissen Gegenden oder auf eine allgemeine Eigenthümlichkeit hinzuweisen, welche durch den gebogenen Draht beständig falsch gedeutet worden sei.

Wenn, wie ich glaube, die Krümmungswechsel eine Folge sind von der Bildung von etwas, was den Verbindungen in Lösung ähnlich ist, so kann man naturgemäss erwarten, dass in den Fällen, wo dieselben complexer Natur sind, dieselbe Zahl von Wassermolekülen sich mit verschiedenen Substanzen verbunden vorfinden wird, da ja die Hydrate in der That aus Verbindungen der Substanz mit complexen Aggregaten von Wassermolekülen bestehen. Es muss jedoch daran erinnert werden, dass von den beobachteten Knicken viele sehr zweifelhaft sind und nur als möglich angesehen werden können, und dass selbst in denjenigen Fällen, wo das Vorhandensein eines Knickes mit ziemlicher Sicherheit festgestellt erscheint, die genaue Lage desselben einer beträchtlichen Unsicherheit unterliegt, so dass irgend welche Schlüsse betreffs dieser Verhältnisse nur mit dem äussersten Vorbehalt gezogen werden können.

Wenn man die diesen Knicken entsprechenden Molecularverhältnisse ausrechnet, so erhält man die folgenden Werthe:

Molecularzusammensetzung			Numerische Reihe
$Ca(NO_3)_2 + 9100\ H_2O$ $H_2SO_4 + 8000\ H_2O$	$8550\ H_2O$		8440
$NaCl + 3240\ H_2O$			3375
$C_2H_6O + 2500\ H_2O$			
$NaCl + 1620\ H_2O$			
$CaCl_2 + 1534\ H_2O$	$1551\ H_2O$		
$H_2SO_4 + 1500\ H_2O$		$1358\ H_2O$	1350
$CuSO_4 + 1100\ H_2O$	$1067\ H_2O$		
$C_{12}H_{22}O_{11} + 1034\ H_2O$			
$Ca(NO_3)_2 + 640\ H_2O$			
$H_2SO_4 + 605$ [1]) H_2O	$600\ H_2O$		540
$CaCl_2 + 560\ H_2O$			
$C_4H_{10}O + 270\ H_2O$			
$NaCl + 263\ H_2O$			
$Ca(NO_3)_2 + 230\ H_2O$	$246\ H_2O$		216
$CuSO_4 + 223\ H_2O$			
$C_{12}H_{22}O_{11} + 170\ H_2O$			
$CuSO_4 + 101\ H_2O$			

Hier scheint mit Sicherheit die Tendenz des Wiederkehrens derselben Werthe in verschiedenen Fällen vorzuliegen, und wenn wir das Mittel der etwas von einander abweichenden Zahlen von 1620 bis 1034 nehmen, so erhalten wir eine Gruppe von fünf Werthen, welche innerhalb des Versuchsfehlers mit der oben gegebenen Reihe übereinstimmen, in welcher jede Zahl $\frac{1}{2}$ mal so gross ist als die vorhergehende. Obgleich das Hydrat des Alkohols das einzige Hydrat von denjenigen mit mehr als 170 H_2O ist, welches nicht in diese Reihe fällt, so bin ich doch weit davon entfernt, einer solchen numerischen Beziehung viel Gewicht beizulegen, ja selbst die sichere Feststellung des Wiederkehrens ähnlicher Hydrate würde eine weit grössere Zahl von Beispielen erfordern als die, welche gegenwärtig zur Verfügung stehen. Es mag jedoch noch erwähnt werden, dass keine, selbst keine unbewusste Prädisposition zur Auffindung einer Gesetzmässigkeit mich in diesem Falle beeinflusst haben kann, da ich nur soeben in den wenigen Stunden, während ich diese Abhandlung schrieb, die durch die Knicke angezeigten Molecularzusammensetzungen ausgerechnet habe.

Die Knicke bei Benzollösungen entsprechen 1820 und 156 Molekülen C_6H_6 auf jedes Molekül Naphtalin und 64 C_6H_6 auf jedes Alkoholmolekül.

Wie man auch immer über den Werth der in den früheren Abhandlungen niedergelegten Resultate denken mag betreffs der Frage, ob dieselben einen positiven Beweis zu Gunsten der Annahme vom Vorhandensein von Hydraten in schwachen Lösungen liefern, so muss man, wie ich glaube, doch zu der Ansicht gelangen, dass dieselben endgültig zeigen, dass eine rein physikalische Theorie, welche eine verhältnissmässig so vollkommene Regelmässigkeit im Verhalten der Lösungen darstellt wie in dem, welches die Gase zeigen, kaum aufrecht erhalten werden kann.

[1]) Dies ist das Mittel von zwei Reihen, welche 540 bezw. 670 H_2O ergaben.

507. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyrazolon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das einfachste »Pyrazolderivat«, das »Pyrazol« selbst, ist durch die Arbeiten von Buchner[1]) und Balbiano[2]) bekannt geworden. Es lag nahe, Versuche anzustellen, um das jenem nahestehende »Pyrazolin« und »Pyrazolon« zu erhalten.

Der erstere Versuch ist hierselbst schon im Sommer gelungen[3]) und sind Untersuchungen über die Substanz, übrigens eine Flüssigkeit, im Gange. Es erschien eine interessante Untersuchung nun den dritten Ring frei darzustellen.

Diese Berichte XXV, 1040 hat v. Pechmann die Verschiedenheit zwischen dem sogen. Formylessigester und dem Acetessigester klargelegt und die Constitution des ersteren als »Oxyacrylsäureester« bewiesen. Es war möglich, dass derselbe mit Hydrazinhydrat das freie Pyrazolon oder wahrscheinlicher Isopyrazolon liefern würde. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es tritt Condensation zu Trimesinsäureester ein, dessen Trihydrazid entsteht. Grosse Blättchen aus absolutem Alkohol im Vacuum. Schmp. 100° unter Zersetzung:

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	42.9	42.7 pCt.
H_{12}	12	4.8	5.1 »
N_6	84	33.3	33.4 »
O_3	48	19.0	18.8 »
	252	100.0	100.0 »

Der durch Einwirkung von Natrium auf gleiche Moleküle Essigester und Oxalsäurediäthylester erhaltene Oxalessigester[4]) bildet mit Phenylhydrazin (1)Phenylpyrazolon(4)Carbonsäureester vom Schmelzpunkt 181°, indem vorher das Phenylhydrazon als Zwischenproduct entsteht.[5]) Durch Verseifen erhielten diese Forscher daraus (1)Phenylpyrazolon(3)Carbonsäure, die sich bei 245° zersetzt. Ob eine Abspaltung der Carboxylgruppe ausgeführt ist, ist nicht angegeben.

Auf diesem Wege musste man zweifellos zum »freien Pyrazolon« gelangen können, wenn man das Phenylhydrazin durch Hydrazinhydrat ersetzte.

---

[1]) Habilitationsschrift; München 1891.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1105.

[3]) Gütige Privatmittheilung von Hrn. Prof. Dr. Curtius und Hrn. Wirsing.

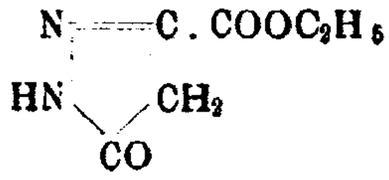
[4]) W. Wislicenius, diese Berichte XIX, 3225 u. XX, 3392.

[5]) L. Knorr, diese Berichte XXII, 2929; W. Wislicenius, Ann. 296, 320.

Oxalessigester reagirt sehr heftig mit Hydraziuhydrat, mit Hydrazinacetat erst beim Erwärmen. Im ersteren Falle entsteht ein in Alkohol leicht löslicher Körper (A) und ein darin fast unlöslicher (B); im zweiten Falle nur der erstere.

Dieser (A) erweist sich als

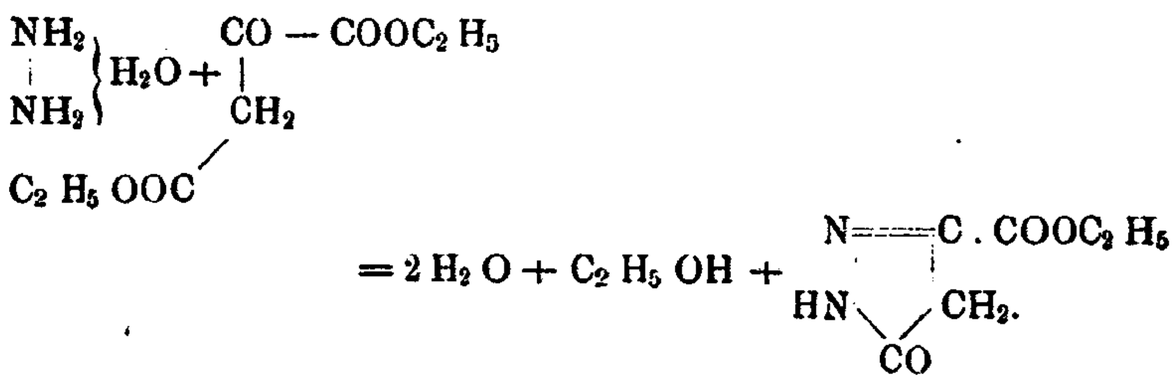
Pyrazolon(3)Carbonsäureäthylester,



Er bildet aus Aetheralkohol krystallisirt farblose Nadeln vom Schmp. 179°, bildet ein blutrothes Isonitrosoderivat und einen rothen Azokörper:

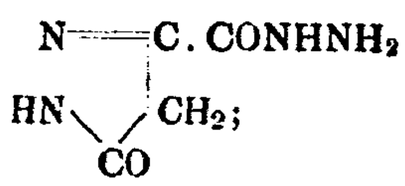
	Berechnet		Gefunden
C_6	72	46.2	46.6 pCt.
H_8	8	5.2	5.4 »
N_2	28	17.8	17.5 »
O_3	48	30.8	30.5 »
	156	100.0	100.0 »

Die Condensation verlief also im Sinne folgenden Bildes:



Die zweite Substanz (B) ist dagegen:

Pyrazolon(3)Carbonylhydrazin,

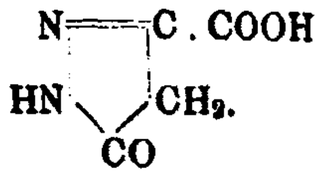


also durch Einwirkung überschüssigen Hydrazinhydrats auf den Ester entstanden.

Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, flachen Nadeln vom Schmp. 238°.

	Berechnet		Gefunden
C_4	48	33.8	33.7 pCt.
H_6	6	4.3	4.5 »
N_4	56	39.4	39.5 »
O_2	32	22.5	22.3 »
	142	100.0	100.0 »

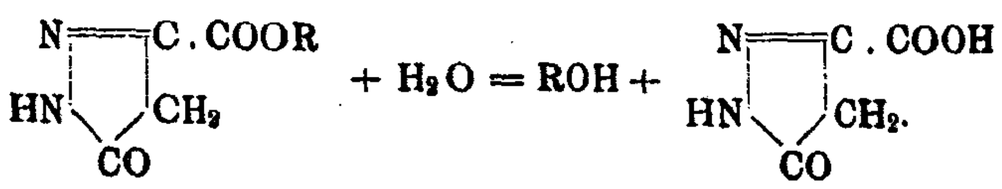
Pyrazolon(3)Carbonsäure,



Entsteht aus dem Ester durch Verseifen mit Alkalien oder conc. Salzsäure, wobei letztere Methode vorzuziehen, da die Säure wegen ihrer Löslichkeit sonst schwer frei von anorganischen Stoffen zu erhalten ist. Undeutlich krystalline Masse, aus Wasser fast weiss, vom Zersetzungspunkt über 250°.

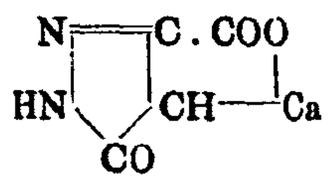
	Berechnet		Gefunden	
C_4	48	37.5	36.6	37.4 pCt.
H_4	4	3.1	3.4	3.2 »
N_2	28	21.9	22.6	22.1 »
O_3	48	37.5	37.4	37.3 »
	128	100.0	100.0	100.0 »

Der Ester ist einfach verseift worden:

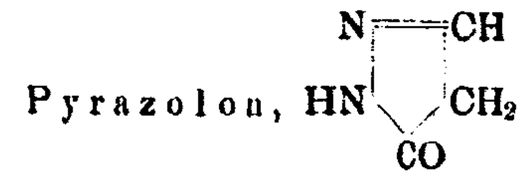


Die Säure giebt ein gelbrothes Isonitrosoderivat und einen rothen Azokörper.

In NH_3 und Alkalien mit gelblicher Farbe löslich; aus der neutralen Lösung fällt Silbernitrat ein weisses licht-empfindliches Silbersalz und Chlorcalciumlösung ein beständiges bas. Calciumsalz.



	Berechnet		Gefunden
Ca	40	24.1	24.4 pCt.

Pyrazolon, 

Die Carbonsäure für sich erhitzt, zersetzt sich unter Verkohlung und Schmierenbildung.

Destillirt man das Calciumsalz oder die freie Säure mit überschüssigem Natronkalk, so destillirt ein farbloses, intensiv nach Mäusen riechendes Oel; man schüttelt mit Aether aus, trocknet mit reinem $CaCl_2$ und fractionirt. Bei 77° (mit Vorbehalt, da bisher nur 0.5 g isolirt) siedet das Pyrazolon als leicht bewegliche, am Licht sich bald gelbfärbende Flüssigkeit von intensivem Geruch.

C_3	36	42.9	42.2 pCt.
H_4	4	4.8	5.0 »
N_2	28	33.3	33.6 »
O	16	19.0	19.2 »
	84	100.0	100.0 »

Giebt ein gelbrothes Isonitrosoderivat und einen blutrothen Azokörper. Pyrazolon ist mit Wasser, Alkohol und Aether leicht mischbar. Saure Oxydationsmittel, z. B. Platinchlorid erzeugen Rothfärbung. Calciumchlorid fällt aus neutral-ammoniakalischer Lösung ein weisses Calciumsalz, ebenso Silbernitratlösung einen weissen lichtempfindlichen Niederschlag. Es ist zugleich Base und Säure; letztere Eigenschaft ist bedeutend mehr ausgeprägt.

Weitere Untersuchungen, betreffend Pyrazolonketon, Pyrazolonaldehyd und Pyrazolonalkohol sind im Gange und bitte ich daher mir das Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Herrn Prof. Dr. Curtius sage ich für das schon im vorigen Semester zur Verfügung gestellte Hydrazinhydrat meinen besten Dank.

508. E. Erlenmeyer jun: Ueber eine neue Phenylamidomilchsäure aus Glycocoll und Benzaldehyd.

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Vereinigung von Benzaldehyd und Glycocoll habe ich in der Literatur zwei Angaben gefunden. Einmal haben Curtius und Lederer[1]) Benzaldehyd und Glycocoll auf 130° erhitzt und gefunden, dass hierbei Benzylamin entsteht, ein Reactionsproduct, für dessen Bildungsweise man sich kaum eine befriedigende Erklärung zu geben im Stande ist. Ferner giebt Plöchl[2]) an, er habe versucht Benzaldehyd und Glycocoll durch Essigsäureanhydrid zu condensiren, ohne dass es ihm gelungen wäre, aus dem Reactionsproduct irgend einen bestimmbaren Körper zu isoliren. Aus beiden Reactionen scheint indessen hervorzugehen, dass das Glycocoll wohl der Reaction fähig ist, aber offenbar so, dass der oder die ursprünglich gebildeten Körper leicht tiefer greifenden Zersetzungen anheimfallen. Es bestand daher die Aufgabe, einen Weg zu finden, auf dem diese weiteren Zersetzungen vermieden werden konnten. Dieses Ziel wurde erreicht bei Anwendung von Natronhydrat in verdünnt alkoholischer Lösung als Condensationsmittel.

Bei dieser Methode der Condensation entstehen hauptsächlich zwei Körper neben einander, ein in schönen Nadeln krystallisirendes Product, welches in Alkohol löslich und unlöslich in Wasser und daneben ein alkalisch reagirendes Natronsalz, das in Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Ueber die Umwandlungsproducte des ersten Körpers, deren eines eine stark alkalisch reagirende feste Base ist, wird später berichtet werden, heute will ich nur über das Natronsalz und dessen Umwandlung eine kurze Mittheilung machen, um ungestört diese merkwürdige Reaction weiter verfolgen zu können. Das Reactionsproduct zwischen Benzaldehyd und Glycocoll scheidet sich bei bestimmter Concentration etwa nach 12 Stunden in Form eines Krystallbreis ab. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Alkohol, trocknet und kocht mit Alkohol aus, das Natronsalz bleibt ungelöst. Das Natronsalz zeigt sich gebildet aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Glycocoll unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und erleidet dabei besonders in der Wärme Zersetzung unter Ausscheidung von Bittermandelöl, welches aber in der Kälte sich wieder mit dem anderen Zersetzungsproduct zu dem Natronsalz zu vereinigen scheint. Eine definitive Zersetzung unter Abspaltung von Benzaldehyd erhält man durch Zusatz von Säuren. Am besten wendet man hierzu Essigsäure an. Das abgeschiedene Bittermandelöl lässt sich zum grössten Theil durch Filtration durch

[1]) Diese Berichte XIX, 2462.
[2]) Diese Berichte XVI, 2815.

ein nasses Filter beseitigen, das übrige verflüchtigt sich beim Eindampfen, und bei mässiger Concentration scheidet sich eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz ab. Diese Substanz ist ziemlich schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol. Man reinigt sie am besten durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol. Sie enthält Stickstoff und bildet mit Salzsäure ein Salz. Alle Eigenschaften deuten auf das Vorhandensein einer Amidosäure hin. Die Substanz enthält Krystallwasser, wasserhaltig schmilzt sie bei 192 bis 193° unter Zersetzung, bei 100° getrocknet bei 195—96°. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Zusammensetzung $C_9H_{11}O_3N + H_2O$ stimmen.

Für diese empirische Formel kommen zwei Constitutionsformeln in Betracht:

1. $C_6H_5.CHOH.CHNH_2.COOH$. 2. $C_6H_5.CHOH.NH.CH_2.COOH$.

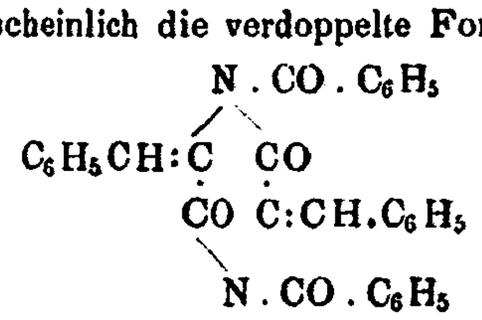
Zwischen diesen beiden Formeln lässt sich nun leicht durch chemische Reaction entscheiden:

Wenn man nämlich eine Probe dieser Säure mit Kaliumnitrit und Salzsäure behandelt, so entwickelt sich Stickstoff, und aus der sauren Lösung, die man am besten vorher etwas eindampft, lässt sich mit Aether eine Säure extrahiren, die die Eigenschaften der Phenylglycerinsäure zeigt. Wie ich mich überzeugt habe, lassen sich sehr geringe Mengen Phenylglycerinsäure durch Ueberführung in Phenylbrenztraubensäure nachweisen. Man erwärmt die Phenylglycerinsäure mit etwas concentrirter Schwefelsäure auf dem Warmbade einige Augenblicke und giebt dann Wasser hinzu. Zieht man jetzt mit Aether aus und giebt zu der ätherischen Lösung einige Tropfen Eisenchlorid, so tritt beim Schütteln sehr schön intensive Grünfärbung der Eisenchloridlösung ein.

Wenige Decigramme der Phenylamidomilchsäure genügten, um diese Reaction auszuführen. Hierdurch ist also für die neue Amidosäure das Kohlenstoffskelett $C_6H_5.C.C.C$ festgestellt und die erste Formel: $C_6H_5.CHOH.CHNH_2.COOH$ bewiesen.

Diese Formel lässt sich aber auch noch auf einem anderen Wege beweisen.

Bei der Condensation von Benzaldehyd und Hippursäure durch Acetanhydrid entsteht ein Lactimid von sehr charakteristischen Eigenschaften, dem wahrscheinlich die verdoppelte Formel:



zukommt[1]).

[1]) Diese Berichte XXII, 793.

Die Bildung dieses Körpers muss sich entschieden in der folgenden Weise vollziehen:

$$C_6H_5 . CHO + O(CO . CH_3)_2 = C_6H_5CH(O . CO . CH_3)_2$$

$$C_6H_5 . CH(O . CO . CH_3)_2 + HO_2C . CH_2 . NH . CO . C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5 . CH . O . CO . CH_3 \\ HO_2C . CH . NH . CO . C_6H_5 \end{matrix} + CH_3 . COOH.$$

Dieser Körper geht unter Verlust von einem zweiten Molekül Essigsäure in Benzoylamidozimmtsäure über, die dann endlich durch das Essigsäureanhydrid in das obige Lactimid übergeführt wird.

Das obige Zwischenproduct ist aber nichts anderes als die Acetyl-Benzoylverbindung der neuen Phenylamidomilchsäure, und es war daher zu erwarten, dass man durch Behandlung der Amidosäure mit Benzoësäureanhydrid zu dem obigen Lactimid und mit Essigsäureanhydrid zu einem entsprechenden Lactimid, welches an Stelle von dem Radical Benzoyl das Radical Acetyl enthält, gelangen würde.

Wenn man eine nur sehr geringe Menge der Amidosäure mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhitzt und dann Wasser zugiebt, so scheiden sich sofort gelbliche Nadeln ab, die von den aus Hippursäure und Benzaldehyd zu erhaltenden nicht zu unterscheiden sind. Erst nach dem Umkrystallisiren bemerkt man, dass sie schwächer gefärbt sind. Sie lösen sich in Natronlauge beim Erwärmen auf, bei längerem Erhitzen entweicht Ammoniak und die Lösung enthält, wie die Eisenchloridreaction zeigt, Phenylbrenztraubensäure.

Diese neue Phenylamidomilchsäure ist isomer mit der seiner Zeit von mir aus phenoxyacrylsaurem Natron mit Ammoniak erhaltenen Amidosäure[1]), und damit ist der Beweis erbracht, dass in dieser Amidosäure, die sich durch salpetrige Säure auch in Phenylglycerinsäure verwandeln lässt, die Amidogruppe in β-Stellung steht:

$$C_6H_5 . CHNH_2 . CHOH . COOH,$$

Die Phenylamidomilchsäure aus Glycocoll und Benzaldehyd aber ist nichts anderes als Phenylserin, und ich hoffe, dass es gelingen wird aus Glycocoll und Formaldehyd das Serin synthetisch darzustellen. Die Ausdehnung der Glycocollcondensation auf andere Aldehyde und den Aldehyden ähnlich reagirende Substanzen verspricht eine Reihe interessanter Amidosäuren zu liefern, über die ich, sowie über die neben der Phenylamidomilchsäure entstehenden Körper, sobald wie möglich berichten werde.

Herrn Dr. E. Früstück, der mich bei dieser Untersuchung auf's Beste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

Bonn, den 21. November 1892.

[1]) Diese Berichte XXII, 1482 und Ann. d. Chem. 271, 188.

509. Wilhelm Wislicenus und Andreas Jensen: Zur Kenntniss des Oxalessigesters.

(Eingegangen am 24. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

I. Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester.

Ganz in derselben Weise wie der Acetessigester [1]) lässt sich der Oxalessigester mit Aldehyden condensiren. Um dies an einem Beispiele festzustellen, wurde ein Gemenge gleichmolecularer Mengen von Oxalessigester und Benzaldehyd unter Abkühlen mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und in verschlossenem Gefässe einige Tage stehen gelassen. Die Mischung erstarrte zu einem Krystallbrei und wurde von der öligen Beimengung, die vorläufig nicht untersucht wurde, auf Thontellern befreit. Nach diesem Verfahren gelingt es, 60—70 pCt. vom angewendeten Oxalessigester an einem rein weissen krystallinischen Condensationsproduct zu erhalten. Nach der Gleichung

$$\underset{\text{Oxalessigester}}{C_8H_{12}O_5} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} = \underset{\text{(Benzylidenoxalessigester)}}{C_{15}H_{16}O_5} + H_2O$$

sollte man den Benzyliden-Oxalessigester erwarten, der wahrscheinlich auch in dem öligen Nebenproduct enthalten ist. Der krystallisirte Körper ist jedoch eine Säure $C_{13}H_{12}O_5$ — Benzylidenoxalessigestersäure. Von den beiden Formeln:

I. $HO_2C.CO.C(CH.C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ II. $C_2H_5O_2C.CO.C(CH.C_6H_5)(CO_2H)$,

die einer solchen Säure zukommen können, scheint uns wegen der unten beschriebenen, allerdings complicirten Zersetzung des Kupfersalzes, Formel I die wahrscheinlichere zu sein.

Die theilweise Verseifung des Benzylidenoxalessigesters erklärt sich durch das Auftreten von Wasser bei der Condensation von Oxalessigester und Benzaldehyd.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man die Säure in langen, dünnen, glänzenden, verfilzten Nädelchen, die bei 104—105° schmelzen. Chlor ist in dem Product nicht vorhanden.

	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{12}O_5$
C	62.2	62.4	62.5 pCt.
H	4.7	4.7	4.8 «

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol, Petroläther und heissem Wasser. In Alkalien und Soda

[1]) Claisen und Matthews, Ann. d. Chem. 218, 270.

ist sie leicht löslich und wird durch Säuren wieder gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Im Vacuum lässt sich die Säure zum Theil unzersetzt destilliren, ein anderer Theil erleidet gleichzeitig tiefgehende Zersetzung.

Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt Zerfall in Benzaldehyd, Oxalsäure und Essigsäure ein, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Benzaldehyd auf, der sich durch seinen Geruch verräth. Die Benzylidengruppe ist also mit dem Oxalessigester sehr wenig fest verbunden. Das Product zeigt dieselbe Unbeständigkeit wie der Benzylidenacetessigester.

Die Titration der Säure lieferte nachstehendes Resultat:

0.6500 g verbrauchten zur Neutralisation 25.5 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge, während sich für $C_{13}H_{12}O_5$ 26.2 berechnen lassen. Als Indicator diente Lackmus, welches durch eine Lösung der Säure geröthet wird.

Das Kupfersalz lässt sich gewinnen, wenn man die Lösung der Säure in verdünntem Alkohol mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt.

Es fällt dann als ein hellgrünes dickes Oel aus, das nach einiger Zeit erstarrt. In Wasser ist es fast unlöslich, in Aether und Alkohol leicht, in Benzol etwas schwieriger löslich. Aus heissem Methylalkohol krystallisirt es in grünen rhomboëdrischen Blättchen, die bei 117—119° schmelzen.

In diesem Zustande enthält es augenscheinlich 2 Moleküle Methylalkohol, der theilweise schon im Exsiccator über Schwefelsäure abgegeben wird. Das lufttrockne Kupfersalz wurde analysirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{11}O_5)_2Cu + 2CH_3OH$
C	53.9	54.1 pCt.
H	4.7	4.8 «
Cu	10.1	10.2 «

Eine andere Menge des methylalkoholhaltigen Kupfersalzes wurde im Toluolbad bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Gefundener	Berechneter Gewichtsverlust
9.9	10.3 pCt.

Das getrocknete alkoholfreie Salz schmolz unter Zersetzung bei 145°. Kupferbestimmung:

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{11}O_5)_2Cu$
Cu	11.7	11.4 pCt.

Eigenthümlich verhält sich das Kupfersalz beim Erhitzen, wobei sich der Geruch nach Zimmtsäureester wahrnehmen lässt. Eine kleine Menge des Salzes wurde daher im Vacuum destillirt, wobei in der That ein Oel vom Siedepunkt und Geruch des Zimmtsäureesters erhalten wurde, während sich ein anderer Theil des Salzes in com-

plicirter Weise zersetzte. Aus dem Oel konnte durch Verseifen leicht die in Wasser schwer lösliche Zimmtsäure (Schmp. 132°) erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.6	73.0 pCt.
H	6.2	5.4 »

Aus Oxalessigester und Benzaldehyd kann man also auf diesem allerdings complicirten Wege Zimmtsäureester gewinnen. Wie ein Blick auf die oben angegebenen Formeln zeigt, spricht diese Beobachtung für die Formel I. Die aus Benzaldehyd und Oxalessigester entstehende Säure lässt sich auch als Mono-Aethylester einer α-Oxalzimmtsäure bezeichnen.

Wenn man die Säure in verdünnt alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin zusammenbringt, so erstarrt das Gemisch zu einem weissen Krystallbrei. Das Product ist ein Phenylhydrazinsalz der Säure. Aus Alkohol krystallisirt es in sternartig vereinigten Nädelchen, die bei 99° unter Gasentwickelung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{20}N_2O_5$
C	64.0	64.0 pCt.
H	5.7	5.6 »
N	8.1	7.9 »

Das Product hat sich also durch einfache Addition des Phenylhydrazins zu der Säure gebildet, wandelt sich aber leicht unter Wasserverlust in ein Hydrazon um. Schon im Exsiccator nimmt es an Gewicht ab und färbt sich gelblich. Wenn man eine kleine Menge mit Wasser kocht, so löst es sich zuerst klar auf, dann aber trübt sich plötzlich die Lösung unter Ausscheidung eines öligen, schwach gelblich gefärbten Hydrazons. Das letztere konnte nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden. Seine Untersuchung unterblieb daher.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Oxalessigester.

Die Einwirkung von Diazobenzol auf β-Ketonsäureester ist zuerst von Victor Meyer[1]) studirt worden und wird auch jetzt noch lebhaft bearbeitet. Nach den Arbeiten von Japp und Klingemann[2]) und von Rich. Meyer[3]) entstehen hierbei nicht die sogenannten gemischten Azoverbindungen, sondern Hydrazone. R. Meyer hat bei dieser Angelegenheit auch die Ansicht geäussert, dass durch die Ein-

[1]) Diese Berichte X, 2075.
[2]) Ann. d. Chem. 247, 190.
[3]) Diese Berichte XXI, 118.

wirkung von Diazobenzolchlorid auf Oxalessigester nicht der Benzolazo-oxalessigester (I.), sondern das Monohydrazon des Dioxyweinsäureesters (II.) gebildet werden würde.

I. $C_6H_5 . N : N . CH(CO . COOC_2H_5) . COOC_2H_5$

II. $C_6H_5 . NH . N : C(CO . COOC_2H_5) . COOC_2H_5$.

Unsere Untersuchung liefert in der That ein Resultat, welches die Ansicht R. Meyer's als die richtige erscheinen lässt. Eine Besprechung der Frage der gemischten Azoverbindungen und des hervorragenden Antheils, den Forscher, wie Claisen, v. Pechmann und Bamberger an der Klärung dieser Frage haben, soll im Interesse der räumlichen Ausdehnung dieser Arbeit unterbleiben.

Wenn man Oxalessigester in der berechneten Menge verdünnter Kalilauge löst und eine schwach salzsaure frisch bereitete Lösung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid unter guter Kühlung allmählich hinzufügt, so scheidet sich ein hellrother Körper ab, der sich zu zähen Klumpen zusammenballt und beim Durcharbeiten mit Eiswasser fest wird. Aus diesem Product kann man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol eine in langen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung darstellen, die bei 72—73° unter Gasentwickelung schmilzt und die nach der Gleichung:

$$C_8H_{11}O_5 + C_6H_5N_2Cl = C_{14}H_{16}N_2O_5 + KCl$$

Kaliumoxalessigester — Diazobenzolchlorid

zu erwartende Zusammensetzung besitzt.

	Gefunden	Berechnet
C	57.6	57.5 pCt.
H	5.6	5.5 »
N	10.0	9.6 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Chloroform, lässt sich aus Alkohol, Methylalkohol und Benzol umkrystallisiren und löst sich nicht in Wasser. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert, auf Zusatz von Kaliumbichromat indessen tief violett gefärbt. Die Verbindung löst sich leicht mit gelber Farbe in verdünnter Kalilauge, etwas langsamer auch in Sodalösung.

Die Farbenreaction ist nach v. Pechmann ein Anzeichen dafür, dass wirklich ein Hydrazon und nicht eine Azoverbindung vorliegt. Die Alkalilöslichkeit theilt unser Product mit dem entsprechenden Acetessigesterderivat und man muss wohl mit V. Meyer[1]) annehmen,

[1]) Diese Berichte XXI, 2121 Anmerkung.

dass Hydrazone mit genügend negativen Radikalen saure Eigenschaften besitzen.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Wenn der Körper wirklich das Monohydrazon des Dioxyweinsäureesters ist, dann muss er mit Phenylhydrazin das bereits bekannte Osazon des Dioxyweinsäureesters liefern.

$$\begin{matrix} CO\,.\,COOC_2H_5 \\ C_6H_5\,.\,NH\,.\,N:C\,.\,COOC_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5NHNH_2 = \begin{matrix} C_6H_5NH\,.\,N:C\,.\,COOC_2H_5 \\ C_6H_5NH\,.\,N:C\,.\,COOC_2H_5. \end{matrix}$$

Es ist dies in der That der Fall. Man löst das Einwirkungsproduct von Diazobenzol auf Oxalessigester in etwas Alkohol und versetzt diese Lösung mit der einem Molekül entsprechenden Menge reinen Phenylhydrazins. Nach kurzer Zeit scheiden sich intensiv gelbe prismatische Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 119—120° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{22}N_4O_4$
N	14.9	14.7 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Aether und in Alkohol. Nach ihren Eigenschaften ist sie identisch mit dem von Anschütz und Geldermann[1]) aus Dioxybernsteinsäureester und Phenylhydrazin erhaltenen Product.

Die Umwandlung ins Pyrazolonderivat verläuft denn auch in der erwarteten Weise und liefert den bereits bekannten Phenylhydrazonketophenylpyrazoloncarbonsäureester,

$$(COOC_2H_5)\,.\,C\begin{matrix} \| \\ C \end{matrix}\begin{matrix} N \\ | \\ C:N\,.\,NH\,.\,C_6H_5. \end{matrix}\begin{matrix} \\ CO \\ | \\ \\ N\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$$

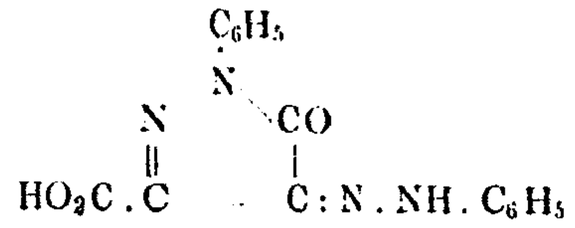
Zu diesem Zwecke braucht man nur den oben erwähnten Osazondioxyweinsäureester mit der drei- bis vierfachen Menge Eisessig zu kochen. Versetzt man die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser, so gesteht sie zu einem Krystallbrei von orangefarbenen Nädelchen. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Verbindung bei 152—153° und ist völlig identisch mit dem Product, das Wislicenus und Schmidt[2]) aus Aethoxyloxalsäureester und Phenylhydrazin und An-

[1]) Ann. d. Chem. 261, 130.
[2]) Diese Berichte XXIV, 4212.

schütz und Parlato[1]) aus dem Osazon des Dioxyweinsäureesters durch Kochen mit Eisessig erhalten haben.

Durch Kochen mit verdünnter wässriger Kalilauge wird der Ester verseift. Aus der Lösung fällt beim Ansäuern ein gelber flockiger Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die charakteristische Krystallform der

Phenylhydrazonketophenylpyrazolcarbonsäure,



annimmt und unter Gasentwickelung bei 231 – 232° schmilzt. Diese Säure ist bisher auf drei verschiedenen Wegen dargestellt worden und zwar

1) von Knorr[2]) aus Dioxyweinsäure,
$$COOH.C(OH)_2.C(OH)_2.COOH,$$

2) von Wislicenus und Scheidt[3]) aus Aethoxyl-Oxalessigester,
$$COOC_2H_5.CH(OC_2H_5).CO.COOC_2H_5,$$

3) hier aus Oxalessigester, $COOC_2H_5.CH_2.CO.COOC_2H_5$.

In den beiden ersten Fällen traten 2 Moleküle Phenylhydrazin in Reaction, im letzten Falle 1 Molekül Diazobenzol und 1 Molekül Phenylhydrazin. In allen Fällen entsteht dieselbe Säure, die sich von der Ziegler'schen[4]) Diphenylizindioxyweinsäure ableitet.

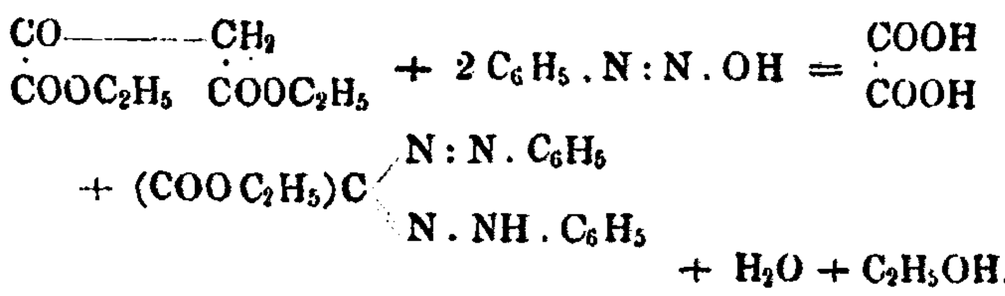
Formazylverbindungen aus Oxalessigester.

Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Oxalessigester entsteht sehr leicht und besonders in schwach alkalischer Lösung und bei raschem Zusatz der Diazobenzolchloridlösung ein dunkelrothes Harz, das sich beim Gefrierenlassen des Reactionsgemisches allmählich in in Krystalle verwandelt. Dieses Product ist bereits im vergangenen Sommer untersucht worden und in der vor mehreren Monaten gedruckten Dissertation von Jensen als ein eigenthümliches Derivat des Essigesters von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_4O_2$ beschrieben.

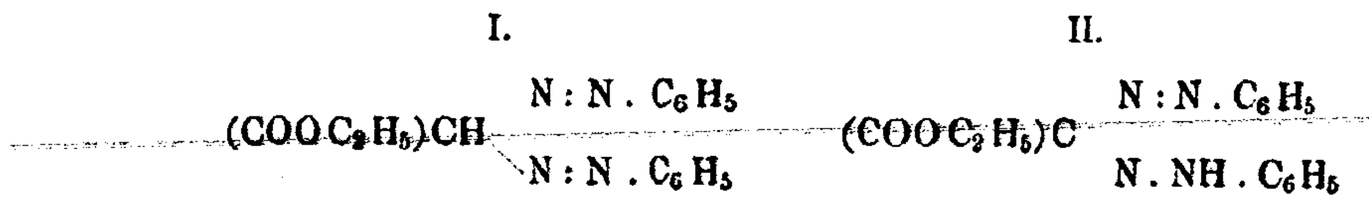
---

[1]) Diese Berichte XXV, 1975.
[2]) Diese Berichte XXI, 1204.
[3]) Diese Berichte XXIV, 4213.
[4]) Diese Berichte XX, 836.

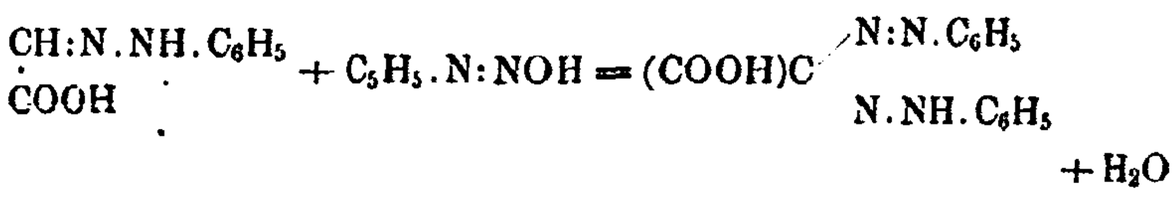
Aus dem Oxalessigester war es durch Einwirkung zweier Moleküle Diazobenzol unter Abspaltung von Oxalsäure entstanden:



Da wir von den beiden in Betracht kommenden und in Jensen's Dissertation aufgestellten Formeln:



der letzteren den Vorzug geben mussten, nachdem das einfache Condensationsproduct von Diazobenzol mit Oxalessigester sich erwartetermaassen als Hydrazon erwiesen hatte, so wurde der Versuch gemacht, die entsprechende Säure auch aus Diazobenzol und dem Hydrazon der Glyoxylsäure darzustellen:



mit welchem Erfolg, zeigt die folgende Mittheilung.

Nach den schönen und charakteristischen Eigenschaften der neuen Verbindungen konnten wir von vornherein vermuthen, an die gleiche Körperklasse gerathen zu sein, wie Bamberger[1]) und v. Pechmann[2]). Die beiden Forscher haben damals aber nur Schmelzpunkt und Farbenreaction ihrer Substanz angegeben, wonach wir annehmen mussten, einen anderen Körper in Händen zu haben.

Nach den jüngsten Mittheilungen von v. Pechmann[3]) und Bamberger und Wheelwright[4]) haben wir identische Producte untersucht und bedienen uns daher bei der nachfolgenden Beschreibung unserer Substanzen der von den Genannten vorgeschlagenen Bezeichnungsweise.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3264.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3259.

[3]) Diese Berichte XXV, 3175.

[4]) Diese Berichte XXV, 3201.

Formazylcarbonsäureester[1]), $\begin{matrix} C_6H_5 . N : N \\ C_6H_5NH . N \end{matrix}$ C . $COOC_2H_5$.

Beim Umkrystallisiren des oben erwähnten rothen Körpers aus Oxalessigester und Diazobenzol erhält man den Ester in schönen dunkelrothen Prismen, die bei 113 — 114° (langsam erwärmt), schmolzen. Sie lösen sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Aether und Eisessig, etwas weniger leicht in Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Petroläther, immer mit schön dunkelrother Farbe. In Wasser ist das Product unlöslich, in Alkali löst es sich erst beim Kochen mit prachtvoller bläulichrother Farbe. Eine Spur der Verbindung färbt concentrirte Schwefelsäure intensiv violett.

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$
C	64.9	64.8	—	64.9 pCt.
H	5.7	5.9	—	5.4 »
N	—	—	19.0	18.9 »

Das auffallende Resultat der Analyse gab uns Veranlassung, auch das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode im Beckmann'schen Apparat zu bestimmen.

	Gefunden		Berechnet
Moleculargewicht	293	289	296

Der beschriebene Ester lässt sich durch alkoholisches Kali leicht verseifen. Es entsteht dabei eine Säure, die augenscheinlich identisch ist mit der von Bamberger und von v. Pechmann auf anderen Wege erhaltenen

»Formazylcarbonsäure« $\begin{matrix} C_6H_5N : N \\ C_6H_5NH . N \end{matrix}$ C . COOH.

Aus der alkalischen Verseifungsflüssigkeit fiel die Säure beim Ansäuern als rothe krystallinische Masse aus, die beim Umkrystallisiren aus Eisessig in glänzende rothe Nädelchen verwandelt wird. Dieselben schmelzen beim langsamen Erhitzen bei 160°, lösen sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in heissem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure wird intensiv gefärbt. Die Färbung ist der des Esters ähnlich jedoch reiner blau. Mit derselben Farbe löst sich die Säure in rauchender Salzsäure. Kalilauge löst mit blaurother Farbe, durch Einleiten von Kohlensäure wird die Lösung gelb, durch Zinkstaub farblos, Ammoniak, Soda lösen mit gelber Farbe.

[1]) Diese Berichte XXV, 3183, 3202.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2$
C	62.7	62.9 pCt.
H	4.8	4.5 »
N	20.9	20.9 »

Die Arbeit über die Einwirkung von Diazobenzolverbindungen auf Oxalessigester wird von Hrn. Kiesewetter fortgesetzt und hat derselbe auch das Studium der Einwirkung der Nitrosamine auf Oxalessigester übernommen.

510. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone. (Synthese von Formazylverbindungen).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der in der vorigen Abhandlung beschriebene »Formazylcarbonsäureester« entsteht durch Einwirkung zweier Moleküle Diazobenzol auf Oxalessigester und hat die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N : N \\ \\ C_6H_5 . NH . N \end{matrix} \Big\rangle C . COOC_2H_5.$$

Diese Verbindung und ihre Constitution ist von Jensen und mir unabhängig von Bamberger[1]) aufgefunden worden. Nachdem das Gebiet der Formazylverbindungen indessen bereits ausführlich bearbeitet worden ist, wie die neuesten Veröffentlichungen von Bamberger und v. Pechmann[2]) zeigen, so werde ich im Folgenden nur meine bisherigen Versuche mittheilen.

Die oben angegebene Formel des Formazylcarbonsäureesters[3]) bestimmte mich dazu, die Einwirkung von Diazobenzol auf das Hydrazon der Glyoxylsäure und andere Hydrazone zu untersuchen (siehe vorstehende Abhandlung). Ohne es zu wissen, folgte ich damit derselben Idee wie v. Pechmann (a. a. O.).

I. Einwirkung von Diazobenzol auf Benzylidenhydrazon.

Das Hydrazon des Benzaldehyds wurde in Alkohol gelöst mit einer alkoholischen Lösung von Natrium und dann mit der berech-

[1]) Diese Berichte XXV, 3201.

[2]) Diese Berichte XXV, 3175.

[3]) Ich bediene mich hierbei der von den beiden Forschern vorgeschlagenen Nomenclatur.

neten Menge einer Lösung von Diazobenzolchlorid in der Kälte versetzt. Es entstand sofort ein schön rother Niederschlag, dessen Menge etwas mehr betrug als das angewendete Benzylidenhydrazon (6.5 aus 5 g).

Zur Reinigung wurde das Product einmal aus Ligroïn und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. So erhält man es in flachen Nädelchen von schöner dunkelrother Farbe. Die Oberfläche der Krystalle zeigt einen prächtigen Metallglanz von goldähnlicher Farbe. Der Schmelzpunkt variirt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Bei langsamem Erhitzen liegt er bei 167—168°.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{16}N_4$
C	75.6	76.0 pCt.
H	5.6	5.3 »
N	18.7	18.7 »

Dieser schöne Körper ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_9H_5.CH:N.NH.C_6H_5 + C_6H_5N.NOH = C_6H_5C\begin{cases} N:N.C_6H_5 \\ N.NHC_6H_5 \end{cases} + H_2O.$$

Ich zweifle nicht, dass hier das von Pechmann[1]) erwähnte und auf demselben Wege erhaltene »Formazylphenyl« vorliegt. V. Pechmann giebt allerdings den Schmelzpunkt dieser Verbindung als »ungefähr 175°« an. Es ist wohl möglich, dass die verschiedene Art des Erhitzens diese Differenz veranlasst hat. In den organischen Lösungsmitteln ist der Körper durchweg leicht löslich, am schwersten noch in Alkohol und Ligroïn. In Wasser und verdünnter Natronlauge ist er unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit prachtvoll dunkelblaugrüner, in rauchender Salzsäure mit violettrother Farbe.

II. Einwirkung von Diazobenzol auf Glyoxylsäurehydrazon.

Das Hydrazon der Glyoxylsäure wurde in verdünntem Alkali gelöst und mit der berechneten Menge einer Diazobenzolchloridlösung versetzt. Es entstand sofort ein rother Niederschlag. Durch aufeinanderfolgendes Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol wurden neben einer geringen Menge eines gelben Körpers dunkelrothe broncegläuzende Blättchen erhalten, die bei 160—162° schmolzen. Die Analyse bewies, dass bei der Reaction Kohlensäure abgespalten worden war, was beim Ansäuern der Flüssigkeit auch direct gesehen werden konnte; sie konnte jedoch keine Entscheidung zwischen den beiden Formeln $C_{13}H_{12}N_4$ und $C_{19}H_{16}N_6$ geben.

[1]) Diese Berichte XXV, 3180.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4$	für $C_{19}H_{16}N_6$	
C	69.3	69.6	69.5	pCt.
H	5.3	5.4	4.9	»
N	25.3	25.0	25.6	»
	99.9			

Nach den jüngsten Mittheilungen von Bamberger und v. Pechmann ist der Körper identisch mit dem

$$\text{»Formazylazobenzol«} \quad \begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix} \quad C.N:NC_6H_5,$$

welches v. Pechmann und Bamberger dargestellt haben, der eine vom Mesoxalsäurehydrazon, der andere vom Acetessigester ausgehend. Die Löslichkeitsverhältnisse und die Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure stimmen mit den Angaben der Genannten überein.

In gleicher Weise hatte ich noch Versuche mit den Hydrazonen von Aceton, Acetophenon, und der Brenztraubensäure angestellt. Dieselben sind aber unvollendet geblieben, wenn auch überall die rothen Verbindungen erhalten wurden.

In theoretischer Hinsicht hatte ich auch die Möglichkeit in Erwägung gezogen, dass die Reaction in folgender Weise verliefe:

$$\underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_5.N:N.OH} + \underset{\text{Benzylidenhydrazon}}{C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_5}$$
$$= C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Es wäre dann eine ächte Azoverbindung entstanden und die Beobachtung, dass die Sulfosäure des Benzylidenproductes ein wirklicher Farbstoff ist (sie färbt Wolle und Seide roth) bestärkte mich einige Zeit in dieser Auffassung. Da aber das Benzophenonhydrazon

$$(C_6H_5)_2C:N.NH.C_6H_5$$

nicht mit Diazobenzol reagirt, wie ich mich überzeugt habe, musste ich obige Annahme wieder fallen lassen und zu den Constitutionsformeln zurückkehren, welche auch v. Pechmann aufstellt.

Hrn. Dr. Langenwalter, der mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, sage ich für seine werthvolle Hülfe an dieser Stelle meinen Dank.

911. H. G. Söderbaum: Ueber das Verhalten einiger aromatischer Isonitrosoketone gegen Essigäureanhydrid und Acetylchlorid.

(Eingegangen am 28. November.)

Vor einiger Zeit habe ich, gelegentlich einer Untersuchung über die Configuration des Benzoylformoxims, in dieser Zeitschrift[1]) über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid auf das genannte Isonitrosoketon kurz berichtet. Es hatte sich damals herausgestellt, dass das Benzoylformoxim anscheinend nur ein einziges Acetylderivat liefert und zwar mit Acetylchlorid, während es von Essigsäureanhydrid schon in der Kälte sofort in Benzoylcyanid übergeführt wird. Wenn also eine zweite Acetylverbindung überhaupt existirt, so muss dieselbe jedenfalls ausserordentlich unbeständig sein.

Was nun das einzige isolirbare Acetat betrifft, so zeigte dies, vor Allem in seinem Verhalten gegen alkalische Flüssigkeiten, einige unerwartete Abweichungen von den bis jetzt näher studirten Acetylverbindungen aromatischer Oxime. Denn während diese bekanntlich durch Natron- oder Sodalauge in der Regel einfach verseift bezw. in Nitril übergeführt werden, so spaltet jenes unter ganz denselben Bedingungen mit auffallender Leichtigkeit seinen Stickstoff als Hydroxylamin ab und geht je nach der Art des Spaltungsmittels in Mandelsäure oder ein dem Benzoïn analog zusammengesetztes Condensationsproduct über, Reactionen, die um so mehr bemerkenswerth sind, als sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich und ziemlich glatt abspielen.

Es war nun von Interesse festzustellen, inwiefern das Eintreten verschiedener Substituenten in die Phenylgruppe den Reactionsverlauf nach der einen oder anderen Richtung hin modificiren würde. Es wurden deshalb zunächst das schon bekannte *p*-Toluylformoxim sowie die neu hergestellten *op*-Xyloyl- und *p*-Brombenzoylformoxim in den Kreis der Arbeit gezogen.

Es hat sich dabei ergeben — um die allgemeinen Resultate der Untersuchung gleich vorauszuschicken — dass sämmtliche oben genannten Formoxime je zwei Acetylverbindungen liefern, und zwar werden sie bei gewöhnlicher Temperatur in Derivate von der normalen Zusammensetzung

$$R.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$NOCOCH_3$$

übergeführt. Diese bei dem Benzoylformoxim so unbeständige Atomgruppirung ist somit durch das Hinzutreten von Alkyl oder Halogen

[1]) Diese Berichte XXIV, 1381.

verhältnissmässig stabil gemacht worden. Immerhin zerfallen auch diese Acetylverbindungen unschwer in Nitril und Essigsäure:

$$R.CO.CH:NOCOCH_3 = R.CO.C:N + HOCO.CH_3$$

und charakterisiren sich somit als echte Syn-derivate. Deshalb erhält man auch beim Erwärmen der Formoxime mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindungen, sondern die entsprechenden Ketonitrile oder — beim Brombenzoylformoxim — die daraus unter Wasseraufnahme und Blausäureabspaltung entstandenen Carbonsäuren. Im letzten Sinne zerfallen auch die Acetylverbindungen selbst, wenn man sie mit Alkalien oder concentrirten Säuren behandelt:

$$R.CO.CH:NOCOCH_3 + H_2O = R.COOH + HCN + CH_3.COOH.$$

Von verdünnten Säuren dagegen werden sie gewöhnlich zu den ursprünglichen Oximen verseift.

Was demnächst die Einwirkung von Acetylchlorid auf die drei genannten Formoxime betrifft, so wiederholten sich hier der Hauptsache nach die bei dem Benzoylformoxim bereits gemachten Erfahrungen, d. h. es wurden zunächst chlorhaltige, sehr unbeständige Producte gewonnen, deren Zusammensetzung in der allgemeinen Formel $R.C(OH)Cl.CH:NOCOCH_3$ (oder $R.CO.CH:NOCOCH_3.HCl$) ihren wahrscheinlichen Ausdruck finden dürfte. Beim Zusammenbringen mit Wasser tauschen diese Verbindungen ihr Chloratom äusserst leicht gegen Hydroxyl aus, und man erhält so eine zweite Reihe von höher schmelzenden Acetylverbindungen, die im Vergleich mit den vorher besprochenen um ein Wassermolekül reicher sind. Das Wasser scheint übrigens ziemlich fest gebunden zu sein, weil es nie gelungen ist, dasselbe völlig zu entfernen, ohne dass gleichzeitig die betreffenden Verbindungen deutliche Spuren beginnender Zersetzung zeigten. Diese hydratisirten Acetylverbindungen werden nun in ganz verschiedener Weise gespalten, je nachdem die Spaltung von alkalischen oder sauren Agentien hervorgerufen wird. Von Säuren werden sie in der Regel unter Rückbildung der ursprünglichen Oxime verseift; Alkalien hingegen bewirken, wie schon in der ersten Mittheilung hervorgehoben, eine viel tiefere Zersetzung, indem zunächst unter Abspaltung von Stickstoff ein α-Ketoaldehyd von der allgemeinen Formel

$$R.CO.CHO$$

gebildet wird, welcher dann unmittelbar entweder — bei der Einwirkung von Natron — 1 Mol. Wasser aufnimmt und in eine substituirte Oxyessigsäure (Mandelsäure) übergeht, oder aber — bei der Einwirkung von Soda — unter Zusammentreten von je zwei Molekülen im Sinne der Gleichung

$$2R.CO.CHO = R.CO.CH(OH).CO.CO.R$$

condensirt wird. Es entstehen somit Triketonalkohole mit offener Kette.

Als Muttersubstanzen dieser Acyl-substituirten »Formoïne« und der daraus durch Oxydation leicht darzustellenden Tetraketone[1]) dürften die fraglichen Acetylverbindungen jedenfalls ein gewisses Interesse darbieten.

Mit welcher ausserordentlichen Leichtigkeit die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff hier gelöst wird, erhellt zur Genüge noch aus der beobachteten Thatsache, dass z. B. das Hydrat des acetylirten *p*-Toluylformoxims sogar beim Kochen mit Wasser in wenigen Minuten glatt in den zugehörigen α-Ketoaldehyd, d. h. in das früher von Müller und v. Pechmann auf anderem Wege dargestellte *p*-Tolylglyoxal umgewandelt wird.

Experimentelles.

p-Toluylformoxim und Essigsäureanhydrid

Acetylverbindung, $\overset{(1)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(4)}{C}O . CH : NOCOCH_3$.

Das schon von Hermann Müller und H. v. Pechmann[2]) dargestellte *p*-Toluylformoxim (Nitroso-*p*-tolylmethylketon) wird von Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht aufgenommen. Die gesättigte Lösung erstarrt alsbald krystallinisch. Man reinigt die neue Verbindung am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem Methylalkohol, wobei man sie in grossen, rectangulären, fast farblosen Tafeln vom Schmp. 67—68° erhält.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$		Gefunden
C	64.39	64.46 pCt.
H	5.37	5.48 »
N	6.83	6.88 »

Kalte Natronlauge führt sogleich Zersetzung herbei in *p*-Toluylsäure und Cyanwasserstoffsäure. Auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht ein reichlicher, weisser Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine Nädelchen vom Schmp. 179—180° darstellt. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $CH_3 . C_6H_4 . COOH$ übereinstimmen.

Ber. für $C_8H_8O_2$		Gefunden
C	70.59	70.54 pCt.
H	5.88	5.99 »

Auch von kohlensauren Alkalien sowie von concentrirter Schwefelsäure wird die Acetylverbindung in eben derselben Weise zerlegt.

[1]) Vergl. die nachfolgende Abhandlung.
[2]) Diese Berichte XXII, 2560.

Mit überschüssigem Acetanhydrid 2—3 Stunden auf dem Wasserbade digerirt geht sie hingegen in

p-Toluylcyanid, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CN$,

über. Beim freiwilligen Verdampfen des Ueberschusses an Anhydrid im Vacuumexsiccator erhält man schöne, farblose Prismen von mehreren Centimetern Länge, die bei 52° schmelzen und in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Ihre Dämpfe besitzen einen angenehmen aromatischen Geruch.

	Ber. für C_9H_7NO	Gefunden
C	74.48	74.64 pCt.
H	4.83	4.87 »
N	9.65	9.39 »

Durch Kochen des Cyanids mit Natronlauge entsteht ebenfalls *p*-Toluylsäure.

p-Toluylformoxim und Acetylchlorid.

Acetylverbindung, $CH_3 . C_6H_4 . C(OH)_2CH : NOCOCH_3$.

Das *p*-Toluylformoxim ist in Acetylchlorid leicht löslich. Aus der concentrirten, mit Eis abgekühlten Lösung scheidet sich zunächst, ganz wie bei der entsprechenden Benzoylverbindung, ein krystallinisches, ziemlich unbeständiges Chlorid aus, welches auf porösem Thon möglichst schnell abgepresst und dann mit kaltem Wasser zerlegt, ein Acetylderivat von der obigen Formel liefert. Dasselbe schmilzt bei 148° und ist in Alkohol leicht, in Aether und Benzol ziemlich schwer, in Ligroïn noch schwerer löslich.

Die Analyse der aus siedendem Benzol krystallisirten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_4$	Gefunden
C	59.19	59.22 pCt.
H	5.83	5.89 »
N	6.28	6.38 »

Die Verbindung wird von Natronlauge schon in der Kälte in reichlicher Menge aufgenommen. Der angesäuerten Lösung wurde durch Ausschütteln mit Aether eine bei 146° schmelzende, stickstofffreie Säure entzogen, die in kochendem Wasser löslich, in Alkohol und Aether leicht, in Benzol hingegen verhältnissmässig schwer löslich ist und aus dem letztgenannten Lösungsmittel in dünnen, weissen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt.

Die Analyse ergab mit der Formel $CH_3 . C_6H_4 . CH(OH) . COOH$ übereinstimmende Resultate:

	Ber. für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden
C	65.06	64.81 pCt.
H	6.02	5.97 »

Die Verbindung ist nach alledem mit der von Ad. Claus und K. Kroseberg[1]) beschriebenen *p*-Tolyloxyessigsäure (*p*-Methylmandelsäure) identisch.

Durch kalte concentrirte Schwefelsäure, sowie durch kochende verdünnte Salzsäure wurde die bei 148° schmelzende Acetylverbindung einfach verseift.

Xyloylformoxim, $(\overset{1}{C}H_3)_2.C_6H_3.\overset{4}{C}O.CH:NOH$,

wurde nach Claisen'scher Methode aus dem entsprechenden Xylylmethylketon (*o*-*p*-Dimethylacetylbenzol), Natriumalkoholat und Amylnitrit dargestellt. Da indessen das Natriumsalz des Formoxims nur sehr unvollständig auskrystallisirt, so wurde das Reactionsgemisch mit kaltem Wasser versetzt, die so erhaltene Emulsion mit Aether zu wiederholten Malen extrahirt und dann die wässrige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Das Formoxim wird dabei als ein gelbliches, bald krystallinisch erstarrendes Oel ausgeschieden. Es ist in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich. Am schönsten erhält man es aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther, und zwar in langen, feinen, weissen Nadeln, die bei 94—95° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$		Gefunden
C	67.80	67.59 pCt.
H	6.21	6.29 »
N	7.91	8.05 »

Xyloylformoxim und Essigsäureanhydrid.

Acetylverbindung, $(\overset{1}{C}H_3)_2.C_6H_3.\overset{4}{C}O.CH:NOCOCH_3$.

Wird die kalt gesättigte Lösung des vorstehend beschriebenen Formoxims in Essigsäureanhydrid einige Zeit ein Vacuum über Kali stehen gelassen, so scheidet sich ein Körper von der obigen Zusammensetzung in Form von schönen flachen, fast farblosen Nadeln aus, die zweckmässig aus siedendem Petroläther umkrystallisirt werden. Die dabei erhaltenen feinen, rein weissen Nadeln schmelzen bei 53—54° und sind in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in kaltem Petroläther dagegen sehr wenig löslich. An der Luft färbt sich die Substanz nach kurzer Zeit gelb.

Ber. für $C_{12}H_{13}NO_3$		Gefunden
C	65.75	65.69 pCt.
H	5.94	6.05 »
N	6.39	6.18 »

[1]) Diese Berichte XX, 2050.

Aus einer alkalischen Lösung der Acetylverbindung wird auf Zusatz von Schwefelsäure ein weisser Niederschlag erhalten, der aus verdünntem Alkohol krystallisirt lange, bei 126° schmelzende Nadeln darstellt. Die Analyse führte zur Formel $(CH_3)_2C_6H_3.COOH$:

	Ber. für $C_9H_{10}O_2$	Gefunden
C	72.00	72.24 pCt.
H	6.67	6.72 »

Es lag somit Xylylsäure (*a*-*op*-Dimethylbenzoësäure) vor.

Xyloylcyanid, $(\overset{1}{C}H_3)_2\overset{3}{C}_6H_3.\overset{4}{C}O.CN$.

Wird das Xyloylformoxim mit Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, so erhält man statt der soeben beschriebenen Acetylverbindung ein Ketonitril von obiger Zusammensetzung. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in kaltes Wasser scheidet sich ein anfangs öliger, bald erstarrender Körper aus, der nach Umkrystallisiren aus Petroläther lange, weisse, etwas spröde Nadeln darstellt. Die Verbindung ist in den meisten organischen Solventien sehr leicht löslich und schmilzt constant bei 47°.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_9NO$	Gefunden
C	75.47	75.25 pCt.
H	5.66	5.75 »
N	8.80	8.60 »

Xyloylformoxim und Acetylchlorid.

Acetylverbindung, $(\overset{1}{C}H_3)_2.C_6H_3.\overset{4}{C}(OH)_2CH:NOCOCH_3$.

Das Xyloylformoxim löst sich in Acetylchlorid erheblich leichter wie das entsprechende Benzoylderivat. Aus dem zunächst entstandenen chlorhaltigen Producte wurde die Acetylverbindung durch Digeriren mit kaltem Wasser in der früher besprochenen Weise gewonnen. Sie ist in Alkohol leicht, in Chloroform mässig, in Aether und Benzol ziemlich schwer löslich. Aus Chloroform krystallisirt sie in Form von weissen, mikroskopischen Nädelchen, die bei 142° schmelzen.

	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_4$	Gefunden
C	60.76	60.53 pCt.
H	6.33	6.63 »
N	5.91	6.09 »

Dimethylmandelsäure, $(\overset{1.3}{C}H_3)_2.C_6H_3.\overset{4}{C}H(OH).COOH$.

Ganz wie ihre niedrigeren Homologen spaltet auch die letzterwähnte Acetylverbindung beim Behandeln mit kalter Natronlauge

die acetylirte Oximidogruppe ab und geht unter Wasseraufnahme in die entsprechende Mandelsäure über. Dabei entsteht indessen stets als Nebenproduct und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge das später eingehender zu besprechende Xyloylformoïn [1]), welches sich beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit als intensiv gelb gefärbter Niederschlag absetzt, während die Mandelsäure in der Lösung bleibt und derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. Durch Krystallisation aus Toluol gereinigt stellt sie dünne, sechsseitige, farblose Blättchen dar, die den Schmelzpunkt 103° zeigten. Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$		Gefunden
C	66.67	66.65 pCt.
H	6.66	6.54 »

Parabrombenzoylformoxim, $Br.C_6H_4.CO.CH:NOH$.

Dasselbe wurde aus dem neuerdings von R. Schweitzer [2]) und M. Schöpff [3]) beschriebenen Acetylbrombenzol, Natriumalkoholat und Amylnitrit in bekannter Weise dargestellt. Das aus dem Reactionsgemisch auskrystallisirte gelbrothe Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Es wurde mit Eisessig zerlegt und der dabei entstandene weisse Niederschlag durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält so das Oxim in flachen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln, die rasch erhitzt bei 164° schmelzen. Die Verbindung ist in Essigester und heissem Alkohol leicht, in Chloroform und Benzol schwer löslich.

Ber. für $C_8H_6NBrO_2$		Gefunden
C	42.11	42.05 pCt.
H	2.63	2.80 »
N	6.14	5.93 »

Parabrombenzoylformoxim und Essigsäureanhydrid.

Acetylverbindung, $\overset{1}{Br}.C_6H_4.\overset{4}{CO}.CH:NOCOCH_3$.

Diese aus dem zugehörigen Formoxim und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Verbindung krystallisirt besonders schön aus Methylalkohol und zwar in dicken, vierseitigen, schiefwinkligen Tafeln, die bei 89° constant schmelzen und in den üblichen organischen Solventien löslich sind.

[1]) Vergl. die nachfolgende Abhandlung.
[2]) Diese Berichte XXIV, 550.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3766.

Ber. für $C_{10}H_8NBrO_3$		Gefunden
C	44.48	44.57 pCt.
H	2.96	3.29 »
N	5.19	5.02 »
Br	29.58	29.77 »

Die Verbindung wird von kalter Natronlauge augenblicklich in Parabrombenzoësäure, Cyanwasserstoff und Essigsäure zerlegt. Die auf Zusatz von Schwefelsäure ausgeschiedene Parabrombenzoësäure wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt und so in weissen, glänzenden, bei 251—252° schmelzenden Nadeln erhalten, deren Identität mit der von Hübner, Ohly und Philipp[1]) durch Oxydation von *p*-Bromtoluol dargestellten Säure in jeder Hinsicht constatirt werden konnte.

Ber. für $C_7H_5BrO_2$		Gefunden
C	41.83	41.63 pCt.
H	2.49	2.60 »

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zeigte das Brombenzoylformoxim ein von den früher untersuchten Formoximen etwas abweichendes Verhalten, insofern als ein Nitril hier nicht isolirt werden konnte, statt dessen als Hauptproduct der Reaction wiederum Parabrombenzoësäure erhalten wurde. Das zunächst zweifelsohne gebildete Nitril zerfällt somit äusserst leicht nach der Gleichung:

$$Br . C_6H_4 . CO . CN + H_2O = Br . C_6H_4 . COOH + HCN.$$

In dem von der Brombenzoësäure ablaufenden Filtrate liess sich in der That Cyanwasserstoff in reichlicher Menge nachweisen.

Parabrombenzoylformoxim und Acetylchlorid.

Chlorid, $Br . C_6H_4 . C(OH)Cl . CH : NOCOCH_3$.

Das Brombenzoylformoxim ist in Acetylchlorid ziemlich schwer löslich. Die Umsetzung erfolgt indessen ohne Schwierigkeit, wenn man das sehr fein gepulverte Oxim in Acetylchlorid aufschlemmt, wobei nach einigem Stehenlassen das ganze zu einem Brei von ausgeschiedenem Chlorid erstarrt. Dasselbe wurde auf porösem Thon möglichst schnell abgepresst und sofort analysirt.

Ber. für $C_{10}H_9NClBrO_3$		Gefunden
Cl	11.55	11.47 pCt.

Das Chlorid bildet ein weisses Krystallmehl, das keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt. Bei 120° fängt es an zu sintern, ist aber erst

[1]) Ann. Chem. Pharm. 143, 247.

bei 150° völlig geschmolzen. An der Luft zersetzt es sich schnell ganz wie die übrigen bis jetzt untersuchten, analogen Verbindungen. Durch die Einwirkung von Wasser entsteht die

Acetylverbindung, $Br.C_6H_4.C(OH)_2.CH:NOCOCH_3$,

kurze, mikroskopische, rein weisse Nädelchen (aus Aceton), die bei etwa 153° nicht ganz scharf unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist in Aether, Chloroform und Benzol schwer, in Aceton mässig, in Alkohol leicht löslich. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt.

Ber. für $C_{10}H_{10}NBrO_4$		Gefunden
C	41.67	41.64 pCt.
H	3.47	3.65 »
N	4.86	4.68 »
Br	27.78	27.99 »

Durch Natronlauge wird der Körper in

Parabrommandelsäure, $Br.C_6H_4.CH(OH).COOH$,

übergeführt. Diese Säure wurde in der früher bei den Toluyl- und Xyloylverbindungen beschriebenen Weise isolirt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Feine, weisse Nadeln, die in Alkohol und Aether sowie in heissem Chloroform und Benzol leicht löslich sind. Von Wasser werden sie ebenfalls in reichlicher Menge aufgenommen.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_7BrO_3$		Gefunden
C	41.59	41.59 pCt.
H	3.03	3.23 »
Br	34.58	34.45 »

Die Säure schmilzt bei 117—118°.

Upsala. Chemisches Laboratorium der Universität.

512. P. W. Abenius und H. G. Söderbaum: Ueber einige aromatische Tetraketone.

(Eingegangen am 28. November.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) hatten wir vor etwa Jahresfrist die von uns bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Benzoïn des Phenylglyoxals

$$C_6H_5 . CO . CH(OH) . CO . CO . C_6H_5$$ [2])

erhaltenen Resultate skizzirt und eine nähere Prüfung dieser Reaction auf ihre allgemeine Giltigkeit in Aussicht gestellt.

Es hatte sich damals ergeben, dass der fragliche Körper unter den erwähnten Bedingungen in das um 1 Atom Sauerstoff reichere Hydrat des Diphenyltetraketons,

$$C_6H_5 . CO . C(OH)_2 . CO . CO . C_6H_5,$$

übergeht. In der Folge haben wir nun einerseits das Verhalten des genannten Polyketons gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin näher studirt, andererseits die Untersuchung auf analog constituirte alkyl- und halogensubstituirte Derivate ausgedehnt.

Um die wichtigsten der bisher gemachten Beobachtungen kurz zusammenzufassen, sei es gleich hier bemerkt, dass sowohl das Benzoïn des Phenylglyoxals — welches wir im Folgenden kurzweg als Benzoylformoïn[3]) bezeichnen werden — als auch das Diphenyltetraketon nur mit zwei Molekülen Hydroxylamin reagiren, und zwar werden dabei die beiden äusseren, dem Phenyl benachbarten Carbonylgruppen an der Reaction betheiligt, während die inneren ihren Ketoncharakter eingebüsst zu haben scheinen. Dass z. B. dem aus Diphenyltetraketon und Hydroxylamin dargestellten Dioxim in der That die durch die Formel

$$C_6H_5 . C(:NOH) . CO . CO . C(:NOH) . C_6H_5$$

ausgedrückte Constitution zukommt, geht schon daraus zur Genüge hervor, dass der Körper beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes in Benzonitril und Oxalsäure zerfällt, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C & CO . CO . & C . C_6H_5 \\ \vdots & & \vdots \\ N & OH \quad HO & N \end{matrix} = 2\,C_6H_5 . CN + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

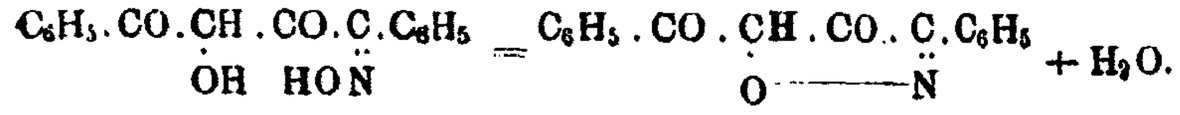
Das Benzoylformoïn reagirt sowohl mit einem als mit zwei Molekülen Hydroxylamin. Die dabei zweifelsohne zunächst entstandenen

[1]) Diese Berichte XXIV, 3033.

[2]) Vergl. diese Berichte XXIV, 1386.

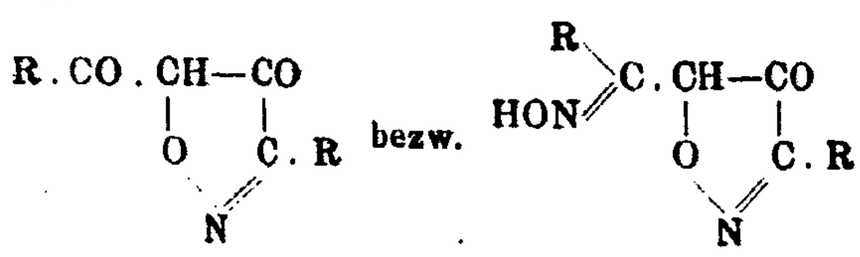
[3]) Eine Benennung, die aus »Benzoylformaldehyd« in ganz derselben Weise abgeleitet wird, wie z. B. »Benzoïn« aus »Benzaldehyd«.

Mono- und Dioxime haben indessen nicht isolirt werden können, weil sie unter Ringschliessung sofort Anhydride bilden im Sinne der Gleichung:



$$C_6H_5.CO.\underset{OH}{\overset{|}{C}}H.CO.\underset{HO}{\overset{||}{C}}.C_6H_5 = C_6H_5.CO.\underset{O}{\overset{|}{C}}H.CO.\underset{N}{\overset{||}{C}}.C_6H_5 + H_2O.$$

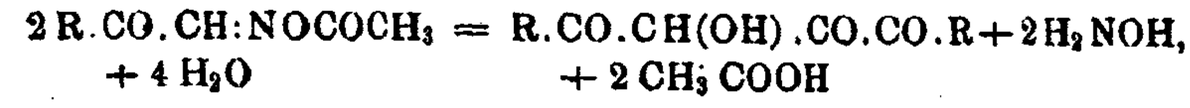
Man erhält so gemischte fünfgliedrige Ringsysteme von dem allgemeinen Typus



$$R.CO.CH{-}CO \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} R \\ HON \end{matrix}\!\!>\!C.CH{-}CO$$

oder Keto-azoxole, wie sie nach der Widman'schen Nomenclatur zu nennen sind. Ausserdem erhielten wir durch einen nebenbei verlaufenden Reductionsprocess stets einen dritten, stickstofffreien Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_4$, dessen Constitution bei der geringen uns zu Gebote stehenden Quantität einstweilen nicht sicher ermittelt werden konnte.

Die Reaction, nach welcher das Hydrat eines acetylirten aromatischen Isonitrosoketons beim Behandeln mit Natriumcarbonat unter Abspaltung des Stickstoffs und Zusammentreten von je zwei Molekülen in ein »Formoïn« übergeht:



$$2\,R.CO.CH{:}NOCOCH_3 = R.CO.CH(OH).CO.CO.R + 2\,H_2NOH,$$
$$+ 4\,H_2O \qquad\qquad + 2\,CH_3COOH$$

scheint übrigens eine generelle zu sein. Wir haben zunächst die Acetylverbindungen der *p*-Toluyl-, 1, 3, 4-Xyloyl- und *p*-Brombenzoylformoxime in dieser Hinsicht geprüft und zwar stets mit positivem Erfolg. Bisweilen hat es sich als zweckmässig erwiesen, statt Sodalauge eine alkoholische Lösung von Kaliumcyanid als Condensationsmittel zu verwenden. Auffallender Weise genügten dabei schon sehr kleine Mengen des genannten Salzes, um diese ziemlich complicirte und tiefgreifende Reaction (Verseifung, Abspaltung der Oximidogruppe, Condensation) bereits in der Kälte fast momentan zu bewirken.

Die neu dargestellten Formoïne lassen sich sämmtlich durch kalte concentrirte Salpetersäure mit derselben Leichtigkeit oxydiren, wie dies mit dem zuerst studirten Benzoylformoxim geschah. Die dabei gebildeten Tetraketone sind im Entstehungsaugenblicke wasserfrei und mehr oder weniger roth gefärbt; die meisten nehmen jedoch sofort 1 Molekül Wasser auf und gehen in blassgelbe Hydrate über.

Nur das Xyloyltetraketon wurde im wasserfreien Zustande erhalten; indessen konnte auch hier z. B. durch anhaltendes Kochen mit wässrigem Alkohol die Hydratisirung herbeigeführt werden.

Benzoylformoïn, $C_6H_5 . CO . CH(OH) . CO . CO . C_6H_5$.

Ausser nach der Methode, welche der Eine von uns früher angegeben hat (l. c.), lässt sich diese Verbindung sehr bequem in folgender Weise darstellen: 10 Theile des acetylirten Benzoylformoxims werden in die Lösung von 1 Theil Cyankalium in 50procentigem Alkohol eingetragen. Die Lösung erfolgt in kurzer Zeit leicht und vollständig. Wird alsdann die klare rothgelbe Flüssigkeit vorsichtig mit Wasser versetzt, so scheidet sich das gebildete Formoïn krystallinisch und in reinem Zustande ab. Die Ausbeute steht der mittels der älteren Methode erzielten nicht nach.

Benzoylformoïn und Hydroxylamin.

Die Reaction zwischen diesen beiden Körpern ist eine ziemlich complicirte, indem dabei nicht weniger als vier verschiedene Substanzen gebildet werden. Es sind dies die beiden schon Eingangs erwähnten Oximanhydride, der stickstofffreie Körper $C_{18}H_{16}O_4$ und das Oxim des Diphenyltetraketons. Zur Darstellung und Trennung derselben, welche Anfangs einige Schwierigkeiten darbot, wurde nach mehreren Versuchen schliesslich folgendes Verfahren eingeschlagen.

Das Benzoylformoïn wurde in ziemlich viel Alkohol gelöst, mit seinem gleichen Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, das Gemisch sodann auf dem Wasserbade bis zur Abscheidung glänzender Krystallschuppen ca. 1 Stunde erhitzt und nachher 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es krystallisirt dabei ein Gemenge der beiden Azoxole und des stickstofffreien Körpers aus, während die Mutterlauge ausser schmierigen Nebenproducten hauptsächlich das Dioxim des Tetraketons enthält. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird sodann in siedendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten zunächst ein Gemenge von gelblichen Schuppen (das Anhydrid des Monoxims) und dicken, gelben, rhombischen Prismen (der stickstofffreie Körper) anschiesst. Die Ersteren werden in der Mutterlauge aufgeschlemmt und sammt dieser von den verhältnissmässig schweren prismatischen Krystallen abgegossen. Die alkoholische Flüssigkeit wird nachher bis zur vollständigen Auflösung der darin suspendirten Schüppchen erwärmt und das beim Erkalten in etwas reinerem Zustande wieder ausgeschiedene Anhydrid des Monoxims sofort abfiltrirt. Wird nun das davon ablaufende Filtrat eingeengt, so erhält man eine zweite Krystallisation, die zum Theil aus noch einer Menge der stickstofffreien Substanz, zum Theil aus dem Anhy-

dride des Dioxims besteht. Durch mechanisches Auslesen der durch ihre verschiedene Färbung und Form gekennzeichneten Krystalle sowie durch mehrfaches Umkrystallisiren gelingt es schliesslich, auch diese beiden Verbindungen in reinem Zustande zu isoliren.

Anhydrid des Monoxims, $C_6H_5.CO.\underset{\dot{O}}{CH}.CO.\underset{\ddot{N}}{C}.C_6H_5$.

Wird zweckmässig aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, wobei sich der Schmelzpunkt auf 175° einstellt. Der Körper ist in Aether und heissem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Schöne gelbe, glänzende Schuppen, die sich am Lichte etwas dunkler färben. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{16}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	72.45	72.45 pCt.
H	4.15	4.42 »
N	5.28	5.44 »

Bei einem Versuche, den Körper durch zweistündiges Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung weiter zu oximiren, wurde er grösstentheils in unverändertem Zustande zurückgewonnen.

Anhydrid des Dioxims, $C_6H_5.C(:\dot{N}OH).\underset{\dot{O}}{CH}.CO.\underset{\ddot{N}}{C}.C_6H_5$.

Dicke, schwach gelbliche, rhomboëderähnliche Krystalle (aus Alkohol), die am Lichte eine braungelbe Farbe annehmen. Der Körper ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich; er sintert bei 185° und schmilzt unter Zersetzung bei 191°. Analyse:

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C	68.57	68.84 pCt.
H	4.29	4.82 »
N	10.00	10.26 »

Die stickstofffreie Verbindung, $C_{18}H_{16}O_4$,

bildet dicke, gelbe, rhombische Prismen (aus Alkohol), die sich in warmem Aceton leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Aether und Eisessig schwer lösen. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die mit der empirischen Formel $C_9H_8O_2$ übereinstimmen. Die Zusammenzetzung des Acetylderivates (siehe unten) zeigte jedoch, dass der Körper dimolecular ist.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$	Gefunden	
C	72.97	72.70	72.59 pCt.
H	5.41	5.59	5.44 »

Derselbe Körper entsteht auch beim Reduciren des Benzoylformoïns mit Zinnchlorür und Salzsäure. Seine Constitution lässt sich vor der Hand nicht sicher entscheiden; es sollen aber noch Versuche in dieser Richtung angestellt werden.

Das Acetylderivat der soeben beschriebenen stickstofffreien Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kurzen, weissen, zu Warzen vereinigten Prismen, die bei 121—122° schmelzen. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{18}H_{15}O_4 . COCH_3$ stimmende Zahlen.

Ber. für $C_{20}H_{18}O_5$		Gefunden
C	71.00	71.14 pCt.
H	5.33	5.70 »

Dioxim des Diphenyltetraketons, $C_6H_5 . C(:NOH) . CO . CO . C(:NOH) . C_6H_5$.

Findet sich, wie schon erwähnt, in der Mutterlauge von den drei soeben besprochenen Verbindungen. Nach dem fast vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels wurde es als ein fester, von einem braunen Oele durchtränkter Körper erhalten, der sich durch mehrfaches Umkrystallisiren zunächst aus Benzol, dann aus verdünntem Alkohol reinigen liess. Dass eine Verbindung von obiger Zusammensetzung bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylformoïn entsteht, kann nicht allzusehr befremden in Anbetracht des Umstandes, dass das genannte Formoïn sehr leicht, ja sogar schon bei häufigem Umkrystallisiren wenigstens theilweise oxydirt wird.

Am zweckmässigsten wird der Körper selbstverständlich aus dem

Diphenyltetraketon und Hydroxylamin

dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung des Ketons mit einer berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und während ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich prachtvolle, farblose Prismen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 176° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallalkohol, das im Exsiccator allmählich, beim Erhitzen auf 80° sofort entweicht. Der Körper ist in Chloroform und Benzol leicht löslich. Analyse:

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_4$		Gefunden [1])	
C	64.87	—	64.66 pCt.
H	4.05	—	4.44 »
N	9.45	9.66	9.43 »

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_4 + C_2H_5OH$		Gefunden	
C_2H_5OH	13.45	13.60	13.54 pCt.

[1]) Analyse I bezieht sich auf Material, das aus Benzoylformoïn dargestellt worden ist; II wurde aus Diphenyltetraketon gewonnen.

Beim Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 190° wird das Dioxim in Benzonitril und Oxalsäure zerlegt. Ersteres wurde als farbloses, überdestillirendes Oel erhalten, das durch seinen charakteristischen Geruch sowie durch seine mittels Wasserstoffhyperoxyds bewirkte Umwandlung in Benzamid (Schmp. 128°) identificirt wurde. Im Destillationsrückstande wurde Oxalsäure in der üblichen Weise nachgewiesen.

Als wir eine alkoholische Lösung des Benzoylformoxims mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelten, erhielten wir stets — auch wenn in der Kälte operirt wurde — braune, mehr oder weniger harzige Producte, aus denen nur eine sehr geringe Menge eines krystallisirenden, bei etwa 262° schmelzenden Körpers isolirt werden konnte. Der schlechten Ausbeute wegen haben wir indessen auf eine nähere Untersuchung desselben verzichtet.

Bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf das Diphenyltetraketon resultiren wenigstens zwei krystallisirende Verbindungen, deren Trennung sich mittels Aether unschwer bewerkstelligen liess. Die Zusammensetzung derselben zeigte indessen, dass die Reaction in ganz abnormer Weise verlaufen war.

Der ätherlösliche Körper krystallisirt (aus Alkohol) in äusserst feinen, seidenglänzenden, bei 167° constant schmelzenden Nädelchen, die einen Stich ins Gelbliche zeigen. Die Analyse ergab 71.97 pCt. Kohlenstoff, 6.23 pCt. Wasserstoff und 17.06 pCt. Stickstoff. Die Formel $C_{20}H_{20}N_4O$ (?) verlangt: 72.29 pCt. Kohlenstoff, 6.02 pCt. Wasserstoff und 16.87 pCt. Stickstoff.

Der in Aether schwer lösliche Körper schiesst aus Alkohol in farblosen Nadeln an, die bei 184° constant schmelzen und bei der Verbrennung die folgenden Zahlen lieferten: 68.37 pCt. Kohlenstoff, 5.81 pCt. Wasserstoff und 11.96 pCt. Stickstoff, während sich für die Formel $C_{20}H_{19}N_3O_3$ (?) 68.77 pCt. Kohlenstoff, 5.44 pCt. Wasserstoff und 12.03 pCt. Stickstoff berechnen.

Aller Wahrscheinlichkeit nach tritt bei dieser Reaction eine Sprengung der Carbonylkette ein.

p-Toluylformoïn, $\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{C}O . CH(OH) . CO . \overset{4}{C}O . C_6H_4 . \overset{1}{C}H_3$.

Die Ueberführung des acetylirten *p*-Toluylformoxims (Schmp. 148°, siehe die vorstehende Abhandlung) in das zugehörige Formoïn wird am zweckmässigsten mittelst Kaliumcyanids ganz in der Weise bewirkt, wie dies oben für die homologe Benzoylverbindung beschrieben worden ist. Das sich auf Zusatz von Wasser in reichlicher Menge abscheidende Formoïn wird sogleich in reiner Form erhalten. Aus der Mutterlauge bekommt man beim Ansäuern als Nebenproduct stets

eine geringe Quantität *p*-Toluylsäure (Schmp. 178—179°). Dieselbe Säure entsteht desgleichen und zwar in erheblicher Menge, wenn Sodalauge als Condensationsmittel verwendet wird, weshalb letztere Methode sich hier als weniger vortheilhaft erwies.

Das *p*-Toluylformoïn bildet hochgelbe mikroskopische Kryställchen, die sich bei etwa 140° röthlich färben und bei 161° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. In kaltem Benzol ist der Körper spärlich, in heissem etwas reichlicher löslich, in kaltem Alkohol und Aether löst er sich ausgiebig.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$	Gefunden
C	72.97	72.77 pCt.
H	5.41	5.52 »

Die Verbindung besitzt schwach saure Eigenschaften und wird von Alkalien in reichlicher Menge mit intensiv rothgelber Farbe aufgenommen.

Hydrat des Di-*p*-Toluyltetraketons,

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{C}O . C(OH)_2 . CO . \overset{4}{C}O . C_6H_4 . \overset{1}{C}H_3.$$

Beim Eintragen des *p*-Toluylformoxims in mässig starke Salpetersäure (vom spec. Gew. 1.3) zerfliesst es sofort zu einem rothen Oele, welches indessen bald wieder erstarrt und gelbe Farbe annimmt. Behufs der Reinigung wurde das Product aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und daraus in langen schwefelgelben Prismen oder Nadeln erhalten, die bei 88° constant zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Das Keton löst sich in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht, in heissem Schwefelkohlenstoff ebenfalls leicht, schwerer in Benzol und Eisessig. Aus der intensiv roth gefärbten Schwefelkohlenstofflösung scheidet sich der Körper bisweilen in prachtvollen, dicken, centimeterlangen Prismen aus, die Krystallschwefelkohlenstoff enthalten.

Die Analyse gab der Theorie entsprechende Werthe:

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_5$	Gefunden
C	69.23	68.98 pCt.
H	5.13	5.18 »
	Ber. für $2C_{18}H_{16}O_5 + CS_2$	Gefunden
	CS_2 10.85	11.44 pCt.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung erwärmt, liefert das Di-*p*-toluyltetraketon ein

Dioxim, $CH_3 . C_6H_4 . C(:NOH) . CO . CO . C(:NOH) . C_6H_4 . CH_3$,

das aus Weingeist in glänzenden, farblosen Blättchen anschiesst, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten und bei 181° unter Zersetzung

schmelzen. Das Oxim ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser wenig löslich.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
N 8.64	8.7 pCt.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_4 + C_2H_5OH$	Gefunden
$C_2H_5 . OH$ 12.43	12.93 pCt.

Xyloylformoïn, $(\overset{1,3}{C}H_3)_2C_6H_3 . \overset{4}{C}O . CH(OH) . CO . \overset{4}{C}O . C_6H_3(\overset{1,3}{C}H_3)_2$.

Das Hydrat des acetylirten Xyloylformoxims[1]) wurde in auf 40—50° erwärmte Sodalauge vom spec. Gew. 1.14 unter Umrühren portionenweise eingetragen, die gelbrothe Lösung mit Wasser verdünnt, von einer geringen Trübung filtrirt und mit Schwefelsäure neutralisirt.

Hochgelber, feinkörniger Niederschlag, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Petroläther. Krystallisirt in feinen Nadeln (aus Petroläther), wird indessen schon beim Umkrystallisiren theilweise oxydirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 155°.

Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$	Gefunden
C 74.07	74.15 pCt.
H 6.17	6.07 »

Dixylyltetraketon, $(\overset{1,3}{C}H_3)C_6H_3 . \overset{4}{C}O . CO . CO . \overset{4}{C}O . C_6H_3(\overset{1,3}{C}H_3)$,

wurde aus der letzterwähnten Verbindung mittels kalter concentrirter Salpetersäure (vom spec. Gew. 1.4) in der üblichen Weise dargestellt. Das Formoïn nimmt beim Eintragen in die Säure ohne zu schmelzen sofort eine intensiv rothe Farbe an, die auch beim längeren Stehenlassen nicht verändert wird. Der neue Körper wurde aus kochendem Schwefelkohlenstoff in schönen, glänzenden, scharlachrothen Nadeln erhalten, die bei 180° schmelzen. Er ist indifferent gegen Alkalien und Säuren und in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol etc. schwer löslich. Eisessig nimmt ihn in der Siedehitze verhältnissmässig leicht auf.

Ber. für $C_{20}H_{18}O_4$	Gefunden	
C 74.53	74.10	74.12 pCt.
H 5.59	5.71	5.67 »

Wird das Dixylyltetraketon in Eisessig gelöst und die Lösung mit ihrem mehrfachen Volumen Wasser versetzt, so entsteht zunächst eine gelbe Emulsion, die sich alsbald in einen krystallinischen Niederschlag umsetzt. Derselbe stellt ein Dihydrat des Tetraketons dar. Kurze, vierseitige, blassgelbe Prismen, die bei 100—100°, ohne sich

[1]) Vergl. die vorstehende Mittheilung.

zu verflüssigen, ihr Wasser allmählich verlieren und dann den Schmelzpunkt und die ursprüngliche rothe Farbe des wasserfreien Ketons zeigen. Das Hydrat entsteht auch beim anhaltenden Kochen des Tetraketons mit wässrigem Alkohol.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_6$	Gefunden
$2H_2O$	10.06	9.94 pCt.

p-Brombenzoylformoïn,

$$\overset{1}{Br} . C_6H_4 . \overset{4}{CO} . CH(OH) . CO . \overset{4}{CO} . C_6H_4 . \overset{1}{Br}$$

wird zweckmässig aus dem Hydrate des acetylirten *p*-Brombenzoylformoxims und Cyankalium in oben beschriebener Weise erhalten; Soda ist zur Darstellung des Körpers weniger geeignet. Gelber Niederschlag, der sich bei 110° roth färbt und bei 180° zu einer rubinrothen Flüssigkeit schmilzt. Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff etwas schwerer löslich. Er krystallisirt aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln in kleinen Prismen oder rectangulären Tafeln.

	Ber. für $C_{16}H_{10}Br_2O_4$	Gefunden
C	45.11	44.80 pCt.
H	2.35	2.67 «
N	37.50	37.85 «

Das *p*-Brombenzoylformoïn giebt mit concentrirter Salpetersäure (1.4) das

Hydrat des Di-*p*-bromphenyltetraketons,

$$\overset{1}{Br} . C_6H_4 . \overset{4}{CO} . C(OH)_2 . CO . \overset{4}{CO} . C_6H_4 . \overset{1}{Br}.$$

Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff), die bei 135° unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen und in Alkohol und Aether leicht, in Benzol mässig, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{16}H_{10}Br_2O_5$	Gefunden
C	43.48	43.55 pCt.
H	2.26	2.46 «

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala, chemisches Laboratorium der Universität.

513. H. Limpricht: Ueber Nitrososulfonsäuren.

(Eingegangen am 29. November.)

In einer Notiz (diese Berichte XXV, 75) theilte ich mit, dass sich bei Einwirkung von Natriumsulfit auf das Chlorür der Nitrobenzolsulfonsäure eine Nitrosobenzolsulfonsäure bilden solle. Im Verfolg der Untersuchung hat sich herausgestellt, dass hier nicht eine Nitrosobenzolsulfonsäure, sondern eine Nitrobenzolsulfinsäure vorliegt. Veranlasst wurde der Irrthum durch das Verhalten dieser Verbindung gegen Phenol und Schwefelsäure, wobei eine schön blaue Färbung entsteht (Liebermann's Reaction), welche als charakteristisch für die Nitrosoverbindungen gilt. Ich habe mich von dem Eintreten dieser Reaction bei allen bis jetzt hier dargestellten Nitrosulfinsäuren überzeugt: Sie wurde erhalten bei der nach verschiedenen Methoden gewonnenen *m*-Nitrobenzolsulfinsäure, bei der *o*- und *p*-Nitrotoluolsulfinsäure und bei der Nitronaphtalinsulfinsäure. Auch das *m*-Nitrobenzolsulfonbromür, $C_6H_4(NO_2)SO_2Br$, färbt sich mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure schön blau, aber nicht das Nitrobenzolsulfonchlorür.

Endlich muss ich noch erwähnen, dass — wie ich erst jetzt gefunden habe — schon Blomstrand in einer Notiz (diese Berichte III, 965) die Bildung von Toluolsulfinsäure bei Behandlung von Toluolsulfonchlorür mit Natriumsulfit beobachtet hat.

Greifswald, den 28. November 1892.

514. J. Abel: Ueber Condensation zwischen Formaldehyd und Naphtolen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. December.)

Claus und Trainer[1]) studirten zuerst die Einwirkung von Acetaldehyd auf Naphtole in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure und kamen zu dem Resultat, dass α-Naphtol ein wirkliches Condensationsproduct: Aethyliden-di-α-naphtol liefert, während β-Naphtol unter solchen Bedingungen eine acetalartige Verbindung erzeugt. — Es untersuchte dann Claisen[2]) eingehend die Einwirkung

[1]) Diese Berichte XIX, 3009..

[2]) Diese Berichte XIX, 3316. Ann. d. Chem. 237. 261.

der Aldehyde auf Naphtole, und es gelang ihm, je nach Leitung der Operation verschiedene Producte zu erhalten, und so zur Aufklärung des Verlaufs dieser Reaction beizutragen. Er zeigte, dass in manchen Fällen nicht gleich eigentliche Condensationsproducte, sondern zunächst acetalartige Verbindungen — allgemein genommen: $RCH(OC_{10}H_7)_2$ entstehen, die erst im weiteren Verlauf der Reaction durch Wanderung des Aldehydrestes in den Kern in die isomeren Verbindungen $RCH(C_{10}H_6OH)_2$ resp. unter Wasserabspaltung in deren Anhydride $RCH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O$ übergehen.

Auch eine Umwandlung der acetalartigen Körper in die wirklichen Condensationsproducte ist gelungen. Ein Unterschied äusserte sich in den beiden Naphtolen bei der Einwirkung von Benzaldehyd darin, dass α-Naphtol alkalilösliches Benzyliden-di-α-naphtol lieferte, während β-Naphtol, entsprechend den Operationsbedingungen, Acetal oder Anhydrid ergab.

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Einwirkung des Formaldehyds auf Naphtole; es zeigte sich, dass hier keine derartigen Differenzen zu beobachten sind. Beide Naphtole liefern in Alkalien lösliche Dinaphtolmethane.

Während des Niederschreibens dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Hosaeus[1]) in welcher das Condensationsproduct von β-Naphtol und Formaldehyd bereits beschrieben wird. Die Darstellung geschah nach einem etwas abweichenden Verfahren.

Darstellung von β-Dinaphtolmethan: $CH_2(C_{10}H_6OH)_2$.

8 g β-Naphtol wurden unter Erwärmen in gleichen Volumtheilen Eisessig und Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 5 ccm rauchender Salzsäure sowie 3 g Methylal versetzt. Nach einigen Stunden trat beim Stehen unter gewöhnlicher Temperatur Ausscheidung weisser seidenglänzender Nadeln ein. Nach dem Abfiltriren konnten aus dem Filtrat bei längerem Stehen weitere Mengen der neuen Verbindung erhalten werden.

Beschleunigt wurde die Ausscheidung durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad. Sorgte man hierbei dafür, dass die Temperatur nicht zu hoch stieg, so trat keine Röthung und theilweise Zersetzung des Körpers ein, eine Erscheinung, welche bei hoher Temperatur sowie bei Anwendung namentlich concentrirterer Essigsäure zu beobachten war. Ausbeute ist annähernd quantitativ. 8 g β-Naphtol ergaben stets 8—8.2 g des Condensationsproductes.

An Stelle des Methylals kann man auch Formaldehyd anwenden. Man verfährt am besten folgendermaassen: 8 g β-Naphtol werden in

[1]) Diese Berichte XXV, 3213.

200 ccm 50procentiger Essigsäure unter Erwärmen gelöst und zu der warmen Lösung 5 ccm rauchender Salzsäure und die berechnete Menge einer titrirten Formaldehydlösung [1]) hinzugefügt. Nach wenigen Minuten erstarrt der ganze Gefässinhalt zu einem Brei eng verfilzter farbloser Nadeln.

Nach dem Absaugen und zweimaligen Umkrystallisiren ist das Condensationsproduct vollkommen rein. Es ist leicht löslich in verdünnter Lauge und wird auf Zusatz von Säuren in unveränderter Form abgeschieden. Es liegt also kein Acetal oder Anhydrid vor.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$		Gefunden	
C	84	83.8	83.64 pCt.
H	5.33	5.55	5.48 »

Das β-Dinaphtolmethan stellt lange seidenglänzende Nadeln dar, welche vollkommen geruchlos sind und sich mit Wasserdämpfen nicht destilliren lassen. Heisses Wasser löst es in nur ausserordentlich geringer Menge, und scheidet es beim Erkalten wieder vollkommen aus. In absolutem Alkohol, Methylalkohol und Aceton ist es leicht löslich. Von Benzol und Toluol wird es in der Wärme leicht aufgenommen, scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Löslich ist es in Aether und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Das β-Dinaphtolmethan schmilzt nicht glatt. Bei 180° tritt Röthung und Zusammensintern ein. Bei 188—189° ist es geschmolzen.

Mit Pikrinsäure bildet es eine in braunrothen Krystalldrusen auftretende Doppelverbindung, deren Schmelzpunkt bei 178—179° liegt.

Die bekannten Farbenreactionen der Naphtole mit Eisenchlorid und Chlorkalklösung treten nicht ein, mit ersterem entsteht nur eine geringe Missfärbung. Auch die Fichtenspanreaction versagt bei diesem Condensationsproduct.

Der Körper scheint ungiftig zu sein. Bei einer Anzahl von Versuchen, welche ich sowohl mit Hunden wie mit Kaninchen anstellte, wurden diesen Thieren täglich mehrere Gramm β-Dinaphtolmethan in den Magen eingeführt, um zu untersuchen, ob dasselbe ähnlich, wie es von Nencki [2]) für Naphtol angegeben ist in Verbindung mit Glycuronsäure den Organismus verlässt. Die Substanz wurde von den Thieren gut vertragen, Glycuronsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

[1]) Diese Berichte XVI, 1333.
[2]) Diese Berichte XIX, 1534.

Es ist schwer, die Constitution des β-Dinaphtolmethans genau zu ermitteln, nur soviel scheint sicher zu sein, dass der Aldehydrest nicht in Orthostellung zu den Hydroxylgruppen steht, da man wahrscheinlich unter diesen Umständen eine innere Anhydridbildung erhalten würde, wie sie Claisen bei der Condensation von β-Naphtol mit Aldehyden nachwies und welche doch wohl jedenfalls auf eine Orthostellung genannter Gruppen zurückzuführen ist.

Essigester des β-Dinaphtolmethans, $CH_2(C_{10}H_6OCOCH_3)_2$.

Die Darstellung gelingt unter Erzielung fast quantitativer Ausbeute, wenn man 2 Theile β-Dinaphtolmethan mit 12 Theilen Essigsäureanhydrid ungefähr 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei weisser Krystalle Nach dem Waschen mit Wasser, Natronlauge und Wasser wurden dieselben aus absolutem Alkohol, in welchem sie selbst in der Siedehitze ausserordentlich schwer löslich sind, umkrystallisirt. Der Ester bildet feine glänzende Nadeln, welche bei 212—213° schmelzen. Analyse:

Berechnet für $C_{25}H_{20}O_4$		Gefunden
C	78.12	78.06 pCt.
H	5.21	5.35 »

In Aceton und Chloroform ist er schon in der Kälte löslich, ziemlich schnell wird er von kaltem Benzol aufgenommen, weniger leicht von Aether; aus Eisessig lässt er sich umkrystallisiren.

Benzoësäureester des β-Dinaphtolmethans,
$CH_2(C_{10}H_6OCOC_6H_5)_2$.

2 g β-Dinaphtolmethan werden in 100 ccm 10procentiger Natronlauge gelöst und mit 6 ccm Benzoylchlorid solange geschüttelt, bis kein Geruch nach Benzoylchlorid mehr wahrnehmbar ist. Es scheidet sich nach kurzer Zeit der Ester in Form einer weissen scheinbar amorphen Masse aus. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt die Benzoylverbindung beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{35}H_{24}O_4$		Gefunden
C	82.66	82.48 pCt.
H	4.72	4.97 »

Die Verbindung ist in Benzol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte ziemlich leicht löslich.

Von Aether wird sie nur schwierig in Lösung gebracht. Von Eisesessig wird der Ester namentlich in der Wärme gelöst. Der Schmelzpunkt wurde bei 158—159° gefunden.

Phenylsulfonsäureester des β-Dinaphtolmethans, $CH_2(C_{10}H_6OSO_2C_6H_5)_2$.

Dieser aromatische Ester der schwefligen Säure kann in folgender Weise leicht gewonnen werden: 2 g β-Dinaphtolmethan werden in 60 ccm 10procentiger Natronlauge gelöst und nach Zusatz von 6 g Phenylsulfochlorid kräftig durchgeschüttelt. Es scheidet sich ein Oel aus, das aus einem Gemisch des Esters und des Phenylsulfochlorids besteht. Nach längerem Schütteln erstarrt dasselbe zu einer weissen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne farblose, stark lichtbrechende Prismen liefert. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 175°. — Der Ester ist sehr beständig; durch Kochen mit wässrigem Kali wird er nicht in seine Bestandtheile zerlegt. In Aceton, Chloroform und Benzol ist er in der Kälte leicht löslich; von Aether wird er nicht leicht gelöst. Aus Eisessig lässt er sich umkrystallisiren.

Dibenzolazo-β-dinaphtolmethan, $CH_2(C_{10}^{\beta}H_5OH.N:N.C_6H_5)_2$.

Man löst 12 g β-Dinaphtolmethan und 4 g Natron in 800 ccm Wasser und fällt das Naphtolmethan durch Zusatz von Salzsäure feinflockig aus. Hierauf wird eine concentrirte Lösung von 10.4 g salzsaurem Anilin hinzugefügt und dann, nachdem das Gemenge durch Eisstückchen gekühlt ist, eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in wenig Wasser zugesetzt. Die Mischung bleibt so gut wie farblos. Erst nach längerer Zeit und unter öfterem Umrühren tritt Bildung des Azokörpers ein. Setzt man gleich reichlich Alkali hinzu, so tritt unmittelbar Röthung ein, welche die Bildung des Farbstoffes anzeigt.

Es verhält sich das β-Dinaphtolmethan in dieser Beziehung vollkommen wie das β-Naphtol, welches auch in saurer Lösung schwer zur Bildung eines Farbstoffes neigt. — Nach dem Waschen mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und Umkrystallisiren aus Alkohol bildet der Azokörper schöne grünschillernde Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127 — 128°. Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Ber. für $C_{33}H_{24}O_2N_4$	Gefunden
C	77.95	77.62 pCt.
H	4.72	5.19 »
N	11.02	11.07 »

Das Dibenzolazo-β-dinaphtolmethan ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem; löslich ist es in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Ligroïn, Aceton, Schwefelkohlenstoff. In wässrigem Alkali ist die Verbindung unlöslich. Auch hierin

verhält sie sich wie das analoge Derivat des β-Naphtols. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit fuchsinrother Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der ursprüngliche Körper aus. Auch concentrirte Salzsäure löst die Verbindung zu einer prachtvoll rothen Flüssigkeit.

Dinitroso-β-dinaphtolmethan, $CH_2(C_{10}H_5ONOH)_2$.

Die Darstellung dieser Nitrosoverbindung gelingt leicht nach den für die Gewinnung der Nitrosonaphtole ausgearbeiteten Methoden. Zweckmässig setzt man zu einer kochenden alkoholischen Lösung von 10 Theilen β-Dinaphtolmethan und 10 Theilen Chlorzink eine concentrirte wässrige Lösung von 6 Theilen Natriumnitrit. Das ausgeschiedene Zinksalz wird durch Digeriren mit Natronlauge in das grün gefärbte Natronsalz übergeführt, und letzteres in der Kälte durch Salzsäure in die freie Nitrosoverbindung umgewandelt. Zur weiteren Reinigung löst man das so erhaltene Product in Soda und fällt von neuem mit Säure. Aus seinen Salzen wird der Nitrosokörper durch Säuren in Form kleiner gelber Nadeln gefällt, welche Krystallwasser enthalten. Man erhält die wasserfreie Verbindung beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Form brauner glänzender Blättchen. Das Verhalten ist sehr ähnlich dem des Nitrosonaphtols.

Zur Analyse wurde die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O_4$		Gefunden		
C	70.39	69.94	70.58	— pCt.
H	3.91	4.30	4 33	— »
N	7,82	—	—	7.82 »

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl's Verfahren ausgeführt, da nach der Methode von Dumas mehrfach zu geringe und wechselnde Zahlenwerthe erhalten wurden (vergl. diese Berichte XXV, S. 2357).

Das Dinitroso-β-dinaphtolmethan schmilzt und zersetzt sich bei 106°; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Eisessig. Von Alkalien wird es mit grüner Farbe aufgenommen.

Einwirkung von Cl. Br. J auf β-Dinaphtolmethan.

Versetzt man eine Lösung von β-Dinaphtolmethan in Alkali mit Bromwasser, Chlorwasser oder Jodjodkaliumlösung, so scheidet sich momentan ein hellgelber krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser gewaschen. Die Verbindung ist frei von Halogen. Dieselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schön glänzende, schwefelgelbe Blättchen, welche bei 168—169° schmelzen.

Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem; ähnliche Lösungsverhältnisse gelten für Eisessig, aus dem sie ebenfalls umkrystallisirt werden können. Aether und Ligroïn lösen den Körper wenig, während er von Aceton, Chloroform und Benzol schon in der Kälte aufgenommen wird. In Alkali ist er selbst in der Wärme vollkommen unlöslich. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_2$	Gefunden			
C	84.56	84.79	84.33	84.46	pCt.
H	4.7	5.16	4.83	4.78	»

Der Körper scheint in nachstehender Weise gebildet zu sein:

$$CH_2<\begin{matrix}C_{10}H_6ONa\\C_{10}H_6ONa\end{matrix} + Br_2 = 2NaBr + CH_2<\begin{matrix}C_{10}H_6 . O\\C_{10}H_6 . O\end{matrix}$$

Er würde demnach eine ähnliche Constitution haben wie die Chinone. Durch die beiden Sauerstoffatome der Naphtole, indem diese je eine Valenz umtauschen, wird noch eine zweite Bindung zwischen den schon durch CH_2 zusammengehaltenen Kernen bewirkt, während bei den Anhydriden Claisen's der Ring durch ein Atom Sauerstoff geschlossen ist.

Um Belege für die Constitution des Körpers, welchen man Diketodinaphtylmethan nennen kann, zu erbringen, wurde sein Verhalten gegen Reductionsmittel geprüft. Löst man die Verbindung in wenig Eisessig in der Wärme, so tritt nach Zusatz geringer Mengen Zinkstaub direct Entfärbung der anfangs gelb aussehenden Lösung ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, reines β-Dinaphtolmethan darstellt.

Weiterhin wurde die Einwirkung von Hydroxylamin studirt. Wird ein Molekül der Diketoverbindung in siedendem Alkohol gelöst und nach Hinzufügen von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure mit 2 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin, welches in wenigen ccm Wasser gelöst ist, versetzt, so röthet sich die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken und bald findet Ausscheidung kleiner gelber Nädelchen statt, deren Menge bei weiterem Kochen zunimmt.

Analysenresultate:

	Ber. für $C_{21}H_{13}NO$	Gefunden				
C	85.42	85.50	85.48	—	—	pCt.
H	4.41	4.65	4.47	—	—	»
N	4.75	—	—	4.29	4.47	»

Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl.

Die Analyse ergiebt, dass sich trotz Anwendung eines Ueberschusses von Hydroxylamin ein Monoxim gebildet hat,

$$CH_2<\begin{matrix}C_{10}H_6 . N . OH\\C_{10}H_6 . O\end{matrix}$$

dass aber aus diesem noch ein Molekül Wasser ausgetreten ist. Dem entstandenen Körper kommt also, unter der naheliegenden Annahme, dass das Hydroxyl mit einem Wasserstoff der Methylengruppe ausgetreten ist, folgende Constitution zu:

$$CH<\begin{matrix}C_{10}H_6 . \dot{N}\\ C_{10}H_6 . \dot{O}\end{matrix}$$

Die Verbindung ist in Kalilauge selbst beim Erwärmen vollkommen unlöslich. In den organischen Lösungsmitteln ist der Körper sehr schwer löslich. So wird er von Aceton, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroïn entweder garnicht oder in ausserordentlich geringer Menge aufgenommen. In siedendem Eisessig ist er noch am leichtesten löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet die Verbindung eine schöne rothe Lösung. In concentrirter Salzsäure ist sie vollkommen unlöslich, selbst beim Erwärmen, doch nehmen die Krystalle eine zinnoberrothe Farbe an; beim Neutralisiren der Säure durch Alkali erhalten sie die ursprüngliche gelbe Färbung zurück. *Der Schmelzpunkt* des Körpers liegt sehr hoch.

α-Dinaphtolmethan.

Löst man 16 g α-Naphtol in 300 ccm 50 procentiger Essigsäure und fügt hierzu 100 ccm rauchender Salzsäure und 4 g 42 procentiger Formaldehydlösung, so trübt sich die Flüssigkeit nach wenigen Stunden; allmählich scheidet sich ein helles Oel aus, dessen Menge zunimmt. Beschleunigen kann man die Ausscheidung durch Erwärmen. Das Oel nimmt sehr schnell eine braune Farbe an. Nach dem Abgiessen der Essigsäure und mehrfachem Auskochen mit Wasser stellt die Verbindung eine braune spröde Masse dar, welche ziemlich reines α-Dinaphtolmethan ist.

Dasselbe löst sich leicht in verdünnter Natronlauge mit schöner blauer Farbe und wird auf Zusatz von Säuren in braunen Flocken ausgefällt. Fügt man zu der alkalischen Lösung Bromwasser, so tritt auch hier Fällung eines braungefärbten Körpers ein. Die Verbindung ist nicht so leicht rein zu erhalten wie das Analogon des β-Naphtols, und sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Auch andere Phenole geben in ähnlicher Weise mit Formaldehyd behandelt Condensationsproducte. So liefert Thymol mit Formaldehyd eine sehr schön krystallisirende Verbindung, während das Guajakol, dem α-Naphtol ähnlich, ein Oel ergiebt, welches nach dem Entfernen unveränderten Guajakols eine spröde, hellgelb gefärbte alkalilösliche Masse darstellt.

Die Untersuchungen hierüber sind im Gange.

515. Friedrich Auerbach: Ueber ein neues Collidin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. December.)

Ebenso wenig, wie sich die Basengemenge des Steinkohlentheers oder des Dippel'schen Oels durch blosse, noch so oft wiederholte Fractionirung vollständig entwirren lassen, ebenso wenig stellen die durch die verschiedenen synthetischen Reactionen gewonnenen Pyridinbasen nach der Destillation chemische Individuen dar; meistens bilden sich mehrere Isomere neben einander, deren Siedepunkte so nahe liegen, dass man zur Trennung auf die verschiedene Löslichkeit der beiderseitigen Salze angewiesen ist. Besonders die Quecksilbersalze haben in dieser Beziehung, zur Isolirung einzelner Picoline und Lutidine, vorzügliche Dienste geleistet. Für das sogenannte Aldehydcollidin hat man bisher diesen Weg noch nicht eingeschlagen. Zwar haben Ador und Baeyer[1]), die Entdecker dieser Base, zur Feststellung ihrer Eigenschaften die Reinigung mittels des Platinsalzes ausgeführt, die späteren Autoren jedoch begnügten sich mit der Fractionirung, da sie den so erhaltenen Körper für einheitlich ansahen, obwohl sein Siedepunkt nicht constant ist und die verschiedenen Angaben über denselben zwischen 174 und 182° schwanken. Die Base, welche man jetzt nach dem Verfahren von Dürkopf[2]) und Plath[3]) aus Aldehydammoniak und Paraldehyd sehr bequem in grossen Mengen gewinnen kann, galt auf eine Notiz von Wischnegradsky[4]) hin lange Zeit für ein Trimethylpyridin, bis Dürkopf und Schlaugk[5]) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat seine Constitution als die eines α-Methyl-β'-Aethylpyridins bestimmten. Als ich grössere Mengen Aldehydcollidin (174—178°) genau nach dem Verfahren von Dürkopf und Schlaugk mit zweiprocentiger Chamäleonlösung in der Kälte oxydirte, erhielt ich ausser der einbasischen α'-Methylnicotinsäure und der zweibasischen Isocinchomeronsäure noch andere Oxydationsproducte, deren Zusammensetzung sich mit der angenommenen Constitutionsformel des Collidins nicht in Einklang bringen liess.

Vor allem trat in nicht unbeträchtlichen Mengen eine Säure vom Schmelzpunkt 158° auf, welche, in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten in schönen weissen Nadeln ausfiel, von der Zusammensetzung einer Methylpyridindicarbonsäure:

$$C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2 + 2\,H_2O.$$

[1]) Ann. d. Chem. 155, 294.
[2]) Diese Berichte XX, 444.
[3]) Inaug.-Dissert., Kiel 1889.
[4]) Diese Berichte XII, 1506.
[5]) Diese Berichte XVIII, 920 u. 3432; XX, 1660; XXI, 294.

Von dem Krystallwasser wird die Hälfte bei 100°, das zweite Molekül erst bei höherer Temperatur unter gleichzeitiger theilweiser Zersetzung entbunden.

Ber. für $C_8H_7NO_4$, $2H_2O$		Gefunden					
$1 H_2O$	8.29	8.30	8.25	—	—	—	— pCt.
C	44.24	—	—	44.42	44.67	—	— »
H	5.06	—	—	5.04	5.03	—	— »
N	6.45	—	—	—	—	6.5	6.9 »

Daneben hatte sich noch mindestens eine, mit der letztgenannten isomere Säure (Schmp. 178°) gebildet, die aber wegen ihrer Leichtlöslichkeit und ihres wechselnden Krystallwassergehaltes bis jetzt keine einwandfreien Analysen geliefert hat.

Diese Verbindungen konnten nur aus einem, dem Methyläthylpyridin beigemengten, dreifach substituirten Pyridin entstanden sein, und ich nahm daher Veranlassung, die Base auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen.

Mit Hülfe von Quecksilberchlorid gelang nicht nur der Nachweis, dass ein Gemenge zweier Körper vorlag, sondern auch die Reindarstellung beider. Nach den bisherigen Angaben — mit Ausnahme derjenigen von Ador und Baeyer, welche ein nur unter ganz bestimmten Bedingungen ausfallendes, in Nadeln krystallisirendes Quecksilbersalz erwähnen — soll salzsaures Collidin mit Sublimatlösung nur eine ölige Fällung geben. Wendet man jedoch einen grossen »Ueberschuss« von Quecksilberchlorid an, so fällt ein nach wenigen Augenblicken krystallinisch werdender Niederschlag, der, in kaltem Wasser schwer löslich, beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prachtvollen, anscheinend rhombischen Tafeln anschiesst. Dieselben haben den Schmelzpunkt 168° und die Zusammensetzung

Berechnet $6 HgCl_2 . C_8H_{11}N . HCl$		Gefunden		
Hg	67.35	67.37	—	pCt.
C	5.38	—	5.45	»
H	0.67	—	0.86	»

In Salzsäure ist das Doppelsalz sehr leicht löslich, was bei seiner Darstellung zu beachten ist: verhältnissmässig geringe Mengen freier Salzsäure genügen, um eine Fällung vollständig zu verhindern.

Das Oel stellt offenbar ein Salz mit geringerem Quecksilbergehalt dar; ein solches konnte aber auch krystallinisch erhalten werden, einmal aus Lösungen, die nicht genügend Sublimat zur Bildung des ersten Salzes enthielten, andererseits aber auch durch Auswittern von Quecksilberchlorid aus dem ersten Salze, als dieses längere Zeit in feuchtem Zustande an einem warmen Orte stand. Dieses zweite

Salz bildet schneeweisse, seidenglänzende, asbestartige, weiche Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 64° und die Zusammensetzung $5\,HgCl_2 . 2\,(C_8H_{11}N . HCl)$ zeigen:

	Berechnet	Gefunden
Hg	59.95	59.89 — pCt.
C	11.49	— 11.73 »
H	1.44	— 1.71 »

Während diese beiden Salze ein und derselben Base angehören, was durch ihre gegenseitige Umwandlung in einander bewiesen wurde, krystallisiren beim Concentriren der Mutterlaugen daneben noch schöne, zu Drusen verwachsene Prismen aus, welche, wie die weitere Untersuchung lehrte, das Quecksilbersalz einer neuen, isomeren Base darstellen. Sie haben in reinem Zustande den Schmelzpunkt 116° und die Zusammensetzung $7\,HgCl_2 . 2\,(C_8H_{11}N . HCl)$;

	Berechnet	Gefunden
Hg	63.35	63.13 — pCt.
C	8.67	— 8.72 »
H	1.09	— 1.20 »

Auch dieses Salz ist in Chlorwasserstoffsäure sehr leicht löslich; von heissem und kaltem Wasser wird es ungefähr in demselben Verhältniss, wie das erste Salz aufgenommen, so dass zur Trennung Alkohol angewandt wurde, in welchem das Salz der neuen Base in der Kälte schwer löslich ist. Doch ist auch so häufiges Umkrystallisiren nothwendig, bis der Schmelzpunkt, der dabei allmählich heruntergerückt, scharf bei 116° liegt.

Die aus dem ersten Quecksilbersalze wieder abgeschiedene Base muss als reines Aldehydcollidin angesehen werden; sie siedet constant zwischen 173 und 174° (uncorr.), hat bei 0° das specifische Gewicht 0.9369, bei 23° 0.9184 ($d_0 = 0.9389$ nach Dürkopf[1])) und die richtige Zusammensetzung:

	Ber. für $C_8H_{11}N$	Gefunden
C	79.29	79.17 — pCt.
H	9.11	9.12 — »
N	11.60	— 11.41 »

Ihre Salze schmelzen etwas höher als bisher angegeben wurde. Das Platinsalz bildet orangerothe Prismen, deren Identität mit dem Ador-Baeyerschen Collidinplatin Herr Dr. Milch feststellte, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Er theilt mir darüber Folgendes mit:

[1]) Diese Berichte XVIII, 920.

»An den von Auerbach dargestellten asymmetrischen Krystallen zeigen folgende, in zwei Zonen gelegene Winkel eine Uebereinstimmung mit dem von Ador und Baeyer dargestellten, von Groth gemessenen Collidinplatinchlorid (Ann. d. Chem. 155, S. 302):

	Ador u. Baeyer (Groth)	Auerbach (Milch)
b : p	= (010) : (110) = 51° 45′	51° 40′
b : p′	= (010) : (110) = 65° 17′	64° 30′ appr.
b : x	= (010) : (032) = 45° 28′	45° 32′
p′ : x	= (1̄10) : (032) = 77° 45′	77° 38′

Da a (100) an den mir vorliegenden Krystallen nur sehr schmal entwickelt ist, konnte der letzte von Groth gemessene Winkel a : b = (100) : (010) = 80° 34′ an den Krystallen Auerbach's nicht gemessen werden. Zwillingsbildung nach b (010), die Groth an dem Baeyer'schen Präparat auffand, fehlt den mir vorliegenden Krystallen«.

Die Krystalle verwittern keineswegs, wie Hesekiel [1]) angiebt, sondern bleiben, da sie kein Krystallwasser enthalten, auch bei 100° glänzend und schmelzen bei 182° ohne Zersetzung.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich; je nach Temperatur und Concentration fällt es ölig, in goldgelben glänzenden Nadeln oder durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 87° aus (Herzig [2]) giebt 69—71°, Hesekiel [1]) 72° an).

Das Pikrat ist schwer löslich; aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzende, oft federförmige Blättchen vom Schmelzpunkt 164° (157° nach Hesekiel [1]).

Aus dem bei 116° schmelzenden Quecksilbersalze wurde dagegen eine andere, neue Base abgeschieden; über festem Kali getrocknet sott sie bei 177° (uncorr.) [3]). Ihr Geruch ist von dem des anderen Collidins charakteristisch verschieden und nähert sich mehr den niederen Homologen. Ihre Isomerie mit dem Collidin wurde durch eine Analyse erwiesen:

	Ber. für $C_8H_{11}N$	Gefunden	
C	79.29	79.45	— pCt.
H	9.11	8.88	— »
N	11.60	—	11.52 »

[1]) Diese Berichte XVIII, 3095.

[2]) W. Monatsh. 1881, 401.

[3]) Die genauere Bestimmung des Siedepunktes, ebenso wie die des spec. Gewichtes behalte ich mir vor, bis ich grössere Mengen der Destillation unterwerfen kann.

Von Wasser wird sie etwas gelöst, die Lösung trübt sich beim Erwärmen mit der Hand und scheidet auf Zusatz von festem Kali die Base wieder ab.

Das Chlorhydrat bildet zerfliessliche Nadeln.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser und besonders in Salzsäure leicht löslich und krystallisirt in hell orangerothen rechtwinkligen Tafeln; fein zerrieben bilden dieselben ein gelbes Pulver, welches sich beim Erhitzen ohne Krystallwasserverlust dunkelroth färbt, um in der Kälte die helle Farbe wieder anzunehmen. Es schmilzt bei 183° unter lebhafter Gasentwicklung.

Ber. für $PtCl_6H_2 . (C_8H_{11}N)_2$		Gefunden
Pt	29.89	29.81 — pCt.
C	29.46	— 29.59 »
H	3.69	— 3.93 »

Mit Wasser mehrere Stunden lang gekocht giebt es keine Salzsäure ab; beim Concentriren krystallisirt dann nur unverändertes Salz aus.

Das Goldsalz fällt aus concentrirten Lösungen ölig, aus verdünnten in Krystallflittern, die beim Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser glänzende, federförmige Blätter bilden. (Schmp. 115°.)

Ber. für $AuCl_4H . C_8H_{11}N$	Gefunden
Au 42.77	42.80 pCt.

Das Quecksilbersalz ist schon oben beschrieben worden.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge kalt gesättigter Pikrinsäurelösung und concentrirt auf etwa das halbe Volumen, so fällt beim Erkalten das Pikrat in zarten, äusserst leichten und weichen Nadeln aus, welche, aus Wasser umkrystallisirt bei 123° ohne Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_8H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 16.04	16.07 pCt.

Was das Mengenverhältniss beider Basen in dem nach oft wiederholter fractionirter Destillation von 170—180° übergehenden Antheile betrifft, so scheint darin die Quantität der neuen Base nur 5—10 pCt. zu betragen. Durch einmalige Fällung mit einer ausreichenden Menge Quecksilberchlorid und einmaliges Umkrystallisiren lässt sich die erste Base in vorzüglicher Reinheit und ohne erheblichen Verlust gewinnen, während zur Isolirung der zweiten aus den Mutterlaugen eine mühsame und zeitraubende fractionirte Krystallisation erforderlich ist.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Eigenschaften der beiden Basen, verglichen mit den bisher für das Gemenge angegebenen.

	I.	II.	Gemenge
Base	Sdp. 173° (uncorr.)	Sdp. 177° (uncorr.)	Schmp. 174—178°
Platinsalz	Trikline Prismen Schmp. 182°, ohne Zersetzung	Rechtwinklige Tafeln Schmp. 183°, unter lebhafter Zersetzung	Schmp. 180°
Goldsalz	Schmp. 87°	Schmp. 115°	Schmp. 69—72°
Quecksilbersalz	Tafeln, Schmp. 168° Nadeln, » 64°	Prismen Schmp. 116°	ölig
Pikrat	Schwer lösliche Blättchen Schmp. 164°	Leicht lösliche Nadeln Schmp. 123°	Schmp. 157°

Ich werde nunmehr die beiden Basen einzeln der Oxydation unterwerfen, um zu prüfen, ob die oben beschriebenen, unerwartet entstandenen Säuren aus der neuen Base stammen. Ist dies der Fall, so muss dieselbe ein Trimethylpyridin, und zwar, da das symmetrische schon bekannt ist, ein unsymmetrisches Trimethylpyridin sein. Die Stellung der drei Methylgruppen muss sich aus der näheren Untersuchung jener Oxydationsproducte ergeben, über die ich demnächst berichten werde.

516. Friedrich Auerbach: Ueber eine Pipecolincarbonsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Dezember.)

Nachdem es Ladenburg gelungen war, die Anwendung seiner Reductionsmethode auf die Carbonsäuren des Pyridins auszudehnen, und von ihm[1]), Wendler[2]) und Karau[3]) die 3 Piperidinmonocarbonsäuren dargestellt worden waren, unternahm ich es, auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg, die beiden aus dem Aldehydcollidin durch Oxydation erhältlichen Säuren, die α'-Methylnicotinsäure und die Isocinchomeronsäure in ihre Hexahydroderivate überzuführen.

α'-Methylnicotinsäure wurde aus Aldehydcollidin nach der von Dürkopf[4]) angegebenen Methode durch *langsame Oxydation* in der

[1]) Diese Berichte XXIV, 640.
[2]) Diese Berichte XXV, 2768.
[3]) Diese Berichte XXV, 2772.
[4]) Diese Berichte XVIII, 920 : 3432.

Kälte dargestellt und in gelb gefärbten compacten Krystallen vom Schmelzpunkt 206—207° erhalten. Da bei einem Reductionsversuche mit Natrium und absolutem Aethylalkohol auf dem Wasserbade die Ausbeute nur gering war und der grössere Theil der unveränderten Säure als Chlorhydrat zurückgewonnen wurde, ging ich zur Anwendung von absolutem Amylalkohol und höherer Temperatur über. Unter diesen Bedingungen wird die Säure fast quantitativ in α'-Methylnipecotinsäure verwandelt. Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten mit Salzsäure zerlegt, vom Chlornatrium abgesaugt, der Amylalkohol durch Destillation im luftverdünnten Raum entfernt und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine bald erstarrende Masse, die in heissem Wasser aufgenommen und durch Ausschütteln mit Aether von den Schmieren befreit wird. In der wässrigen Lösung befindet sich das Chlorhydrat der reducirten Säure, welches zur Isolirung von geringen Mengen nicht hydrirter Säure durch die Nitrosoverbindung geführt wird. Dieselbe fällt beim Zusatz von Natriumnitrit und Salzsäure schon in der Kälte ölig aus, und hinterbleibt, mit Aether aufgenommen, beim Verdunsten des letzteren als schwach gelb gefärbtes Oel, ohne Neigung zum Erstarren; es besitzt den charakteristischen Geruch der Nitrosamine und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction. Chlorwasserstoff regenerirt daraus das Chlorhydrat der Methylnipecotinsäure, welches bei geeigneter Concentration seiner wässrigen Lösungen in weissen Nadeln (Schmp. 221 bis 222°) krystallisirt. Dieselben sind in Wasser, concentrirter Salzsäure, Methyl- oder Aethylalkohol ausserordentlich leicht löslich, in Aether, Chloroform, Aceton, Benzol und Benzin unlöslich. Aus einer äusserst concentrirten wässrigen Lösung krystallisirte das Salz bei monatelangem Stehen in grossen, durchsichtigen, farblosen Prismen. Aus den Mutterlaugen können durch Kochen mit Thierkohle, vollständiges Eindunsten und Aufstreichen des Rückstandes auf porösen Thon noch grössere Mengen fast reinen Chlorhydrates gewonnen werden. Dasselbe giebt beim Erhitzen kein Krystallwasser ab und hat die Formel $C_5H_9N.(CH_3).COOH.HCl$.

Ber. für $C_7H_{13}NO_2.HCl$		Gefunden				
C	46 79	46.45	46.83	—	—	pCt.
H	7.82	7.82	8.15	—	—	»
N	7.82	—	—	8.03	—	»
Cl	19.75	—	—	—	20.16	»

Zur Darstellung der freien Säure wurde die wässrige Lösung ihres Chlorhydrates mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd geschüttelt, nach beendigter Umsetzung abfiltrirt, das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und das klare Filtrat bis zur Syrup-

consistenz eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure bildeten sich Krystalle, die, durch Waschen mit einer geeigneten Mischung von Alkohol und Aether von der anhaftenden Mutterlauge befreit, wasserhelle, beiderseitig zugespitzte kleine Prismen darstellten. Dieselben geben beim Erhitzen auf 100° Krystallwasser ab, gleichzeitig aber tritt sehr leicht theilweise Zersetzung ein; die Analysen wurden daher mit vacuumtrockner Substanz ausgeführt:

Ber. für $C_7H_{13}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden		
H_2O	5.92	5.93	—	— pCt.
C	55.23	—	55.00	— »
H	9.23	—	9.35	— »
N	9.23	—	—	9.05 »

Die α'-Methylpipecolinsäure (α'-Methylhexahydronicotinsäure, α-Pipecolin-β'-carbonsäure) zeigt in beiderseitig geschlossener Capillare den Schmelzpunkt 239°, während im offnen Röhrchen allmähliche Zersetzung eintritt. Sie ist ausserordentlich hygroskopisch, in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol sehr leicht, in anderen organischen Flüssigkeiten nicht löslich: aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Aether ausgefällt. Ihre wässrige Lösung reagirt nur in einigermaassen concentrirtem Zustande deutlich sauer. Sie ist eine sehr schwache Säure, welche Ammoniak beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht festzuhalten vermag. Metallsalze konnten nicht erhalten werden.

Dagegen zeigt sie gleich ihren Homologen basische Eigenschaften. Die Salze, in denen sie als Base fungirt, haben jedoch mit der freien Säure die ausserordentliche Leichtlöslichkeit gemeinsam, so dass sie nur schwer in gut krystallinischem Zustande erhältlich sind.

Das Bromhydrat bildet feine Nadeln, die von Wasser und Alkohol spielend gelöst werden.

Das Platindoppelsalz bleibt beim Verdunsten seiner Lösungen fast immer als Syrup zurück; nur einmal bildeten sich einige hübsche Krystalle; nach ihrem optischen Verhalten, welches Hr. Prof. Hintze zu prüfen die Güte hatte, gehören dieselben dem asymmetrischen System an. Sie enthalten Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 100—110° entbunden wird, und schmelzen bei 199° unter Zersetzung. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

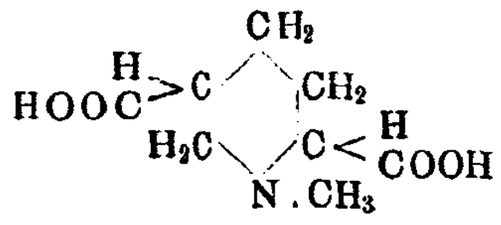
Das Golddoppelsalz erhält man, wenn man das Gemenge der Lösungen der Componenten mit etwas Salzsäure bis zur beginnenden Krystallisation eindampft, in ziemlich compacten Krystallen. Aus salzsäurehaltigem Wasser vorsichtig umkrystallisirt, zeigt es sich

wasserfrei und schmilzt bei 185°, nachdem es schon vorher zusammengesintert ist. Die Analysen bestätigen die Reinheit der Substanz:

Ber. für $C_7H_{13}NO_2 . HCl . AuCl_3$		Gefunden
Au	40.82	40.78 — pCt.
C	17.39	— 17.09 »
H	2.91	— 3.24 »

Seine neutrale Lösung zersetzt sich schon in der Kälte leicht; beim Kochen mit Wasser findet momentan reichliche Goldabscheidung unter gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung statt. Setzt man das Kochen nach der Entfärbung unter Hinzufügen von neuem Goldchlorid fort, so muss unter der Annahme, dass die Reaction nach der Gleichung verläuft: $(H_6)C_5H_3N(CH_3)COOH . HCl + 2\,AuCl_3 = 2\,Au + 6\,HCl + CO_2 + C_5H_4N(CH_3) . HCl$ die Lösung α-Picolin enthalten. Beim Concentriren des Filtrates tritt jedoch weitergehende Zersetzung ein und es konnte nur eine geringe Menge eines Goldsalzes vom Schmelzpunkt des α-Picolingoldes nachgewiesen werden.

Die Reduction der Isocinchomeronsäure, welche ich ebenfalls in Angriff genommen habe, bietet auch deshalb Interesse, weil dem *n*-Methylderivat der zu erwartenden Piperidinverbindung diejenige Constitution zukommen muss, welche Merling[1]) für die Tropinsäure in Anspruch nimmt:



Doch macht gerade hier die Hydrirung wegen der ausserordentlich geringen Löslichkeit der Isocinchomeronsäure in gewöhnlichem oder Amylalkohol Schwierigkeiten. Bis jetzt wurden nur kleine Mengen eines Chlorhydrates erhalten, das in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 235° krystallisirt.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3114.

517. C. Willgerodt: Zur Kenntniss aromatischer Jodidchloride, des Jodoso- und Jodobenzols.

(Eingegangen am 28. November.)

I. Jodidchloride.

Aromatische Jodidchloride bilden sich mit der grössten Leichtigkeit in der Weise, dass man aromatische Jodverbindungen, in denen das Jod am Kohlenstoff des aromatischen Kerns ruht, in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid oder in einem anderen Lösungsmittel, das von Chlor nicht oder doch nur schwierig angegriffen wird, auflöst und darauf ohne Zusatz eines Halogenüberträgers Chlor einleitet.

Schon im Jahre 1886 [1]) wurden von mir auf diesem Wege das Phenyljodidchlorid, das *p*-Bromphenyljodidchlorid, das *as*-Tribromphenyljodidchlorid, das *p*-Nitrophenyljodidchlorid, das *p*-Phenylendijodidtetrachlorid, sowie das *as*-Trijodhexachloridbenzol dargestellt.

Ueber die letzten beiden Verbindungen habe ich zu jener Zeit aus dem Grunde nicht berichtet, weil ich von ihnen keine stimmende Chlorbestimmung erzielen konnte.

Das *p*-Phenylendijodidtetrachlorid, $C_6H_4(JCl_2)_2$, stellt ein grüngelbes Pulver dar, dessen Zersetzungspunkt bei 155—156° liegt. Ist dies Product Luft und Licht ausgesetzt, so färbt es sich bald dunkler gelb und erleidet eine bestimmte Umsetzung; bei Luft- und Lichtabschluss dagegen behält es seine grüngelbe Farbe bei. Beim Titriren des durch abgewogene Mengen des Dijodidtetrachlorides aus wässerigen Jodkaliumlösungen ausgeschiedenen Jodes mit unterschwefligsaurem Natrium wurden 1. 28.8, 2. 28.4 pCt., statt 30.15 pCt. Chlor gefunden.

Das *as*-Trijodhexachloridbenzol, $C_6H_3(JCl_2)_3$, stand mir zu gedachter Zeit nur in sehr geringer Menge zur Disposition; es ist ein Körper, dessen Zersetzungspunkt bei 145° liegt. Die mit dieser Substanz auf titrimetrischem Wege ausgeführte Chlorbestimmung ergab nur 25.6, statt 31.8 pCt. Chlor.

Im Jahre 1886 vermochte ich auch vom Phenyljodidchlorid keine auf diese Verbindung genau stimmende Analyse zu erhalten: es wurde zu viel Kohlenstoff und zu wenig Chlor gefunden. Der Grund für obige Erscheinungen ist nunmehr von mir erkannt worden: die Jodidchloride setzen sich beim Liegen in mit Wasserdunst geschwängerter Luft mit dem Wasser unter Bildung von Salzsäure in der Weise um, dass sie Chlor abgeben und Sauerstoff dafür aufnehmen. Dass dem so ist, vermag man dadurch zu constatiren, dass man Phenyljodidchlorid mit Wasser übergiesst. Schon nach kurzem Stehen des Gemisches reagirt

[1]) Journ. für prakt. Chem. 33, 154—160.

das Wasser sauer und liefert mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber; die hinterbleibende feste, gelbe Masse wird dabei an Chlor ärmer.

Frisch dargestellte Jodidchloride, deren Krystalle eine glänzende Oberfläche zeigen, liefern beim Analysiren stets den richtigen Chlorgehalt. Reines Phenyljodidchlorid lieferte auf titrimetrischem Wege 1. 25.4, 2. 25.7, statt 25.8 pCt. Chlor. Es ist somit zweifellos, dass der Wasserdunst der Luft nicht nur das Opakwerden der Jodidchloride veranlasst, sondern auch die Zusammensetzung derselben ändert.

Bei jüngst von mir ausgeführten Versuchen Jodidchloridphenole darzustellen, habe ich folgende Erfahrungen gemacht:

1. Leitet man in eine Chloroformlösung von *o*-Jodphenol Chlorgas ein, so beginnt schon nach kurzer Zeit eine starke Salzsäureentwicklung; die dunkle Farbe der Lösung wird nach und nach lichter und es scheidet sich alsdann, vorzüglich bei tüchtigem Umrühren der Flüssigkeit, ein gelbes, krystallinisches Jodidchlorid aus, das sofort abzufiltriren, mit Chloroform auszuwaschen und abzusaugen ist, wenn man es eine kurze Zeit erhalten will. Dasselbe konnte nicht analysirt werden, da es schon nach einigen Minuten unter Jodabscheidung zerfliesst und schliesslich zu einem neuen festen, in Blättern krystallisirenden Körper führt. Aus wässerigen Jodkaliumlösungen deplacirt dieses Jodidchlorid sofort Jod.

2. Das 2-, 4-, 6-Trijodphenol, in Chloroform gelöst, lieferte beim Einleiten von Chlor keine feste Ausscheidung; es rauchte in diesem Falle auch keine Salzsäure ab, wohl aber wurde Jod durch Chlor substituirt. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein Oel von sehr intensivem Geruche.

II. Jodosobenzol und Derivate desselben.

1. Jodosobenzol, $C_6H_5.JO$.

Das Jodosobenzol gleicht in Bezug auf seine Umsetzungsfähigkeit mit Säuren den Oxyden zweiwerthiger Metalle; es ist ein Abkömmling des Phenyljodidchlorids, denn diese Verbindung ist in der That, wie ich später zeigen werde, salzsaures Jodosobenzol.

Zur Darstellung des Jodosobenzols durch Umsetzung des Phenyljodidchlorids eignen sich ausgezeichnet Natron- und Kalilauge, sowie kohlensaures Natron und kohlensaures Kali; überdies kann man auch Baryt- und Kalkwasser, sowie frisch gefälltes Silberoxyd zur Freimachung des Oxydes aus seinen Salzen verwenden.

Bei der praktischen Ausführung der Gewinnung des Jodosobenzols in grösserem Maasse wurden für gewöhnlich gegen 5 g Phenyljodidchlorid in Arbeit genommen; dasselbe wurde zunächst zerrieben, darauf mit einem Ueberschuss einer 4—5 pCt. Kalium- oder Natrium-

hydroxyd enthaltenden wässerigen Lauge übergossen, tüchtig durchgeschüttelt und darauf stehen gelassen. Bei der gegenseitigen Einwirkung ergab sich, dass zunächst die gelbe Farbe des Phenyljodidchlorids fast gänzlich verschwand, wobei indessen die Krystallstücke wasserhell und durchsichtig verblieben. Filtrirt man, nachdem das Gemenge ungefähr 5 Minuten zusammengestanden hat, einen Theil der Flüssigkeit ab und versetzt das Filtrat mit irgend einer Säure, so scheidet sich aus demselben eine weisse, flockige Masse ab, ein Zeichen dafür, dass die Umsetzung der auf einander reagirenden Körper ziemlich rasch von Statten geht.

Nach Verlauf von 15—20 Minuten beginnen die Phenyljodidchloridkrystalle opak zu werden, sie verlieren, indem sie undurchsichtig und immer dicker und dicker werden, schliesslich ihre Gestalt gänzlich und erscheinen alsdann, mit der Lupe betrachtet, als eine weissliche, amorphe Masse. Filtrirt man die alkalisch reagirenden Mutterlaugen nach 20—30 Minuten von dem festen Reactionsproduct ab, so erhält man selbstverständlich beim Auswaschen mit Wasser so lange alkalische Reaction, so lange die Lauge noch nicht vollständig ausgewaschen ist; sobald man aber die Lauge vollständig entfernt hat, schlägt die Reaction um, und es wird alsdann durch das Waschwasser blaues Lakmuspapier geröthet. Diese zuerst überraschende Erscheinung ist leicht zu erklären, sie findet nur dann statt, wenn die inneren Theile der Phenyljodidchloridkrystalle noch nicht gänzlich umgesetzt worden sind. Nach dem Auswaschen des Alkalis reagirt das Jodidchlorid mit dem Wasser unter Salzsäurebildung. — Niemals gewahrt man beim Auswaschen des Jodosobenzols mit Wasser eine saure Reaction, wenn man das Jodidchlorid und die Laugen 2—5 Stunden neben einander belässt, die aufeinander wirkenden Verbindungen von Zeit zu Zeit tüchtig durchschüttelt, und die sich zusammenklumpenden festen Massen mit einem Glasstabe an den Wänden des Glasgefässes zerreibt und vertheilt. Während der Zeit der Reaction prüfe man die Flüssigkeit öfters darauf, ob sie noch alkalisch reagirt; ist dies nicht der Fall, so hat man nochmals und zwar soviel Lauge hinzuzufügen, dass sie im Ueberschuss vorhanden ist. Schliesslich filtrire man die noch stark alkalisch reagirenden Mutterlaugen von dem festen, amorphen Rückstande ab und wasche denselben so lange aus, bis keine Reaction mit Lakmuspapieren mehr wahrzunehmen ist. Der so erhaltene Körper sieht, wenn er nicht länger als einige Stunden mit den Laugen in Berührung war, hellgelb aus; steht er mit denselben einige Tage lang zusammen, so dunkelt nicht nur die gelbe Farbe des erhaltenen festen Productes, sondern es nimmt auch die anfangs farblose Lösung eine gelbliche Farbe an. Beim Trocknen der gewonnenen festen Substanz an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wird sie etwas dunkler getärbt; durch fol-

gende Analysen ist erwiesen worden, dass in ihr das Jodosobenzol vorliegt:

	Ber. für C_6H_5JO	Gefunden
C	32.7	31.9 pCt.
H	2.27	2.2 »
J	57.7	57.6 »

Ob bei der Umsetzung des Phenyljodidchlorids mit Natronlauge u. s. w. zunächst das Jodosobenzolhydrat gebildet wird, konnte nicht erwiesen werden; beim Trocknen an der Luft erhält man stets Jodosobenzol. Die vollständige Umsetzung von Phenyljodidchlorid und Natronlauge verläuft also entweder nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . JCl_2 + 2\,NaOH = C_6H_5 . J(OH)_2 + 2\,NaCl$$

oder nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . JCl_2 + 2\,NaOH = C_6H_5 . JO = 2\,NaCl + H_2O.$$

Was die Eigenschaften des Jodosobenzols anbetrifft, so ist darüber zu sagen, dass dasselbe eine amorphe, gelbliche Verbindung repräsentirt, die einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, zunächst an das Chlorid erinnernden Geruch besitzt. Nach dem Berühren riechen indessen die Hände schon nach kurzer Zeit nach Laugen und Chlorkalk; überdies erinnert der Geruch an die Blüthen von Berberis vulgaris. Das Jodosobenzol hat keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen auf ungefähr 210° explodirt es mit starker Detonation; im Röhrchen sind nach der Explosion Joddämpfe wahrzunehmen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft das Jodosobenzol. Die Heftigkeit der Explosion dieses Körpers führte mich zuerst auf den Gedanken, dass in ihm ein Salz vorliege; beim Abglühen desselben mit Schwefelsäure hinterblieben indessen nur Spuren eines schwefelsauren Alkalis.

In kochendem Wasser löst sich das frisch gewonnene, noch feuchte Jodosobenzol in ziemlicher Menge auf; die wässerige Lösung ist vollständig neutral; beim Erkalten scheidet sich aus derselben ein Theil des Oxydes unverändert und zwar im amorphen, flockigen Zustande aus; nach tagelangem Stehen krystallisiren überdies an der Grenze des Lösungsmittels feine weisse Nädelchen aus, die ich für Jodobenzol halte. Nächst dem Wasser muss noch der Alkohol als ein Lösungsmittel für das Jodosobenzol angesprochen werden; dasselbe löst sich beim Kochen in Alkohol auf und scheidet sich aus demselben als gelblich amorphe Masse ab. Fast alle übrigen neutralen organischen Lösungsmittel, wie Aether, Petroläther, Aceton und Benzol, die von mir zur Auflösung der Substanz herangezogen wurden, nahmen davon fast nichts auf; auch Chloroform muss für dieselbe als ein schlechtes Lösungsmittel bezeichnet werden, denn es schieden sich nach dem

Verdunsten desselben nur ganz geringe Mengen des amorphen Jodosobenzols ab. Auf Anilin wirkt das Jodosobenzol explosionsartig unter Zischen ein, indem ersteres stark gebräunt wird. Kocht man Jodosobenzol mit Ameisensäure, so wird dieselbe zu Kohlensäure oxydirt; heftig wirkt dasselbe auch auf die Pikrinsäure ein. — Alle Säuren dagegen, die sich vom Jodosobenzol nicht oxydiren lassen, scheinen mit demselben salzartige Verbindungen bilden zu können, von denen bereits eine ganze Reihe dargestellt worden ist.

2. Essigsaures Jodosobenzol (Phenyljodacetat) der Formel $C_6H_5 . J(O_2C . CH_3)_2$.

Das essigsaure Jodosobenzol lieferte beim Analysiren folgende Daten:

	Berechnet	Gefunden
C	37.27	37.8 pCt.
H	3.41	3.9 »
J	39.4	39.1 »

Man erhält die vorstehende Verbindung, wenn man Jodosobenzol in Eisessig auflöst und die Lösung zur Krystallisation hinstellt. Hat man viel Substanz in Eisessig aufgelöst, so krystallisirt das Phenyljodacetat sofort in grossen, farblosen Prismen aus der Lösung aus; beim Verdunsten der Mutterlaugen werden überdies noch sehr schöne, wasserhelle, wohlausgebildete Krystalle erhalten, wie sie sich überhaupt aus Lösungen, mit geringem Gehalt an fester Substanz, ausscheiden.

Das essigsaure Jodosobenzol löst sich leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform auf und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln fast unverändert wiedergewinnen; ausgezeichnete Krystalle lassen sich aus der Benzollösung erzielen. Aether nimmt selbst beim Kochen nur wenig des Acetates auf. Aus Aceton umkrystallisirt, erscheinen die Krystalle zum Theil gelblich. — Löst man dieses Salz in neutralen Lösungsmitteln in der Kälte auf, so reagirt es neutral, sobald aber die in die Lösungen eingetauchten Lackmuspapiere mit der Feuchtigkeit der Luft in Berührung kommen, werden sie roth. Erhitzt man eine Benzollösung des Acetats zum Kochen, so reagirt sie sauer; es wird also das Lakmuspapier schon in der Flüssigkeit geröthet.

Der Schmelzpunkt des essigsauren Jodosobenzols liegt zwischen 156—157°.

Wenn man bedenkt, dass Schützenberger schon vor vielen Jahren ein Chlorjodacetat der Formel $J(C_2H_3O_2)_2Cl$[1]) auffand, so kann die Existenz der Phenyljodsalze nicht mehr auffällig erscheinen.

[1]) Zeitschrift für Chemie 1868, 482, 590.

3. Auch die Propionsäure löst das Jodosobenzol mit sehr grosser Leichtigkeit auf und aus dieser Lösung scheidet sich ein Salz ab, das in farblosen Nadeln und Prismen krystallisirt; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 63—64°.

4. Die normale Buttersäure liefert mit Jodosobenzol eine farblose krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 68—69°.

5. Salzsaures Jodosobenzol entsteht, wenn man Jodosobenzol mit kalter verdünnter oder auch mit conc Salzsäure übergiesst und kurze Zeit schüttelt. Es ist ein interessanter Vorlesungsversuch zu zeigen, dass sich Jodosobenzol in kaltem Chloroform nicht auflöst, dass dasselbe aber beim Umschütteln momentan in Lösung geht, sobald man dem Gemisch etwas conc. Salzsäure hinzufügt. Giesst man die so erhaltene Chloroformlösung in eine nicht zu kleine Krystallisirschale, so verdunstet das Chloroform sehr rasch und der ganze Boden des Gefässes wird mit langen Nadeln des Jodosobenzols bedeckt. Es lässt sich also durch diesen Versuch in kürzester Zeit demonstriren, dass man im Stande ist, einen amorphen, in Chloroform fast unlöslichen Körper in einen ausgezeichnet krystallisirenden, mit grosser Leichtigkeit in Chloroform auflösbaren, umzuwandeln.

Schliesslich sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass das Phenyljodidchlorid auch noch dadurch erhältlich ist, dass man das Jodosobenzol mit Phosphorpentachlorid behandelt. Man nehme indessen bei diesem Versuche, wenn man das Jodosobenzol mit keiner schützenden Flüssigkeit überschichten will, immer nur wenig davon in Arbeit; denn die erfolgende Reaction des Oxydes mit dem Pentachlorid ist eine sehr heftige, es entwickeln sich bei derselben weisse Dämpfe. Das auf diesem Wege erhaltene Chlorid wurde aus Chloroform umkrystallisirt; es wurden dabei die dem Phenyljodidchlorid entsprechenden Nadeln erhalten, die aus Jodkalium Jod abscheiden. — Versetzt man wässerige oder auch stark übersäuerte Salzlösungen des Jodosobenzols mit Salzsäure, so fällt sofort salzsaures Jodosobenzol aus; es ist das Jodosobenzol in dieser Beziehung dem Silber- resp. Bleioxyd an die Seite zu stellen.

6. Auch die Flusssäure vermag das Jodosobenzol mit ziemlicher Leichtigkeit aufzulösen; versetzt man solche Lösungen mit Natronlauge, so vermag man das Oxyd wieder zu fällen.

7. Kieselflusssäure löst das Jodosobenzol, und mit Natronlauge wird es aus der Lösung wieder ausgefällt.

8. Das Phenyljodnitrat (salpetersaures Jodosobenzol), $H_5C_6 . J(O_3N)_2$, wird beim Auflösen des Jodosobenzols in verdünnter Salpetersäure gewonnen, es krystallisirt in grossen, grüngelben Säulen, die sich unter schwacher Explosion bei 105—106° zersetzen. Diese Verbindung lässt sich nur in der Weise erzielen, dass man die Lösung nach und nach verdunsten lässt.

Das salpetersaure Jodosobenzol lässt sich aufbewahren; legt man Krystalle desselben auf blaues Lakmuspapier und beträpfelt sie mit Wasser, so zeigt sich sofort stark saure Reaction.

Der Stickstoff in dieser Verbindung wurde qualitativ und quantitativ nachgewiesen. Beim Titriren des Salzes wurden 8.75 statt 8.5 pCt. Stickstoff gefunden.

9. Uebergiesst man Jodosobenzol mit verdünnter Schwefelsäure und rührt die Substanzen tüchtig durcheinander, so löst sich dasselbe in einem solchen Maasse, dass nicht daran gezweifelt werden kann, dass sich schwefelsaures Jodosobenzol bildet, das in Wasser leicht löslich ist. Aus der Lösung vermochte ich das Salz bislang nicht krystallisirt zu erhalten. Noch feuchtes Jodosobenzol liefert ebensowohl mit Schwefelsäure als auch mit Salpetersäure ausser den Salzlösungen ein Oel.

Am Schlusse dieses Capitels angelangt, unterlasse ich es nicht, noch darauf hinzuweisen, dass man aus den bei der Darstellung des Jodosobenzols erhaltenen, alkalisch reagirenden Mutterlaugen mit Säuren eine organische Säure auszufällen vermag. Die mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte Säure sieht weiss und flockig aus, beim Auswaschen mit destillirtem Wasser löst sie sich zum Theil auf, krystallisirt dann aber aus dem sauren Filtrat nadelförmig wieder aus. Die Säure enthält Jod und Chlor zugleich, sie röthet zunächst Lackmuspapier, um es später total zu bleichen. Alle diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass in ihr sehr wahrscheinlich die phenylchlorjodige Säure, $C_6H_5 . J(ClOH)$, vorliegt. Aus Chloroform krystallisirt diese Verbindung in schönen gelblichen Nadeln oder Prismen, die gegen 108° schmelzen. Stehen die Krystalle offen im Krystallisirgefäss, so werden sie opak und nehmen einen Geruch an, der an die Benzolchloradditionsverbindungen erinnert.

III. Jodobenzol, $C_6H_5 . JO_2$.

Das Jodobenzol entsteht aus dem Jodosobenzol, wenn man dasselbe an der Luft auf 90—100° erhitzt; das Jodosobenzol nimmt also schon bei dieser Temperatur Sauerstoff aus der Luft auf und wird dadurch in eine ganz anders geartete Verbindung übergeführt. Bei der Oxydation verschwindet die gelbliche Farbe des Jodosobenzols gänzlich, und das entstehende Jodobenzol erscheint schliesslich als ein schneeweisses Pulver.

Das Jodobenzol ist ein vollständiger Neutralkörper; es vermag nicht wie das Jodosobenzol mit Säuren Salze zu bilden.

Ueber die Löslichkeit des Jodobenzols ist zu bemerken, dass es fast unlöslich ist in Benzol, Chloroform und Aceton, dass aber geringe Mengen desselben von Petroläther aufgenommen werden, woraus es alsdann in Form breiter, kleiner Nädelchen gewonnen wird. Bessere

Lösungsmittel für das Jodobenzol sind kochendes Wasser, Eisessig und Ameisensäure. Hat sich das Jodobenzol einmal in Wasser aufgelöst, so krystallisirt es aus demselben in langen, weissen Nadeln erst dann wieder aus, wenn man das Wasser bei ca. 80° abgedampft, oder wenn man dasselbe verdunsten lässt.

Sehr schöne weisse, weiche nadelförmige Krystalle werden aus Eisessig und Ameisensäure erhalten. Das Jodobenzol, das aus Wasser und Ameisensäure umkrystallisirt worden war, explodirte im Schmelzpunktröhrchen mit starkem Knall bei 227°, die Krystalle dagegen, die aus Eisessig erhalten waren, explodirten bei 230°. Weisses pulverförmiges, nicht umkrystallisirtes Jodobenzol explodirt wie das Jodosobenzol bei 210°.

Versetzt man Jodobenzol mit Phosphorpentachlorid, so explodirt binnen kurzer Zeit die ganze Masse unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff etc. Explosionsartig ist auch die Reaction, die engl. Schwefelsäure auf diesen Körper ausübt; auf Anilin dagegen wirkt Jodobenzol weniger heftig als das Jodosobenzol und färbt dasselbe blutroth.

Bringt man Jodobenzol mit einer wässerigen Lösung von Jodkalium zusammen, so färbt es sich dunkel; die Jodkaliumlösung nimmt aber nur einen lichten gelben Teint an, ein Beweis dafür, dass es fast gar kein Jod abscheidet. Das Jodosobenzol verhält sich in dieser Beziehung ganz anders; durch 2 Analysen wurde festgestellt, dass letzteres ungefähr eine, einem halben Sauerstoffatom entsprechende Menge Jod aus dem Jodkalium sofort frei zu machen vermag.

Uebergiesst man Jodobenzol mit rauchender Salpetersäure, so erfolgt kaum eine wahrnehmbare Einwirkung; versetzt man indessen die entstandene klare Lösung nach kurzer Zeit mit Wasser, so fällt ein gelbweisser Körper aus, der stark nach *p*-Nitrojodbenzol riecht; dass dieser Körper höchstwahrscheinlich vorliegt, vermag man daraus zu ersehen, dass die Nadeln, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform erhalten wurden, und die noch durch geringe Mengen eines anderen Körpers verunreinigt waren, einen Schmelzpunkt von 165° zeigten. Das Jodobenzol würde demnach in rauchender Salpetersäure schon in der Kälte gleichzeitig nitrirt und reducirt. Hoffentlich lässt sich die Reduction des Jodobenzols dadurch verhindern, dass man der rauchenden Salpetersäure etwas Chromsäure einverleibt.

Durch die vorstehende Reaction unterscheidet sich das Jodobenzol wiederum ganz wesentlich vom Jodosobenzol; denn übergiesst man letzteres mit rauchender Salpetersäure, so explodirt es sofort; die Jodbestimmung des Jodosobenzols nach der Methode von Carius kann deshalb nur in der Weise ausgeführt werden, dass man die abgewogene Menge der Substanz vor dem Zusatz der rauchenden Salpetersäure vollständig mit verdünnter Salpetersäure anfeuchtet.

Verbrennung und Jodbestimmung des Jodobenzols lieferten folgende Resultate:

Ber. für $C_6H_5JO_2$		Gefunden
C	30.5	30.2 pCt.
H	2.1	2.18 «
J	53.8	53.1 »

Am Schlusse dieser Abhandlung unterlasse ich es nicht, darauf hinzuweisen, dass Hr. V. Meyer im Verein mit W. Wachter[1]) die erste Jodosoverbindung, nämlich die Jodosobenzoësäure, dargestellt hat, und dass mich jene hochinteressante Arbeit veranlasste, die Umsetzungen meiner Jodchloride wieder aufzunehmen. Die Ueberführung desselben in Jodosoverbindungen geschieht im vollständigen Einverständniss mit jenem hervorragenden Forscher, und ich bitte daher meine Fachgenossen, mir die weitere Darstellung und Umformung aromatischer Jodchloride noch einige Zeit zu überlassen.

Freiburg i. B., 26. November 1892.

518. E. Drechsel: Ueber das Verhalten des Alanins in höherer Temperatur.

(Eingegangen am 28. November.)

Nach den bisher gemachten Angaben lässt sich das Alanin bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren, zerfällt aber bei der trockenen Destillation zum Theil in Kohlensäure und Aethylamin (Limpricht und Schwanert[2]); und liefert beim Erhitzen im trockenen Salzsäurestrome ausser diesen Producten auch kleine Mengen von Laktimid und Wasser (Preu)[3]). Ich habe nun gefunden, dass sich das Alanin noch in anderer Weise zersetzen kann, die dadurch von besonderem Interesse ist, dass sie das Gegenstück zu der bekannten Synthese des Alanins aus Blausäure und Aldehydammoniak darstellt.

Erhitzt man nämlich Alanin in einem Reagensrohre rasch und ziemlich stark, so zeigen die entwickelten Dämpfe einen deutlichen Geruch nach Aldehyd. Um denselben in grösseren Mengen zu gewinnen, verfährt man zweckmässig auf folgende Art. Man erhitzt in

[1]) Diese Berichte 1892, 2632.
[2]) Ann. d. Chem. 101, 297.
[3]) Ann. d. Chem. 134, 372.

einem Fractionskölbchen eine Lösung von Alanin in überschüssiger concentrirter Phosphorsäure mit eingesenktem Thermometer; zunächst destillirt Wasser ab, wenn aber die Temperatur auf 220 — 230° gestiegen ist, beginnt eine reichliche Entwicklung eines Gases, welches sich als fast reines Kohlenoxyd erwies. Ueber verdünnter Natronlauge aufgefangen, und durch Schütteln mit derselben von etwas Kohlensäure befreit, brannte es nach dem Anzünden mit der bekannten blauen Flamme, und ferner schwärzte es Papier, welches mit Palladiumchlorür getränkt war. Um den gleichzeitig entstandenen Aldehyd nachzuweisen, wurde das Gas durch Aether geleitet, und dieser sodann mit einer ätherischen Ammoniaklösung versetzt; es entstand ein weisser, allmählich krystallisirender Niederschlag, und aus der Flüssigkeit setzten sich beim Stehen auch noch einzelne sehr schön ausgebildete Krystalle von Aldehydammoniak ab. Dass es sich wirklich um diese Verbindung handelte, ergab sich daraus, dass der erwähnte Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure übergossen einen starken Geruch nach Aldehyd entwickelte, dass ferner eine verdünnte wässrige Lösung desselben mit Natronlauge erhitzt Aldehydharz ausschied, mit ammoniakalischer Silberlösung und etwas Natronlauge erwärmt einen schönen Silberspiegel lieferte, und dass eine farblose Lösung von fuchsinschwefliger Säure dadurch stark geröthet wurde. Die Phosphorsäure färbte sich während der Operation stark braun, löste sich nach dem Erkalten in Wasser mit Hinterlassung schwarzbrauner unlöslicher Massen; mit Natronlauge übersättigt und der Destillation unterworfen gab sie hauptsächlich Ammoniak aus, dem ein wenig Aethylamin beigemengt war (durch die Isonitrilreaction nachgewiesen).

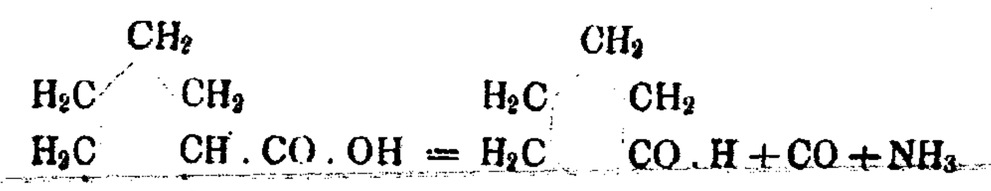
Diese Zersetzung des Alanins lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CH_3 . CH(NH_2) . CO\,OH = CH_3 . CO . H + CO + NH_3.$$

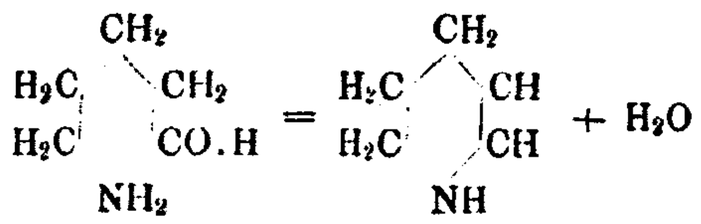
Bemerkenswerth ist hierbei der Umstand, dass das eine Sauerstoffatom von dem einen zum anderen Kohlenstoffatome wandert; dass dies keine Wirkung der Phosphorsäure ist, ergiebt sich daraus, dass auch das reine Alanin beim Erhitzen für sich zum Theil nach obiger Gleichung zerfällt. Wenn dagegen das Alanin durch Kochen mit Wasser und Bleihyperoxyd in Aldehyd, Kohlensäure und Ammoniak übergeführt wird, dann stammt wohl unzweifelhaft das Sauerstoffatom des Aldehyds vom Bleihyperoxyd.

Versuche darüber, ob andere Amidosäuren sich ähnlich verhalten, hat Hr. stud. Franz Burghardt begonnen, der mir auch schon bei den oben beschriebenen behülflich gewesen ist; vielleicht wird man mittels dieser Reaction leicht entscheiden können, ob eine Amidosäure als α-Säure anzusprechen ist oder nicht, und vielleicht giebt diese Reaction ein Mittel an die Hand, manche noch unbekannte Aldehyde

und Aldehydsäuren darzustellen. Ohne mich hier jetzt auf weitere Speculationen einzulassen, möchte ich zum Schlusse nur noch darauf hinweisen, dass die mitgetheilte Beobachtung höchst wahrscheinlich den Schlüssel zu einer anderen enthält, die ich vor Kurzem veröffentlicht habe, nämlich die Entstehung von Kohlenoxyd bei der Zersetzung des Lysins[1]). Man wird kaum fehlgehen, wenn man dieses als α-ε-Diamidonormalcapronsäure auffasst; ist diese Ansicht richtig, so darf man erwarten, dass dasselbe beim Erhitzen in Kohlenoxyd, Ammoniak und Amidovaleraldehyd, bezw. Tetrahydropyridin und Wasser[2]) zerfällt:



Lysin, Amidovaleraldehyd,



Tetrahydropyridin.

Sollte diese Vermuthung durch weitere Versuche, mit denen ich jetzt beschäftigt bin, bestätigt werden, so würde damit ein übersehbarer Weg vom Eiweiss zu den hydrirten Pyridinbasen gefunden sein.

Bern, medicinisch-chemisches Institut, den 18. Nov. 1892.

---

[1]) Drechsel und Krüger, diese Berichte XXV, 2456.

[2]) Vergl. Wolffenstein, diese Berichte XXV, 2782.

519. H. v. Pechmann: Zur Kenntniss der aromatischen Diazoverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. December.)

Verschiedene Beobachtungen — vergl. u. A. meine Mittheilung über die sogen. gemischten Azoverbindungen im vorletzten Heft dieser Berichte XXV, 3190 — deuten darauf hin, dass die aromatischen Diazoverbindungen unter Umständen als tautomere Nitrosamine functioniren können. Aus Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Ludwig Frobenius begonnen und zunächst am *p*-Diazotoluol angestellt habe, kann der Schluss gezogen werden, dass das *p*-Diazotoluol, dessen salzsaures Salz z. B. die Zusammensetzung $C_6H_4(CH_3).N:NCl$ besitzt, in alkalischer Lösung als Nitrosamin $C_6H_4(CH_3).NH.NO$ enthalten ist.

Lässt man auf eine alkalische Lösung von *p*-Diazotoluol Benzoylchlorid einwirken, so erhält man unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln ein festes, krystallinisches Product, welches z. B. aus Aceton in fast farblosen Nadeln krystallisirt. Die Verbindung zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit dem Nitrosoacetanilid $C_6H_5N(NO)COCH_3$, dessen von O. Fischer[1]) gegebene Charakteristik fast wortgetreu auch für sie zutreffend ist. Sie ist äusserst zersetzlich und kann nicht lange aufbewahrt werden. Beim Erhitzen verpufft sie, beim Erwärmen mit Wasser oder in Lösung tritt lebhafte Zersetzung ein. Sie giebt die Liebermann'sche Reaction. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein Körper, welcher Habitus, Verhalten und Schmelzpunkt (157—158°) des Benz-*p*-toluides besitzt.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dass eine Nitrosoverbindung und zwar vermuthlich Nitrosobenztoluid, $(CH_3)C_6H_4N(NO)COCH_3$, vorliegt, dessen Entstehung aus Diazotoluol in alkalischer Lösung es sehr wahrscheinlich macht, dass das Diazotoluol darin schon als Nitrosamin $C_6H_4(CH_3).NH.NO$ enthalten ist. Indessen ist nicht zu verhehlen, dass die Entstehung von Nitrosobenztoluid auch mit Hülfe der Diazoformel erklärt werden kann, wenn man annimmt, dass Benzoylchlorid an das Diazotoluol addirt und dann Chlorwasserstoff abgespalten wird.

Durch diese vorläufige Mittheilung möchte ich uns die ungestörte Fortsetzung der Untersuchung aromatischer Diazoverbindungen in der angedeuteten Richtung sicherstellen.

[1]) Diese Berichte IX, 464.

520. Richard Anschütz: Ueber Salicylidbildung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. December.)

Nur ein einziger Vertreter der Lactide: das Lactid selbst ist zur Zeit genauer bekannt. Auf Grund seines chemischen Verhaltens und seiner Dampfdichte ertheilt man ihm die Formel:

$$CH_3 . CH<\begin{matrix}CO . O\\O . CO\end{matrix}>CH . CH_3.$$

Dem aus der Glycolsäure, dem nächst niederen Homologen der Milchsäure erhaltenen Glycolid schreibt man meist die entsprechende Constitution zu:

$$CH_2<\begin{matrix}CO . O\\O . CO\end{matrix}>CH_2.$$

Allein, vergegenwärtigt man sich, wie verschieden die physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass zur Bildung des Glycolids, wenn auch die in ihm vorhandenen Carbonylgruppen und Sauerstoffatome in lactidartiger Weise gebunden sind, doch mehr Glycolsäurereste beigetragen haben müssen, als zur Bildung des Lactids Milchsäurereste. Ich werde später auf diesen Punkt näher eingehen.

Aromatische Verwandte des Lactids sind so gut wie unbekannt. In nahen theoretischen Beziehungen zu dem Lactid würde allerdings das sogen. Salicylid stehen, wenn ihm in der That die ihm öfter beigelegte Constitutionsformel:

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]\,CO . O\,[2]\\[2]\,O . CO\,[1]\end{Bmatrix}C_6H_4$$

zukäme. Aber das unter diesem Namen beschriebene Reactionsproduct von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure oder Natriumsalicylat trägt nicht die Merkmale einer einheitlichen, chemischen Verbindung an sich. Schon vor Jahren habe ich mich zu verschiedenen Malen bemüht, die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure aufzuklären. Die Reaction drängte sich mir immer wieder auf, als ich gemeinschaftlich mit meinen Freunden G. D. Moore[1]) und Orren W. Emery[2]) zeigte, wie sich Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid mit Salicylsäure umsetzen. Ich hatte jedoch damals keine wesentlich besseren Ergebnisse zu verzeichnen, als seiner Zeit Ch. Gerhardt, Kraut und H. Schiff. Vor Jahresfrist gelang es mir endlich, Be-

[1]) Ann. d. Chem. 228, 308; 239, 314.

[2]) Ann. d. Chem. 239, 301.

dingungen der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure zu ermitteln, unter denen, statt der früher stets fast ausschliesslich gebildeten harzartigen Producte, zwei krystallisirbare Verbindungen von gleicher procentischer Zussammensetzung entstehen, die sich durch Chloroform trennen lassen.

Ich nenne die in Chloroform lösliche Verbindung: Salicylid, die in Chloroform unlösliche Verbindung, welche wahrscheinlich ein höheres Moleculargewicht besitzt als das Salicylid: Polysalicylid.

Zur Darstellung beider Verbindungen löst man die Salicylsäure in einem indifferenten Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol auf und fügt unter Erwärmen zu dieser Lösung die gleiche Menge Phosphoroxychlorid. Allmählich scheidet sich dunkel gefärbte Metaphosphorsäure an den Gefässwänden ab und die Flüssigkeit erfüllt sich mit einer immer dichter werdenden Ausscheidung. Nach Beendigung der Salzsäurentwicklung nimmt man die Phosphorverbindungen mit Eis auf, behandelt das Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet die blendend weisse Masse und kocht sie mit Chloroform aus.

Indem ich eine eingehendere Besprechung der auf diesem Wege von mir aus Salicylsäure, *o*- *m*- und *p*-Homosalicylsäure dargestellten neuen Verbindungen einer demnächst in den Ann. d. Chem. erscheinenden Abhandlung überlasse, beschränke ich mich im Nachfolgenden auf eine kurze Uebersicht der Ergebnisse meiner Untersuchung.

Salicylid-Chloroform $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO\\[2]\,O\end{matrix}\right.\right]_4 . 2\,CHCl_3$, scheidet sich aus seiner Chloroformlösung in prachtvollen, durchsichtigen Krystallen ab. Auf meine Bitte veranlasste Herr Prof. Hintze in Breslau die krystallographische Prüfung des Salicylid-Chloroforms, welche darauf hin Herr Privatdozent Milch die Güte hatte auszuführen und zwar mit folgendem Ergebniss:

»Das Salicylid-Chloroform krystallisirt im tetragonalen System.«

$$a : c = 1 : 1.4530.$$

»Beobachtete Formen o (111) P. c (001) 0 P.

	berechnet:	gemessen:
$o : o = 111 : 1\bar{1}1$	$= 78^0\ 58'$	$79^0\ 2'$
$o : o = 111 : 11\bar{1}$	$= 51^0\ 54'$	$51^0\ 53'$
$o : c = 111 : 001$	$=$ *	$64^0\ 3'$

»Die farblosen Krystalle zeigen herrschend die Pyramide und stets auch die Basis, obschon meist von geringer Ausdehnung. Doppelbrechung stark und negativ; das einachsige Interferenzkreuz zeigt höchstens eine ganz schwache Oeffnung beim Drehen des Krystalls.«

Salicylid, $\left[C_6H_4\begin{cases}[1]\\[2]\end{cases}\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right]_4$, aus seiner Chloroformverbindung erhalten, schmilzt bei 261—262° constant. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Von starker, kochender Natronlauge wird es sehr langsam in Salicylsäure zurückverwandelt. Mit Phenol auf 220° erhitzt, geht es allmählich in Salol über.

Polysalicylid: $\left[C_6H_4\begin{cases}[1]\\[2]\end{cases}\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right]_x$, ist in Chloroform und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich oder nur spurenweise löslich. Aus heissem Nitrobenzol oder Phenol, worin es etwas löslicher ist, krystallisirt es in mikroskopischen Nädelchen, die bei 322—325° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmelzen, ohne dass dabei eine Gasentwicklung wahrnehmbar wäre. Gegen Natronlauge und Phenol verhält es sich wie das Salicylid, nur wird es durch Phenol etwas leichter in Salol verwandelt als das Salicylid. Mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr erhitzt, geht es in Salicylsäuremethylester, mit Anilin gekocht in Salicylanilid über. Acetylchlorid ist auf beide Salicylide ohne Wirkung.

Bekanntlich wurde das Salol zuerst durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch äquimolecularer Mengen Salicylsäure und Phenol erhalten. Man könnte auf den Gedanken kommen, dass bei dieser Reaction die beiden Salicylide als Zwischenproducte auftreten, aus denen durch Umsetzung mit Phenol das Salol sich bildet. Aber Bildung und Eigenschaften der Salicylide, die ich eben beschrieben habe, zeigen, und ein besonderer Versuch bestätigte dies, dass beim Behandeln der Salicylide und Phenol mit kochendem Phosphoroxychlorid nur das Phenol angegriffen wird, während die Salicylide unverändert wiedergewonnen werden.

Die Bildung des Salicylides aus Salicylsäure und Phosphoroxychlorid kann man durch die Gleichung ausdrücken:

$$4\,C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO_2H\\[2]\,OH\end{cases} + 2\,POCl_3 = \left[C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO\\[2]\,O\end{cases}\right]_4 + 2\,PO_3H + 6\,HCl.$$

Ueber den Mechanismus der Reaction giebt diese Gleichung keinen Aufschluss. Nach ihr würden zur Salicylidbildung auf 552 Theile Salicylsäure (4 Moleküle) 308 Theile Phosphoroxychlorid (zwei Moleküle) genügen. Allein es hat sich herausgestellt, dass man einen beträchtlichen Ueberschuss an Phosphoroxychlorid, mindestens die gleiche Menge wie die Salicylsäure anzuwenden hat. Die erste Phase der Reaction wird unter diesen Umständen in der Bildung der Verbindung:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO_2H\\[2]\,OCOCl_2\end{cases}$$

bestehen. Vier Moleküle dieses Körpers, des *o*-Carboxylphenyl-orthophosphorsäuredichlorids, könnten sich alsdann zu Salicylid umsetzen unter Regenerirung des Phosphoroxychlorids.

Nimmt man diese Auffassung als richtig an, so wäre nunmehr das Verhalten der Salicylsäure gegen die Chloride des Phosphors und das Phosphoroxychlorid durch die folgenden Gleichungen zu veranschaulichen:

$$PCl_3 + C_6H_4\begin{cases}[1]\,COOH\\[2]\,OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}[1]\,COO\\[2]\,O\end{cases}>PCl + 2\,HCl.$$

I. Phase

$$PCl_5 + C_6H_4\begin{cases}[1]\,COOH\\[2]\,OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}[1]\,COCl\\[2]\,OH\end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

II. Phase

$$POCl_3 + C_6H_4\begin{cases}[1]\,COCl\\[2]\,OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}[1]\,COCl\\[2]\,OPOCl_2\end{cases} + HCl.$$

I. Phase

$$POCl_3 + C_6H_4\begin{cases}[1]\,COOH\\[2]\,OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}[1]\,COOH\\[2]\,OPOCl_2\end{cases} + HCl.$$

II. Phase

$$4\,C_6H_4\begin{cases}[1]\,COOH\\[2]\,OPOCl_2\end{cases} = \left[C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO\\[2]\,O\end{cases}\right]_4 + 2\,PO_3H + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

Die Homosalicylide oder Kresotide.

Technisch leicht zugänglich sind die *o*-, *m*- und *p*-Homosalicylsäure, auch *β*-, *γ*- beziehungsweise *α*-Kresotinsäure genannt. Phosphoroxychlorid wirkt unter Anwendung indifferenter Verdünnungsmittel auf diese drei Säuren ganz in demselben Sinne ein, wie auf Salicylsäure. Besonders leicht unterliegt die *o*-Homosalicylsäure oder *β*-Kresotinsäure der Salicylidbildung. Die in der *o*-Homosalicylsäure neben der Hydroxylgruppe stehende Methylgruppe begünstigt offenbar die Salicylidbildung in ähnlicher Weise, wie die wachsende Zahl der Alkylgruppen in den Säuren der Maleïnsäure- und Aethylenbernsteinsäuregruppe die Neigung zur Anhydridbildung erhöht.

o-Homosalicylid-Chloroform, $\left[CH_3\,[3]\,C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO\\[2]\,O\end{cases}\right]_4 \cdot 2\,CHCl_3$, ist in Chloroform weit schwerer löslich als das Salicylid-Chloroform und weit beständiger. Beim Erhitzen auf 100° verliert es sein Chloroform.

o-Homosalicylid oder *β*-Kresotid, $\left[CH_3[3]\,C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO\\[2]\,O\end{cases}\right]_4$ aus der reinen Chloroform-Verbindung dargestellt, schmilzt bei 293

bis 295° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als das Salicylid.

Hr. Privatdocent Milch hatte die Freundlichkeit, die ungemein kleinen Krystalle des *o*-Homosalicylid-Chloroforms zu untersuchen, worüber mir Hr. Professor Hintze folgende Mittheilung zukommen liess:

»Das *o*-Homosalicylid-Chloroform ist ebenfalls tetragonal und optisch negativ. Auch zeigen die Krystalle dieselbe Combination von Pyramide (111) mit Basis (001), wie die des Salicylid-Chloroforms. Auch die Winkel sind jedenfalls sehr ähnlich. Gemessen wurde:

$$c : o = (001)(111) = 64^{0}\,36',$$

aber nur approximativ wegen ungenügender Beschaffenheit der Krystalle, so dass man nicht sicher sagen kann, ob und wie gross ein Unterschied zwischen dem *o*-Homosalicylid-Chloroform und dem Salicylid-Chloroform vorhanden ist.«

m-Homopolysalicylid oder Poly-γ-Kresotid, $\left[CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]CO\\[2]O\end{cases}\right]_x$. Aus der *m*-Homosalicylsäure konnte ich bis jetzt nur ein in Chloroform unlösliches Salicylid erhalten, das dem Polysalicylid gleicht und daher als *m*-Homopolysalicylid bezeichnet werden soll. Das zur Analyse aus Phenol umkrystallisirte *m*-Homopolysalicylid schmolz von 292—294°.

p-Homosalicylid oder *a*-Kresotid, $\left[CH_3[5]C_6H_3\begin{cases}[1]CO\\[2]O\end{cases}\right]_4$ ist in kochendem Chloroform löslich, vermag aber keine Krystall-Chloroform-Verbindung zu bilden. Es schmilzt bei 295—297°.

Die Schmelzpunkte der drei Homosalicylide liegen sehr nahe bei derselben Temperatur, allein die drei Verbindungen unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten gegen Chloroform.

Was die Moleculargrösse des Salicylids anlangt, so war ich anfangs geneigt, dem Salicylid die Formel $C_6H_4\begin{cases}[1]CO-O[2]\\[2]O-CO[1]\end{cases}C_6H_4$ zuzuertheilen, weil es in seiner Krystall-Chloroform-Verbindung auf ein Molekül Chloroform zweimal den zweiwerthigen Rest $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]O\end{cases}$ enthält. Das Salicylid wäre alsdann ein Analogon des Lactids gewesen, von welchem letzteren ich feststellte, dass es sich aus Chloroform umkrystallisiren lässt, jedoch ohne Krystall-Chloroform zu binden, während das Glycolid in Chloroform völlig unlöslich ist.

Allein Moleculargewichtsbestimmungen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Georg Schröter ausführte und deren Einzelheiten wir demnächst an anderer Stelle mitzutheilen beabsichtigen, lehrten, dass die Schmelzpunktserniedrigung der Phenollösung von Salicylid scharf

für die Formel $C_{28}H_{16}O_8$ stimmende Werthe ergab. Danach kommt dem Salicylid sehr wahrscheinlich die folgende Structurformel zu:

Es läge alsdann im Salicylid ein Körper vor, bei dem sich zwölf Kohlenstoffatome und vier Sauerstoffatome an der Bildung eines Ringes betheiligt hätten.

Entsprechende Werthe ergaben die Phenollösungen von *o*-Homosalicylid und *p*-Homosalicylid, denen daher im Vorhergehenden ebenfalls die vervierfachten Formeln beigelegt wurden. Polysalicylid ist auch in 100° warmem Phenol zu wenig löslich, um auf diesem Wege eine Moleculargewichtsbestimmung zu gestatten. Lactid bewirkte eine Schmelzpunkterniedrigung des Phenols, die scharf der Formel $C_6H_8O_4$ entsprach, während Glycolid Werthe ergab, die zwischen dem Fünf- und Sechsfachen der Formel $C_2H_2O_2$ lagen, allein das Glycolid war noch nicht völlig rein.

Nach den Ergebnissen der Moleculargewichtsbestimmungen wäre es vielleicht am zweckmässigsten, wenn man den Namen

Lactid durch Dilactid

und die Namen

Salicylid durch Tetrasalicylid

o-Homosalicylid durch Tetra-*o*-homosalicylid

p-Homosalicylid durch Tetra-*p*-homosalicylid

ersetzen würde.

Verallgemeinert man die bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure *o*-, *m*- und *p*-Homosalicylsäure bis jetzt erhaltenen Ergebnisse, so kann man nunmehr zwei Klassen von Salicyliden unterscheiden. Vertreter der ersten Klasse: der Salicylide sind:

das Salicylid,

das *o*-Homosalicylid oder *β*-Kresotid,

das *p*-Homosalicylid oder *α*-Kresotid.

Wie das Lactid sind die »Salicylide« in Chloroform löslich.

Vertreter der zweiten Klasse: der Polysalicylide sind:

das Polysalicylid,

das *m*-Homo-polysalicylid oder Poly-*γ*-kresotid.

Die hierher gehörigen Verbindungen enthalten vermuthlich noch mehr als vier Reste der entsprechenden Säuren in lactidartiger Bindung. Wie das Glycolid sind die »Polysalicylide« in Chloroform unlöslich.

Das weitere Studium der »Lactide« und »Salicylide« bitte ich die Fachgenossen mir noch auf einige Zeit zu überlassen.

Bonn, November 1892.

521. R. Anschütz: Ueber die Darstellung von reinem Chloroform mittelst Salicylid-Chloroform.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. Dezember.)

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich erwähnt, dass das Salicylid und das *o*-Homosalicylid die Fähigkeit besitzen, sich mit Chloroform zu ausgezeichnet krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen von der Zusammensetzung:

$$\text{Salicylid-Chloroform} = \left[C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO\\[2]\,O\end{cases}\right]_4 . 2\,CHCl_3$$

$$o\text{-Homosalicylid-Chloroform} = \left[CH_3\,[3]\,C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO\\[2]\,O\end{cases}\right]_4 2CHCl_3$$

In diesen beiden Substanzen ist das Chloroform nur lose mit den Salicyliden verbunden, es entweicht bei gelindem Erwärmen, es spielt dieselbe Rolle, wie das Krystallwasser in so vielen Salzen. Wir müssen es als Krystall-Chloroform auffassen.

Es liegt auf der Hand, dass man eine solche Krystall-Chloroform haltige Verbindung dazu verwenden könnte, um mit ihrer Hülfe reines Chloroform darzustellen. Eine derartige Verbindung wird sich um so mehr zur Herstellung von reinem Chloroform eignen, je reicher an Chloroform sie ist, je leichter sie sich bildet und je unlöslicher sie ist. Alle diese Erfordernisse kommen dem Salicylid- und *o*-Homosalicylid-Chloroform in hohem Maasse zu. Die beiden Krystall-Chloroformverbindungen bestehen zu fast einem Drittel — 33.24 pCt. bezw. 30.8 pCt. — aus Chloroform. Im geschlossenen Gefäss halten sich beide Verbindungen beliebig lange unverändert.

An der Luft verliert das Salicylid-Chloroform im Verlauf von 24 Stunden sein Chloroform grösstentheils, während das *o*-Homosalilyd-Chloroform in drei Monaten nur zwei Procent seines Chloroforms abgegeben hatte.

Die beiden Chloroformverbindungen sind in Chloroform schwer löslich, das *o*-Homosalicylid-Chloroform etwa dreimal so schwer als

das Salicylid-Chloroform. Dazu kommt, dass die gleiche Menge von Salicylid oder *o*-Homosalicylid immer wieder dienen kann, neue Mengen von reinem Chloroform zu bereiten. Man hat durchaus nicht nöthig, die chloroformfreien Verbindungen in Chloroform zu lösen, um sie zur Aufnahme des Chloroforms zu veranlassen. Es genügt, dieselben einige Zeit mit überschüssigem Chloroform zu kochen, oder sie 24 Stunden mit Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung zu lassen und die Chloroformaufnahme hat sich vollzogen. Keine der das Chloroform verunreinigenden Substanzen vermag mit Salicylid oder Homosalicylid zusammen zu krystallisiren.

Dabei kann man das Chloroform in Gestalt von Salicylid-Chloroform oder *o*-Homosalicylid-Chloroform beliebig lange unverändert aufbewahren, während freies Chloroform allmählich immer phosgenhaltig wird. Aus dem Salicylid-Chloroform und dem *o*-Homosalicylid-Chloroform könnte man also durch einfaches Erhitzen das Chloroform unmittelbar vor der Verwendung unter Gewährleistung völliger Reinheit darstellen.

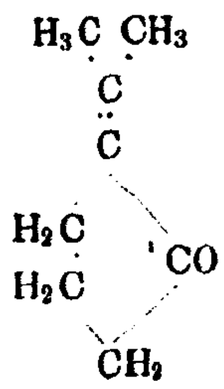
522. Fr. W. Semmler: Ueber Ketopentamethylene (Campherphorone) und Ketohexamethylene (Menthon, Pulegon).

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Tanacetophoron, $C_8H_{12}O$.

In einer im letzten Hefte dieser Berichte [1]) abgedruckten Mittheilung habe ich erwähnt, dass die Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$ bei der Destillation mit Natronkalk in ein nach der Formel $C_8H_{12}O$ zusammengesetztes Keton übergeht, welches in seinen Eigenschaften vielfach mit dem Campherphoron übereinstimmt.

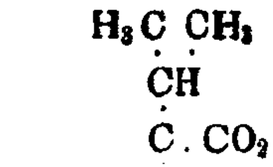
Die physikalischen Eigenschaften dieses Ketons deuten darauf hin, dass dasselbe eine ringförmig geschlossene Kohlenstoffatomkette und eine Aethylenbindung enthält. Diesen Anforderungen würde die Formel:

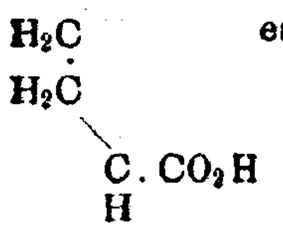


genügen.

[1]) Diese Berichte XXV, 3343.

Eine solche Verbindung kann aus der Tanacetogendicarbonsäure:





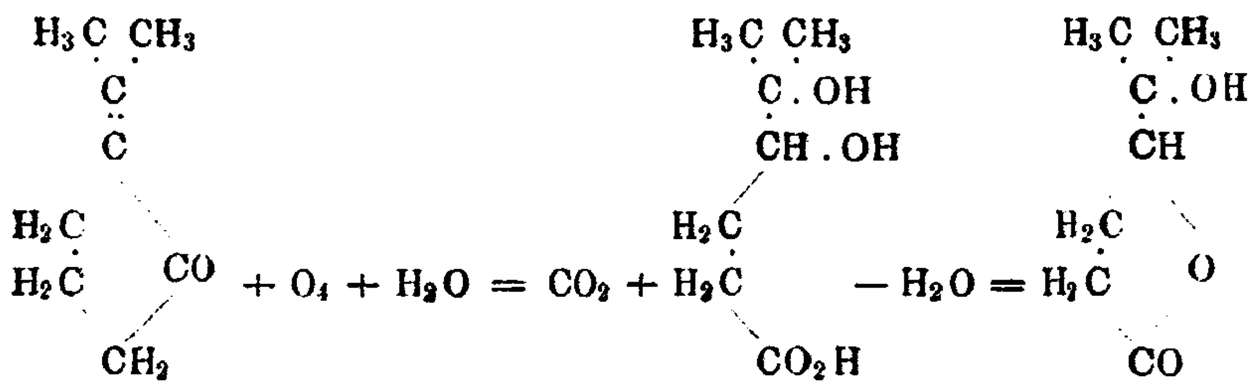
entstehen, wenn Kohlensäure und Wasser sich abspalten, und unter Verschiebung eines Wasserstoffatomes der in der Tanacetogendicarbonsäure angenommene Tetramethylenring in ein Ketopentamethylen übergeht, welches, doppelt gebunden, den Rest $:C(CH_3)_2$ enthält. Ich nenne diesen Rest im Folgenden Isopropen.

Mit der Formel für das Tanacetophoron, zu welcher man durch diese Erwägung gelangt, steht die Zusammensetzung des Oxydationsproductes im Einklang, welches man aus dem Tanacetophoron bei der Einwirkung von verdünnter Kaliumpermanganatlösung erhält. Wendet man auf 10 g Tanacetophoron 32 g Kaliumpermanganat in verdünnt wässeriger Lösung unter Eiskühlung an, so gewinnt man bei dem Ausschütteln mit Aether aus der vom Manganniederschlage abfiltrirten, mit Schwefelsäure angesäuerten, wässrigen Lösung eine Verbindung, welche unter 11 mm Druck bei 145° siedet, in der Vorlage zu schönen, bei Zimmertemperatur festbleibenden Nadeln erstarrt und nach der Formel $C_7H_{12}O_3$ zusammengesetzt ist.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_7H_{12}O_3$ Procente: 58.08 C und 8.43 H. Gefunden Procente: 58.07 C und 8.43 H.

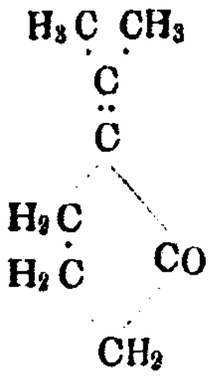
Die Verbindung ist ein Lacton, in Wasser äusserst leicht löslich, wird der wässerigen mit Soda versetzten Lösung durch Aether entzogen und geht aus der ätherischen Lösung beim Schütteln mit Kalilauge in diese über.

Aus dem Tanacetophoron kann man sich ein Lacton von der obigen Zusammensetzung nach folgender Gleichung:



entstanden denken; das betreffende Lacton würde, wenn diese Auffassung zutrifft, als ein δ-Oxy-γ-isoheptylsäurelacton anzusprechen sein.

Der oben für das Tanacetophoron aufgestellten Formel:



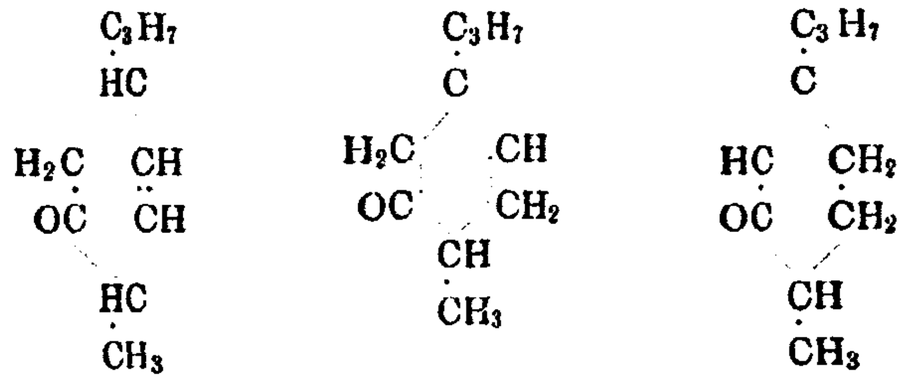
nach erscheint das Tanacetophoron als α-Isopropenketopentamethylen.

Dafür, dass diese Auffassung zutrifft, sprechen nach meiner Ansicht die folgenden Beobachtungen.

β-Methyladipinsäure aus Pulegon.

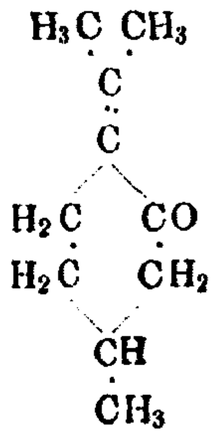
$HO_2C . CH_2 . CH_2 . CH . CH_3 . CH_2 . CO_2H.$

Beckmann und Pleissner[1]) kommen auf Grund einer umfassenden Untersuchung, in welcher sie auch die nahen Beziehungen des Pulegons zum Menthon klar legen, zu dem Schluss, dass das Pulegon nach einer der drei Formeln:



zusammengesetzt anzunehmen ist.

Nach den hierunter beschriebenen Versuchen muss für das Pulegon in erster Linie die folgende Formel:

 in Betracht gezogen werden. Für diese Formel spricht zumal der Umstand, dass bei vorsichtiger Oxydation von Pulegon stets Aceton erhalten wird, welches sich aus der

[1]) Ann. d. Chem. 262, 37.

Gruppe: $=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ leicht bilden kann. Wenn aber der Eingriff oxydirender Agentien an dieser Stelle des Pulegonmoleküls erfolgt, so sollte daraus bei der Oxydation neben Aceton die β-Methyladipinsäure zu erhalten sein. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Durch wiederholte fractionirte Destillation des Poleioeles gelingt es unschwer, daraus eine, unter 12 mm Druck bei 101—103° siedende Fraction zu isoliren, welche aus nahezu reinem Pulegon besteht.

100 Theile dieser Fraction wurden in der Kälte mit 210 Theilen Kaliumpermanganat in verdünnter wässeriger Lösung oxydirt. Man treibt das unangegriffene Pulegon mit Wasserdämpfen über, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydratniederschlage ab, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Der Aetherrückstand besteht aus β-Methyladipinsäure, welche unter 14.5 mm Druck bei 210—212° siedet und aus einer Auflösung in Chloroform auf vorsichtigen Zusatz von Benzol in farblosen bei 84.5° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_7H_{12}O_4$. Procente: 52.50 C und 7.50 H. Gefunden Procente: 52.66 C und 7.73 H und 52.53 C und 7.79 H.

Die Säure ist zweibasich, denn ihr aus einer Lösung des Ammoniaksalzes gefälltes Silbersalz, welches weiss und überaus lichtbeständig ist, ergab:

Berechnet für $C_7H_{10}Ag_2O_4$. Procente: 22.46 C, 2.67 H und 57.75 Ag. Gefunden Procente: 22.72 C, 2.84 H und 57.44 Ag.

Die Säure dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles, wie das Pulegon, nach rechts; 5g Säure in 10g 94 procentigen Alkohols gelöst, bewirken bei 1 dcm Säulenlänge eine Ablenkung von 2°. Die Säure kann demnach nicht die sogenannte normale Pimelinsäure sein, welche sieben Kohlenstoffatome in einer Reihe angeordnet und kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Die Säure giebt beim Erhitzen kein Anhydrid und darf demnach nicht als eine alkylirte Bernsteinsäure oder Glutarsäure angesprochen werden; es bleibt mithin nur übrig, sie als methylirte Adipinsäure aufzufassen. Damit steht auch die glatte Bildung derselben aus dem Pulegon — 100 g Pulegon lieferten etwa 90 g der Methyladipinsäure — am besten im Einklang.

Ueber die relative Stellung des Methyls in der methylirten Adipinsäure giebt der folgende Versuch Aufschluss:

γ-Valerolacton-γ-Essigsäure,

$$OC.CH_2.CH_2\ C(CH_3).CH_2.CO_2H$$
$$O$$

Es ist bekannt, dass ein tertiäres Wasserstoffatom in organischen Verbindungen bei der Oxydation leicht durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Ein tertiäres Wasserstoffatom befindet sich in einer

methylirten Adipinsäure an dem die Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatom. Steht dieses Kohlenstoffatom in der β-Stellung zu der einen und in der γ-Stellung zu der anderen Carboxylgruppe, so muss die obige methylirte Adipinsäure bei stärkerer Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung und nachherigem Ansäuern eine γ-Valerolacton-γ-Essigsäure von der hierüber angegebenen Zusammensetzung liefern. Das ist in der That der Fall.

Die aus der vom Manganniederschlage abfiltrirten, angesäuerten Lösung in üblicher Weise isolirte Lactonsäure bildet eine krystallinische um 60—65° schmelzende Masse, welche beim Sieden Zersetzung erleidet.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_7H_{10}O_4$. Procente: 53.17 C und 6.33 H. Gefunden Procente: 53.62 C und 6.69 H.

Das aus dem Ammoniaksalz der β-Methyl-β-oxyadipinsäure, d. i. der Oxydicarbonsäure, welche der betreffenden Lactonsäure entspricht, mit Silbernitrat gefällte Silbersalz ergab:

Berechnet für $C_7H_{10}Ag_2O_5$. Procente: 55.36 Ag. Gefunden Procente: 55.25 Ag.

Um zu controliren, ob auch die physikalischen Eigenschaften des ersten Oxydationsprodutes des Pulegons mit der Auffassung desselben als β-Methyladipinsäure übereinstimmen, habe ich durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung dieser Verbindung den:

β-Methyladipinsäurediäthylester,

$$C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CH_2.CO_2.C_2H_5$$

dargestellt. Derselbe siedet unter 10 mm Druck bei 126.5° und riecht nach Fruchtäthern.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$ Procente: 61.11 C und 9.26 H. Gefunden Procente: 61.15 C und 9.54 H.

Volumgewicht bei $20^0 = 1.0001$, Brechungsexponent $n_d = 1.4335$.

Hieraus ergiebt sich das molekulare Brechungsvermögen zu 56.19, während es sich für einen Ester von obiger Formel zu 56.15 berechnet. Die Uebereinstimmung zwischen diesen Werthen ist mithin eine vollständige.

β-Methylketopentamethylen,

$$H_3C.HC<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>CO.$$

Wenn man 100 g β-Methyladipinsäure innig mit der doppelten Gewichtsmenge Natronkalk mischt und das Gemenge in kleinen Portionen destillirt, so condensirt sich in der Vorlage ein Keton, welches urchdringend nach Campherphoron riecht. Das durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Alkalilauge von sauren Bestandtheilen

befreite Keton siedet unter 13 mm Druck bei 42.5—44° und unter Atmosphärendruck bei 141—143°.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_6H_{10}O$ Procente: 73.47 C und 10.20 H. Gefunden Procente: 73.20 C und 10.56 H.

Das Keton, $C_6H_{10}O$, ist aus der β-Methyladipinsäure, $C_7H_{12}O_4$, mithin durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser entstanden.

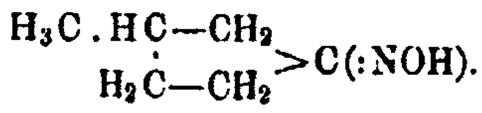
Volumgewicht bei 20° = 0.9042, Brechungsexponent n_d = 1.4330.

Daraus ergiebt sich seine Molekularrefraction von 28.08, während sich für ein β-Methylketopentamethylen das molekulare Brechungsvermögen zu 27.80 berechnet.

Danach scheint nicht zweifelhaft zu sein, dass das aus der Methyladipinsäure bei der Destillation mit Natronkalk entstehende Keton in der That die angenommene Constitution hat.

Das β-Methylketopentamethylen ist noch optisch activ und dreht in 50 procentiger Lösung bei 100 mm Säulenlänge 61° 30′ nach rechts.

β-Methylketoximpentamethylen,

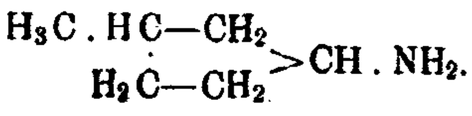


wird aus dem Keton in üblicher Weise mit Hydroxylamin erhalten. Es siedet unter 12 mm Druck bei 98—99°.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_6H_{11}NO$ Procente: 63.71 C, 9.73 H und 12.40 N. Gefunden Procente: 63.75 C und 9.99 H.

Das destillirte Oxim erstarrt in der Vorlage zu Krystallen, welche um 60° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther lassen sich daraus zwei isomere Oxime gewinnen, von denen das zuerst krystallisirende bei 81.5° schmilzt. Das sich später ausscheidende, niedriger schmelzende Oxim hat noch nicht völlig rein erhalten werden können. Beide Oxime sind optisch activ; das höher schmelzende dreht in 33.3 procentiger alkoholischer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 10° nach rechts.

β-Methylpentamethylenylamin,

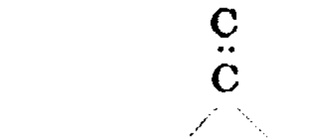


Das β-Methylketoximpentamethylen geht in das entsprechende Amin über, wenn man es in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt; auf 10 Theile des Oxims werden 50 Theile Alkohol und 24 Theile Natrium angewendet. Man fügt noch etwas Alkohol hinzu, sobald Natriumalkoholat auszukrystallisiren beginnt. Die schwefelsaure Lösung des Reactionsproductes wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt. Die durch Alkalihydrat in Freiheit gesetzte Base siedet

unter 12 mm Druck bei ca. 42°, riecht wie die Basen der aliphatischen Reihe und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_6H_{13}N$ Procente: 72.72 C, 13.13 H und 14.14 N. Gefunden Procente: 72.36 C, 13.20 H und 14.61 N.

β-Methylpentamethylenol,

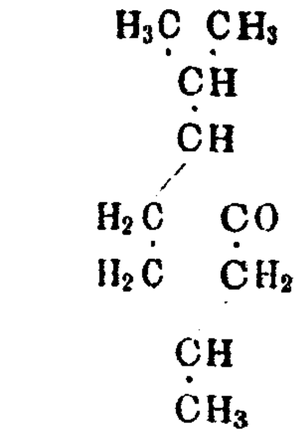


Um die Aminnatur der vorstehend beschriebenen Verbindung weiter nachzuweisen, wurde daraus durch salpetrige Säure in üblicher Weise der zugehörige secundäre Alkohol dargestellt. Das β-Methylpentamethylenol siedet unter 12 mm Druck bei 48—50°.

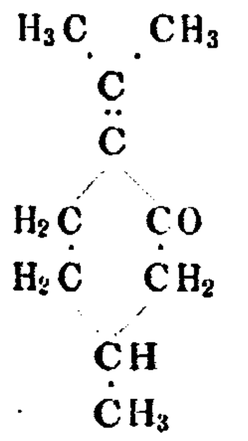
Elementaranalyse: Berechnet für $C_6H_{12}O$ Procente: 72.00 C und 12.00 H. Gefunden Procente: 72.19 C und 12.14 H.

Die im Vorstehenden und die in den beiden im vorigen Hefte abgedruckten Abhandlungen beschriebenen Versuche werfen, wie ich glaube, Licht auf die Beziehungen, welche zwischen Menthon, Pulegon, Laurineencampher, Tanaceton, Camphersäure, Tanacetogendicarbonsäure, Campherphoron, Tanacetophoron und β-Methylketopentamethylen bestehen.

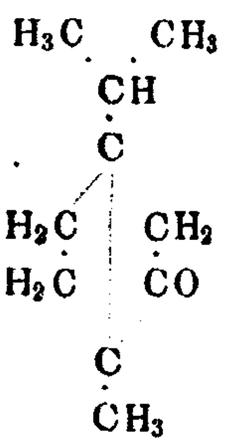
Ich fasse die genanten Verbindungen als im Sinne der folgenden Formeln constituirt auf:



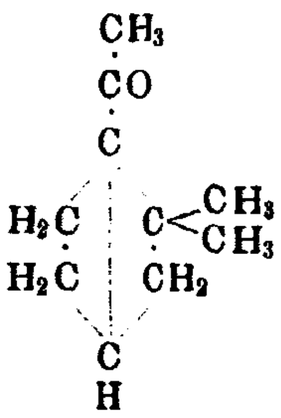
Menthon



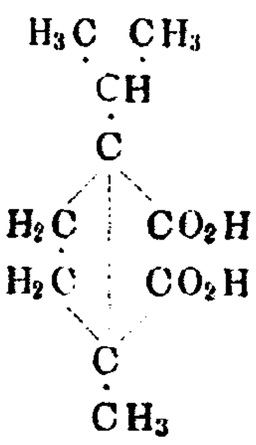
Pulegon



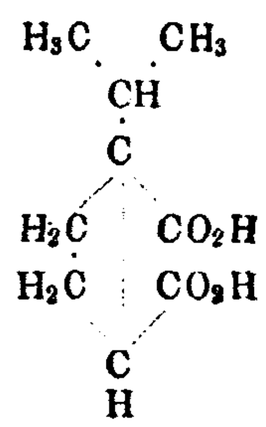
Laurineencampher



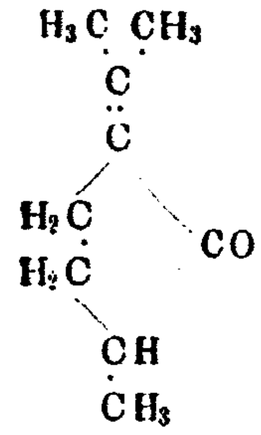
Tanaceton



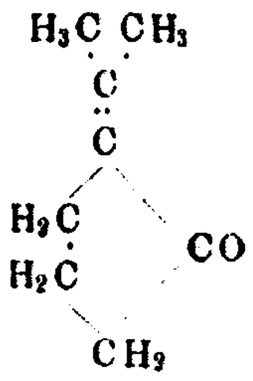
Camphersäure



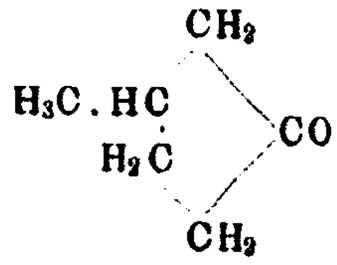
Tanacetogendicarbonsäure



Campherphoron



Tanacetophoron



β-Methylketopentamethylen.

Wie ich glaube, stehen diese Formeln mit den bis jetzt bekannten Umsetzungen der genannten Verbindungen am besten im Einklang. So sind z. B. unter Zugrundelegung der obigen Formel für das Campherphoron die von Königs und Eppens[1]) bei dem Studium dieser Verbindung erhaltenen Resultate und darunter besonders das Entstehen von α-Methylglutarsäure bei der Oxydation des Campherphorons in ungezwungenster Weise zu deuten; die von M. G. Arth[2]) bei der Oxydation von Menthol zuerst erhaltene, Oxymenthylsäure genannte Säure von der Formel $C_{10}H_{18}O_3$ ist voraussichtlich γ-Isobutyryl-β-methylvaleriansäure, welche bei weiterer Oxydation die oben beschriebene β-Methyladipinsäure (Arth giebt als Schmelzpunkt 86—87.5 an, während ich 84.5° (uncorr.) beobachtet habe) liefert.

Weitere Versuche werden zeigen, ob die vorstehend erläuterte Auffassung der obigen Verbindungen völlig zutrifft; namentlich ist zu prüfen, ob sich die Bildung der zahlreichen Derivate des gewöhnlichen Camphers ungezwungen in analoger Weise erklären lässt.

Aus dem chemischen Laboratorium der Fabrik Haarmann & Reimer in Holzminden.

[1]) Diese Berichte XXV, 260.

[2]) Diese Berichte XIX c, 436.

523. F. Stockhausen und L. Gattermann: Aluminiumchlorid und Nitrokörper.

(Eingegangen am 1. Dezember.)

Friedel-Crafts'sche Ketonsynthesen sind bis zur Zeit noch nicht mit Säurechloriden und Nitrokohlenwasserstoffen ausgeführt worden. Die mit selbst bereitetem Aluminiumchlorid erzielten Resultate, welche in den nachfolgenden Abhandlungen beschrieben sind, gaben uns Veranlassung zu versuchen, ob diese Reaction nicht doch durchführbar sei. Da es nun für das Gelingen einer Friedel-Crafts'schen Synthese erforderlich zu sein scheint, dass das eine der beiden Reaktive mit dem Aluminiumchlorid zu einer Doppelverbindung, wie die Kohlenwasserstoffe und Phenoläther dies thun, sich vereinigt, so haben wir in erster Linie die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Nitrokörper untersucht.

Ehe wir unsere diesbezüglichen Resultate beschreiben, wollen wir einige Mittheilungen über das von uns angewandte Aluminiumchlorid vorausschicken. Während bislang wohl in den meisten Laboratorien bei Friedel-Crafts'schen Reaktionen käufliches Aluminiumchlorid verwendet wurde, haben wir uns dasselbe selbst dargestellt, jedoch nicht durch Ueberleiten von Chlor über eine Mischung von Thonerde und Kohle, sondern durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Aluminiumspähne, welche jetzt zu dem billigen Preise von 4 Mk. für 1 kg zu haben sind. Da die Spähne in Folge ihrer Herstellung meistens mit öligen Substanzen verunreinigt sind, so kocht man dieselben vor ihrer Verarbeitung mit Alkohol aus, wäscht sie mit Aether nach und trocknet sie dann bei 110°. Um dieselben in das Chlorid überzuführen benutzten wir den folgenden Apparat.

Darstellung von Aluminiumchlorid.

Ein möglichst weites, schwerschmelzbares Verbrennungsrohr, welches auf der einen Seite zu einem engen Rohr ausgezogen ist, wird mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem weithalsigen Pulverglase verbunden, während die zweite Durchbohrung ein nicht zu enges Ableitungsrohr, das zum Abzuge führt, trägt. Nachdem man die Röhre, welche sich auf einem Verbrennungsofen befindet, je nach ihrer Länge mit 10—40 g Aluminiumspähnen beschickt hat, leitet man einen ziemlich kräftigen Strom von trockener Salzsäure, die man für diesen Zweck am besten durch Eintropfen von concentrirter Schwefelsäure in concentrirte Salzsäure erzeugt, durch den Apparat. Sobald alle Luft verdrängt ist erwärmt man die Röhre ihrer ganzen Länge nach, jedoch nicht so stark, dass das Aluminium in Folge der Reactionswärme zu Kugeln zusammen-

schmilzt. Die richtige Temperatur kann man leicht herausfinden, wenn man die Flammen allmählich vergrössert. Bei einer gewissen Höhe derselben beginnen dann reichliche Mengen von Aluminiumchlorid in die Vorlage zu sublimiren. Wir erhielten auf diese Weise aus einem Theile Aluminium bis zu 4 Theilen des äusserst wirksamen Chlorides. Bei der Darstellung ist vor allem zu beachten, dass vor dem Erhitzen die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, da sonst unliebsame Knallgasexplosionen eintreten können; ferner muss der aus dem Verbrennungsrohre herausragende Theil der Röhre möglichst kurz sein, damit sich das Chlorid nicht schon in diesem verdichtet, wodurch leicht eine Verstopfung des Apparates eintreten kann. In Folge dieser Anforderung kommt der die Vorlage verschliessende Kork leicht in Gefahr, durch den Verbrennungsofen verkohlt zu werden. Man schützt denselben deshalb zweckmässig durch eine dicke Asbestplatte, welche den Röhren entsprechend mit Einschnitten versehen ist. Auf diese Weise wird das gesammte Aluminiumchlorid, welches im hiesigen Laboratorium benutzt wird, hergestellt und es hat sich als durchaus lohnend erwiesen, sich der kleinen Mühe der eigenen Darstellung zu unterziehen. Diese wird vollauf dadurch aufgewogen, dass die Reactionen 1. in weit kürzerer Zeit verlaufen als bei Anwendung des käuflichen Chlorides, dass 2. die Verarbeitung des Reactionsgemisches leichter ist, da die lästigen durch unlösliche Thonerde hervorgerufenen Emulsionen hier nicht auftreten und dass 3. die Ausbeute an Reactionsproduct eine bei weitem bessere ist. Wie die nachfolgenden Abhandlungen über Senföle zeigen, ist es fernerhin gelungen mit diesem Aluminiumchlorid Reactionen durchzuführen, welche mit dem käuflichen nicht hatten gelingen wollen.

Nitrobenzol und Aluminiumchlorid.

Trägt man feinpulverisirtes Aluminiumchlorid in Nitrobenzol ein, so tritt Erwärmung ein. Erhitzt man die Mischung beider so tritt etwas unterhalb des Siedepunktes des Nitrobenzols eine äusserst heftige Reaction ein, wobei letzteres in lebhaftes Sieden geräth. Ist die Menge des Aluminiumchlorides nicht zu gering, so wird die Reaction so stürmisch, dass vollkommene Verkohlung eintritt und schwarze Russwolken aus dem Gefäss herausgeschleudert werden. Es gelang unter diesen Umständen nicht, irgend ein Reactionsproduct aufzufinden. Um die Reaction zu mässigen wandten wir Ligroïn als Verdünnungsmittel an.

2 g reines Nitrobenzol wurden mit 10 ccm Ligroïn verdünnt und mit 2 g feingepulvertem durch wiederholte Sublimation gereinigtem Aluminiumchlorid versetzt, wobei eine geringe Erwärmung das Eintreten einer Reaction anzeigte. Erwärmt man nach dem Eintragen noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so verschwindet das anfangs

feste Aluminiumchlorid vollkommen und das Reactionsgemisch theilt sich in zwei nicht miteinander mischbare Schichten: eine obere helle aus Ligroïn und eine untere etwas dunkler gefärbte aus dem Reactionsproduct bestehend. Lässt man jetzt abkühlen, so erstarrt die untere Schicht zu büschelförmig gruppirten Nadeln, welche man durch Waschen mit neuen Mengen Ligroïn, wobei man zweckmässig das Reactionsproduct wieder schmilzt, vollkommen rein erhalten kann. Versetzt man das Additionsproduct mit Wasser, so tritt eine äusserst lebhafte Zersetzung ein, wobei unverändertes Nitrobenzol abgeschieden wird.

Um die Zusammensetzung des Körpers, welcher ohne Zweifel eine Doppelverbindung von Aluminiumchlorid und Nitrobenzol war, zu ermitteln, wurden genau 2 g Nitrobenzol mit 2.01 g Aluminiumchlorid in Ligroïnverdünnung erwärmt. Die Menge der hierbei erhaltenen Doppelverbindung betrug 3,66 g, während nach dem Verdunsten des Ligroïns 0.31 g unverbundenes Nitrobenzol zurückgewonnen wurde.

Es haben sich demnach 2.01 g Aluminiumchlorid mit 1.69 g Nitrobenzol verbunden, was auf Moleculargewichte berechnet je einem Moleküle beider Körper entspricht.

In der gleichen Weise haben wir auch krystallisirte Doppelverbindungen anderer Nitrokörper mit Aluminiumchlorid dargestellt.

Trotzdem somit auch bei den Nitrokörpern die Bedingungen für das Gelingen einer Friedel-Crafts'schen Synthese erfüllt zu sein schienen, so ist es doch bis jetzt noch nicht gelungen, in einen Nitrokohlenwasserstoff ein Säureradical einzuführen.

Wie der Eine von uns nun gezeigt hat, gehen Phenoläther die Friedel-Crafts'sche Reaction bedeutend leichter ein als Kohlenwasserstoffe und haben wir aus diesem Grunde versucht, ob nicht vielleicht mit einem Nitrophenoläther eine Ketonsynthese ausführbar sei. Unsere Erwartung bestätigte sich, indem es gelang, aus *o*-Nitroanisol resp. -phenetol und Acetylchlorid Ketone zu erhalten.

o-Nitroanisol und Acetylchlorid.

21 g *o*-Nitroanisol und 12 g Acetylchlorid wurden in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und allmählich mit 18 g feinpulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt, wobei vollkommene Lösung des Chlorides eintritt, und dann 2 Stunden auf dem Wasserbade bis zum gelinden Sieden des Schwefelkohlenstoffs erhitzt. Das Reactionsgemisch besteht dann aus zwei Schichten, von denen die untere dunkel gefärbte, welche das eigentliche Reactionsproduct enthält, beim Abkühlen fest wird. Um das Keton zu gewinnen, destillirt man zunächst den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand vorsichtig mit Wasser, fügt etwas

Salzsäure hinzu und nimmt mit Aether auf. Schüttelt man nun die ätherische Lösung mit Natronlauge aus, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Aethers das gewünschte Keton, welches durch Krystallisation aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 99.5° rein erhalten wurde.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3.NO_2.(OCH_3).COCH_3$		Gefunden	
C	55.38	55.46	— pCt.
H	4.61	4.87	— »
N	7.17	—	7.19 »

Die Ausbeute an Keton ist keine gute, indem aus den oben angegebenen Mengen nur 2.4 g reines Keton erhalten wurden. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Nitroanisol durch das Aluminiumchlorid zu leicht verseift wird, wodurch es der Synthese unzugänglich wird. Auch das Keton selbst unterliegt zum Theil dieser Reaction und die alkalische Flüssigkeit, mit welcher oben die ätherische Lösung ausgeschüttelt wurde, enthält neben freiem *o*-Nitrophenol auch das freie Nitrooxyacetophenon. Um dieses zu gewinnen wird die alkalische Flüssigkeit angesäuert und so lange in dieselbe Wasserdampf eingeleitet, als noch die gelben Krystalle des *o*-Nitrophenols übergehen. Aus dem nicht flüchtigen Rückstand erhält man durch Ausschütteln mit Aether das Oxyketon, welches durch Krystallisation aus Ligroïn in hellgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 130.5° rein erhalten wurde.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3.NO_2.OH.CO.CH_3$		Gefunden	
C	53.06	52.78	- - pCt.
H	3.86	4.02	— »
N	7.73	—	7.83 »

Auch die Ausbeute an Oxyketon ist nur eine geringe, indem von diesem noch weniger erhalten wurde als von dessen Aether.

Was die Constitution dieser Ketone anbelangt, so erschien es am wahrscheinlichsten, dass wie in allen analogen Fällen auch hier das zur Methoxylgruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe substituirt wird, dem Keton demnach die folgende Formel zukommt:

Diese Frage musste durch die Oxydation des Ketons zu entscheiden sein, indem unter obiger Annahme hierbei die bekannte *m*-Nitroanissäure vom Schmelzpunkt 186—187° erhalten werden muss. In der That erhielten wir beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Säure von dem angegebenen Schmelzpunkte, so dass aller Wahrscheinlichkeit nach dem Ketone die obige Constitutionsformel zukommt.

Auch mit *o*-Nitrophenetol haben wir bereits die gleiche Synthese ausgeführt und hierbei ein Keton erhalten, welches in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 66—67° erhalten wurde.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

524. A. Friedmann und L. Gattermann: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 1. December.)

Wie Leuckart gefunden hat (diese Berichte XVIII, 876, 2338 sowie Journ. f. pract. Chemie 41, 301) vereinigt sich Phenylcyanat mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Säureaniliden. Z. B. $C_6H_5NCO + C_6H_6 = C_6H_5NHCO.C_6H_5$. Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle der Isocyanate die diesen analogen Schwefelverbindungen, d. h. die leicht zugänglichen Senföle anzuwenden, wobei man zu den Thioaniliden von Monocarbonsäuren gelangen musste. Unseres Wissens hat Leuckart diesen Versuch seiner Zeit bereits angestellt, allerdings ohne Erfolg; und der eine von uns, in der festen Ueberzeugung, dass die Reaction durchführbar sein müsse, hat ihn vor Jahren wiederholt, jedoch ebenfalls mit negativem Resultate. Im Besitz von sehr wirksamem Aluminiumchlorid haben wir die Reaction nochmals versucht, und es ist uns jetzt gelungen, dieselbe in dem gewünschten Sinne durchzuführen.

Benzol und Phenylsenföl.

5 g Phenylsenföl werden mit 10 g Benzol vermischt, allmählich mit 10 g feinpulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt und das Gemisch ca. 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Vollendung der Reaction hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Mischung nach dem Erwärmen noch 24 Stunden sich selbst zu überlassen. Man versetzt dann vorsichtig mit Wasser, wodurch die Aluminiumdoppelverbindungen zersetzt werden und leitet solange Wasser-

dampf ein, bis keine Oeltröpfchen mehr übergehen. Beim Abkühlen des Rückstandes erstarrt das in Wasser unlösliche Reactionsproduct und kann durch Abfiltriren gewonnen werden. Wie unsere Versuche ergaben, ist dasselbe kein einheitlicher Körper, sondern dasselbe besteht aus dem in Alkali löslichen Thiobenzanilid und einem in Alkali unlöslichen Körper, welcher auch in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Um diese von einander zu trennen, erwärmt man mit verdünnter Kalilauge, filtrirt und säuert das alkalische Filtrat an. Der hierdurch ausgefällte Körper erwies sich als Thiobenzanilid, welches nach folgender Gleichung entstanden ist: $C_6H_5NCS + C_6H_6 = C_6H_5NHCS \cdot C_6H_5$.

Der in Alkali unlösliche Körper krystallisirt aus Alkohol, in dem er in der Kälte sehr schwer löslich ist, in hellgelben, lebhaft glänzenden, langen Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 154° zeigen. Die Analyse ergab Werthe, welche auf eine Verbindung von 2 Mol. Phenylsenföl mit 1 Atom Schwefel stimmen.

Berechnet für $2(C_6H_5NCS)+S$		Gefunden
C	55.63	55.83 pCt.
H	3.31	3.50 »
N	9.27	9.49 »
S	31.79	31.65 »

Um über die Constitution dieses Körpers Aufklärung zu erhalten, führten wir eine Kalischmelze desselben aus. Beim Eintragen in das geschmolzene Alkali entweichen grosse Mengen von Phenylsenföl, während sich im Alkali unschmelzbare Krystallblättchen abscheiden. Wir hofften beim Ansäuern eine Säure zu erhalten, allein wir erhielten nur eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung einer kleinen Menge Schwefel. Da wir vermutheten, dass der Körper allein aus dem Phenylsenföl ohne Zuthun des Benzols entstanden sei, so untersuchten wir die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Phenylsenföl allein. Trägt man 5 g Aluminiumchlorid in die gleiche Gewichtsmenge Senföl ein, so tritt eine lebhafte Erwärmung ein, indem sich eine Doppelverbindung beider bildet. Nachdem die Mischung $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde dieselbe mit Wasser zersetzt und Wasserdampf eingeleitet. Es hinterblieb hierbei ein nicht flüchtiger, fester Körper, welcher aus Alkohol krystallisirt, sich mit dem oben erhaltenen als identisch erwies. Da beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid sich ein intensiver Geruch nach Phenylisonitril bemerkbar machte, so muss der Körper nach folgender Gleichung entstanden sein: $3(C_6H_5NCS) = (C_6H_5NCS)_2S + C_6H_5NC$.

Wir vermuthen, dass dieser Körper, welchen wir vorläufig als Phenylsenfölsulfid bezeichnen wollen, identisch ist mit einer Substanz, welche Proskauer und Sell (diese Berichte IX, 1262) erhielten,

als sie Brom auf Phenylsenföl einwirken liessen und das Reactionsproduct mit Alkohol oder Eisessig kochten. Die Constitution dieses Körpers dürfte wohl in der folgenden Formel ihren Ausdruck finden:

$$C_6H_5 . N . C : S$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad > S$$
$$C_6H_5 . N . C : S.$$

Die Untersuchung dieses Körpers beschäftigt uns zur Zeit noch.

Phenylsenföl und Toluol.

5 g Phenylsenföl wurden mit 10 g Toluol und 10 g Aluminiumchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, behandelt. Wir erhielten so ein Reactionsproduct, welches aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141° krystallisirte. Dasselbe war in Alkali löslich und eine Schwefelbestimmung erwies dasselbe als das Thioanilid einer Toluylsäure, welches nach folgender Reactionsgleichung entstanden ist: $C_6H_5NCS + C_6H_5 . CH_3 = C_6H_5NHCS . C_6H_4 . CH_3$.

	Berechnet	Gefunden
S	14.10	13.92 pCt.

Bei diesem einen von uns ausgeführten Versuche haben wir die Bildung von Phenylsenfölsulfid nicht beobachtet. Das erhaltene Thioanilid dürfte sich den gemachten Erfahrungen gemäss von der *p*-Toluylsäure ableiten.

Aus

p-Tolylsenföl und Toluol

erhält man vorwiegend das Thioanilid, welches aus Aceton in grossen, messbaren, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 165—166° sich ausscheidet. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

Ber. für $CH_3C_6H_4NHCS . C_6H_4 . CH_3$	Gefunden
S 13.28	13.04 pCt.

p-Tolylsenfölsulfid.

Erhitzt man *p*-Tolylsenföl mit Aluminiumchlorid kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man das Sulfid desselben, welches aus Aceton in derben, schwefelgelben, messbaren Krystallen vom Schmelzpunkt 175—176° krystallisirt.

Der gleiche Körper wird auch neben dem Thioanilid bei der Einwirkung von *p*-Tolylsenföl auf Benzol erhalten. Eine Analyse ergab:

Ber. für $(CH_3 . C_6H_4NCS)_2S$	Gefunden
S 29.09	28.99 pCt.

Wir haben ferner die gleiche Reaction auf Homologe des Phenylsenföls und Benzols ausgedehnt, und bereits eine grössere Anzahl von Thioaniliden und Senfölsulfiden dargestellt. Ueber diese Körper, sowie über Derivate derselben wird später in einer ausführlichen Abhandlung berichtet werden.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

525. K. Tust und L. Gattermann: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Phenoläther.

(Eingegangen am 1. December.)

Die in der vorigen Abhandlung beschriebene Condensation von Senfölen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verläuft bei weitem leichter, wenn man an Stelle der letzteren Phenoläther anwendet. Hier genügt ein kurzes Erwärmen des Reactionsgemisches auf dem Wasserbade, um die Thioanilide in den meisten Fällen mit recht guter Ausbeute zu erhalten.

Anisol und Phenylsenföl.

Eine Lösung von 7 g Phenylsenföl und 6 g Anisol in 12 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit 8 g Aluminiumchlorid versetzt und die Mischung eine halbe Stunde schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand mit Wasser zersetzt, wobei sich ein von reichlichen Mengen gelber Krystalle durchsetztes Oel abscheidet. Dasselbe wurde von der wässrigen Lösung getrennt, mit wenig Alkohol aufgenommen und an der Saugpumpe abfiltrirt. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man so gelbe Krystalle, welche bei 153—154° schmelzen. Eine Analyse erwies dieselben als das Thioanilid der Anissäure.

Die stattgefundene Reaction findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

$$C_6H_5NCS + C_6H_5OCH_3 = C_6H_5NH \,.\, CS \,.\, C_6H_5 \,.\, OCH_3.$$

Da die Reaction hier äusserst schnell sich vollzieht, so bildet sich nicht wie bei den Kohlenwasserstoffen neben dem Thioanilid ein Senfölsulfid.

Ber. für $C_6H_5 \,.\, NH \,.\, CS \,.\, C_6H_4OCH_3$		Gefunden			
C	69.13	68.98	—	—	pCt.
H	5.34	5.79	—	—	»
N	5.76	—	5.78	—	»
S	13.16	—	—	13.66	»

Die Substanz erweist sich als Thioanilid, indem sie sich in wässrigen Alkalien auflöst und durch Säuren wieder ausgefällt wird.

Versetzt man die alkalische Lösung mit rothem Blutlaugensalz, so findet Oxydation statt, indem der Körper $C_6H_4\begin{<}S\\N\end{>}C \cdot C_6H_4OCH_3$ gebildet wird.

Da derselbe nicht mehr in Alkali löslich ist so scheidet er sich bei der Oxydation ab und kann durch Krystallisation aus Eisessig in Form von farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 134—135° erhalten werden.

Die Analyse ergab.

Ber. für $C_{14}H_{11}NSO$		Gefunden	
C	69.71	69.48 —	pCt.
H	4.52	4.56 —	»
S	13.27	— 13.01	»

Was die Constitution des oben beschriebenen Anilides betrifft, so haben wir zur Zeit eine Verseifung desselben noch nicht ausgeführt; es dürfte jedoch kaum zu bezweifeln sein, dass das Thioanilid der Anissäure vorliegt.

Phenetol und Phenylsenföl

reagiren noch leichter auf einander. Beim Eintragen des Aluminiumchlorides wird die Reaction so lebhaft, dass ein stürmisches Sieden des Schwefelkohlenstoffes eintritt. Erhitzen auf dem Wasserbade ist in diesem Falle unnöthig, denn man erhält nach dem sofortigen Zersetzen mit Wasser eine reichliche Ausbeute von Thioanilid; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 143° und ist ebenfalls in wässrigen Alkali löslich.

Ber. für $C_6H_5NHCSC_6H_4OC_2H_5$		Gefunden	
C	70.03	69.95 —	pCt.
H	5.83	5.49 —	»
S	12.45	— 12.56	»

Bei der Oxydation mit Blutlaugensalz erhält man ein in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 120° krystallisirendes Oxydationsproduct von der Formel

$$C_6H_4\begin{<}S\\N\end{>}C \cdot C_6H_4OC_2H_5.$$

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{13}ONS$		Gefunden		
C	70.58	70.37 —	—	pCt.
H	5.09	5.25 —	—	»
N	5.49	— 5.72	—	»
S	12.54	— —	12.52	»

α-Naphthyläthyläther und Phenylsenföl,

mit Aluminiumchlorid eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt liefern das Thioanilid $C_6H_5NH.CS.C_{10}H_6.OC_2H_5$, welches aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200° krystallisirt. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

Ber. für $C_{14}H_{19}ONS$	Gefunden
S 10.42	10.71 pCt.

Anisol und *o*-Tolylsenföl.

o-Tolylsenföl reagirt mit Phenoläthern sowie mit Kohlenwasserstoffen schwieriger als Phenyl- resp. *p*-Tolylsenföl. Selbst nach 4 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Ausbeute nur eine mässige. Das Thiotoluid der Anissäure krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelpunkt 95°.

Ber. für $CH_3C_6H_4NHCSC_6H_4OCH_3$	Gefunden
S 12.45	12.42 pCt.

Der Körper ist in Alkali löslich.

Phenetol und *o*-Tolylsenföl

führen zu einem Thioanilid, welches gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 106° bildet.

Ber. für $C_{16}H_{17}ONS$	Gefunden
S 11.81	11.60 pCt.

Anisol und *p*-Tolylsenföl.

Angewandte Mengen: 4 g Senföl, 3 g Anisol, 10 ccm Schwefelkohlenstoff, 6 g Aluminiumchlorid.

Nach ½ stündigem Erwärmen resultirte ein Anilid in guter Ausbeute, welches gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157° bildet.

Ber. für $CH_3C_6H_4NHCSC_6H_4OCH_3$	Gefunden
S 12.45	12.77 pCt.

Phenetol und *p*-Tolylsenföl

vereinigen sich zu einem Thioanilid vom Schmelzpunkt 151°.

Ber. für $C_{16}H_{17}ONS$	Gefunden
S 11.81	12.0 pCt.

Das Oxydationsproduct bildet farblose glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170°.

Ber. für $C_{16}H_{15}ONS$	Gefunden
S 11.89	11.51 pCt.

Aus

m-Xylolsenföl und Phenetol

erhielten wir gelbe derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 139—140°.

Ber. für $C_{17}H_{19}ONS$	Gefunden
S 11.23	11.12 pCt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

526. C. Hartmann und L. Gattermann: Ueber die Verseifung von Phenoläthern und Derivaten derselben, sowie von Säureäthern durch Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 1. December.)

Bei Gelegenheit von Ketonsynthesen mit Aethern des Phenols machten wir die Beobachtung, dass neben dem erwarteten Keton eine beträchtliche Menge von freiem Phenol entstanden war. Dies war für uns die Veranlassung, die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenoläther näher zu untersuchen und wie wir im Nachfolgenden ausführen werden hat sich gezeigt, dass Aluminiumchlorid die Phenoläther mit grosser Leichtigkeit verseift. Diese Methode bietet ausser ihrer Bequemlichkeit gegenüber der Verseifung mit Jodwasserstoff vor allem noch den Vortheil, dass ihr auch Körper zugänglich sind wie Nitrophenoläther, Ketonderivate von Phenoläthern etc., welche in Folge der reducirenden Eigenschaften der Jodwasserstoffsäure durch diese nicht in die entsprechenden freien Oxyderivate übergeführt werden können.

Verseifung des Anisols resp. Phenetols.

10 g Anisol wurden allmählich mit 15 g fein pulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt, wobei eine lebhafte Erwärmung eintritt, indem sich eine krystallisirte Doppelverbindung beider bildet. Erwärmt man dann im offenen Kölbchen 3 Stunden im Oelbade auf 120°, so entweicht Chlormethyl und im Kolben hinterbleibt ein in der Kälte fest werdender Rückstand, welcher aus dem Aluminiumsalze des Phenols besteht. Um das freie Phenol zu gewinnen, versetzt man denselben mit Wasser, wobei, da Aluminiumchlorid im Ueberschusse angewandt ist, eine lebhafte Reaction eintritt, säuert mit Salzsäure an und nimmt das Phenol mit Aether auf. Da stets eine kleine Menge von Phenoläther unverseift bleibt, so entzieht man zur Trennung das Phenol der ätherischen Lösung durch wässriges Alkali und erhält so beim Ansäuern der alkalischen Lösung dasselbe in reinem Zustande.

Die Reaction dürfte in folgender Gleichung ihren Ausdruck finden:

$$3\,C_6H_5OCH_3 + AlCl_3 = (C_6H_5O)_3Al + 3\,CH_3Cl.$$

Verseifung des Isobutylphenyläthers.

Bei der Destillation des Phenols, welches bei den soeben beschriebenen Versuchen gewonnen wurde, erhielten wir in geringen Mengen etwas höher siedende alkalilösliche Körper, in welchen wir Homologe des Phenols, welche nach der Friedel-Crafts'schen Reaction durch Einwirkung von Chlormethyl resp. Chloräthyl auf noch un-

verseiften Phenoläther entstehen könnten, vermutheten. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen haben wir noch einen Phenoläther der Verseifung unterworfen, welcher hierbei ein höher schmelzendes Homologes des Phenols liefern musste, und wählten wir hierfür den Isobutyläther des Phenols. Derselbe liess sich mit der gleichen Leichtigkeit wie das Anisol und Phenetol verseifen und erhielten wir, nachdem das Phenol überdestillirt war, einen festwerdenden Rückstand, welcher aus Wasser umkrystallisirt wie das *p*-Isobutylphenol atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 98° bildete, sodass sich unsere Vermuthung bestätigte.

Verseifung des *o*-Nitroanisols resp. Phenetols.

Da die Aether des Nitrophenols durch Aluminiumchlorid äusserst energisch verseift werden, so empfiehlt es sich in diesem Falle ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Versetzt man eine Lösung von 10g *o*-Nitroanisol in dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff mit 10g Aluminiumchlorid, so tritt eine so lebhafte Reaction ein, dass der Schwefelkohlenstoff ins Sieden geräth. Erhitzt man nach dem Eintragen noch ½ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so ist die Reaction beendet und man erhält 2 Schichten, eine obere helle, aus Schwefelkohlenstoff, und eine untere dunkel gefärbte, aus dem Aluminiumsalz des *o*-Nitrophenols bestehend. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand mit Wasser zerzetzt, mit Salzsäure angesäuert und das Nitrophenol mit Wasserdampf übergetrieben. Wir erhielten so von diesem bis zu 90 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Auch die Aether des *p*-Nitrophenols liessen sich mit guter Ausbeute in der gleichen Weise verseifen.

Verseifung des Guajacols.

Da das Guajacol ausser der Phenoläthergruppe noch eine freie Hydroxylgruppe enthält, so reagirt dasselbe bereits in der Kälte lebhaft mit dem Aluminiumchlorid. In diesem Falle erwies es sich als zweckmässig, das Eintragen des Aluminiumchlorides unter Kühlung vorzunehmen. In 15 g Guajacol, welches von aussen mit Eis gekühlt wurde, wurden 12 g Aluminiumchlorid allmählich eingetragen, und die Mischung dann 2 Stunden im Oelbade auf 210° erhitzt. Das Reactionsproduct stellt nach dieser Zeit eine vollkommen feste Masse dar, welche mit einem Glasstabe aus dem Kolben entfernt und nach dem Pulverisiren mit verdünnter Salzsäure erwärmt wurde, wobei das in Wasser leicht lösliche Brenzcatechin in Lösung ging, während etwas unverändertes Guajacol sowie harzige Zersetzungsproducte ungelöst blieben. Die wässrige Lösung wurde mit festem Kochsalz gesättigt und das Brenzcatechin durch mehrmaliges Ausschütteln mit

Aether gewonnen. Dasselbe hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers zunächst als ölige Flüssigkeit, welche jedoch nach kurzem Stehen über Schwefelsäure erstarrt. Durch einmalige Destillation lässt sich das Brenzcatechin vollkommen rein gewinnen und erhielten wir eine Ausbeute bis zu 70 pCt. der Theorie. — Im Besitze von grösseren Mengen Brenzcatechins haben wir verschiedene Derivate desselben dargestellt, von denen der schön krystallisirende neutrale Zimmtsäureäther erwähnt sei. Derselbe wird durch Erwärmen von 1 Molekül Brenzcatechin mit 2 Molekülen Zimmtsäurechlorid erhalten und krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 129°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_4(OOC.CH:CHC_6H_5)_2$	Gefunden
C	77.84	77.65 pCt.
H	4.87	4.87 »

Verseifung des Kreosols.

Aus Kreosol erhält man in der gleichen Weise das Homobrenzcatechin, welches wie das Brenzcatechin am besten durch Destillation gereinigt wird. Zur Charakterisirung desselben haben wir dessen Zimmtsäureäther dargestellt, welcher aus Schwefelkohlenstoff in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 145° krystallisirt. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3CH_3(OOCCH:CHC_6H_5)_2$	Gefunden
C	78.12	78.03 pCt.
H	5.21	5.29 »

p-Oxyacetophenon aus Acetylanisol resp. Acetylphenetol.

Das zu verseifende Keton wurde unter Wasserkühlung mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid versetzt und die Mischung im ersteren Falle 1½ Stunden auf 140°, im zweiten Falle auf 180° erhitzt. Es entwich hierbei Chlormethyl resp. Chloräthyl, während die Masse sich stark aufblähte, aus welchem Grunde man die Reaction in einem nicht zu kleinen Gefässe vornehmen muss. In der bereits mehrfach beschriebenen Weise erhielten wir so bis zu 70 pCt. Oxyacetophenon, welches sich in Uebereinstimmung mit der früher durch die Oxydation zu Anissäure ausgeführten Constitutionsbestimmung durch seinen Schmelzpunkt (107°) als die *p*-Verbindung erwies.

p-Oxybenzophenon aus Benzoylanisol.

Das nach der von dem einen von uns angegebenen Methode aus Benzoylchlorid und Anisol dargestellte Keton wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid versetzt und 1½ Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Es resultirte hierbei ein alkalilösliches Keton, welches

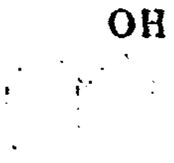
einen Schmelzpunkt von: 134° zeigte und sich als die *p*-Verbindung erwies. Die früher ausgesprochene Vermuthung, dass das Benzoylanisol der *p*-Reihe angehöre, ist damit experimentell erwiesen.

α-Oxyacetonaphtalin aus dessen Aether.

Gleiche Gewichtsmengen des aus α-Napthyläthyläther und Acetylchlorid dargestellten Ketones $CH_3COC_{10}H_6OC_2H_5$ und Aluminiumchlorid reagiren bereits lebhaft auf einander, wenn man auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Vollendung der Verseifung erhitzt man noch 1 Stunde auf 140° und ¼ Stunde auf 200°. Das freie Oxyacetonaphtalin krystallisirt aus Ligroïn in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 98°. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_6COCH_3OH$		Gefunden
C	77.42	77.75 pCt.
H	5.71	5.71 »

Die Constitution des Oxyketons ist aller Wahrscheinlichkeit nach die folgende:



Ausser den eben beschriebenen Phenoläthern resp. Derivaten derselben haben wir noch eine grössere Anzahl andrer Körper so z. B. Ketone aus der Reihe des β-Naphtols, Methylsalicylsäure etc. in der angegebenen Weise verseifen können, so dass die Methode einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig sein dürfte. Nur solche Körper, welche, wie das Eugenol, ungesättigte Seitenketten enthalten, scheinen der Verseifung nicht zugänglich zu sein, indem wir aus diesen bislang nur unerquickliche Harze erhielten.

Verseifung von Säureäthern.

Auch Säureäther lassen sich durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid leicht verseifen. So konnten wir z. B. aus Essigäther, Bernsteinsäureäther, Phtalsäureäther, Gaultheriaöl, Zimmtsäureäther, *p*-Nitrozimmtsäureäther durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid meistens in guter Ausbeute die freien Säuren gewinnen. Für diese Aether ist die Methode zwar nicht von besonderer Wichtigkeit, da für diese eine ganze Anzahl guter Verseifungsmethoden bekannt sind; immerhin dürfte aber dieselbe einmal zu versuchen sein, wenn die anderen Methoden ihren Dienst versagen sollten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

527. F. Stockhausen und L. Gattermann: Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Ketone.

(Eingegangen am 1. December.)

Zu Ketonsynthesen mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Reaction sind bislang nur Säurechloride der Fettreihe oder solche der aromatischen Reihe angewendet worden, welche das Carboxyl, wie die Benzoësäure am Kern oder wie z. B. die Phenylessigsäure an einer gesättigten Seitenkette enthielten. Es sind jedoch noch keine Säuren ungesättigter Natur, wie Zimmtsäure oder Phenylpropiolsäure, hierzu verwandt worden. Wir wollen in Nachfolgendem zeigen, dass auch aus diesen Säuren in normaler Weise und zwar in vorzüglicher Ausbeute Ketone erhalten werden können.

Zimmtsäurechlorid und Phenetol.

10 g Zimmtsäurechlorid und 7 g Phenetol wurden in 30 g Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt. Bereits in der Kälte tritt hierbei eine stürmische Salzsäureentwicklung ein und in wenigen Minuten ist die Reaction beendigt. Die Verarbeitung des Reactionsproductes erfolgt in der üblichen Weise. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man das Keton in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen, die bei 74—75° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_5CH:CH.CO$ $C_2H_5O.C_6H_4$	Gefunden
C	80.95	80.61 pCt.
H	6.34	6.38 »

Als Derivat der Zimmtsäure musste dieses Keton zwei Atome Brom addiren. Löst man dasselbe in Schwefelkohlenstoff auf und versetzt mit der theoretischen Menge Brom, so tritt Entfärbung ein und nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs erhält man ein bromhaltiges Keton, welches aus Eisessig in farblosen Krystallen vom Schmp. 150° krystallisirt.

Eine Brombestimmung ergab:

	Ber. für $C_{17}O_2H_{16}Br_2$	Gefunden
Br	38.83	39.29 pCt.

Die Ketonnatur ergab sich aus seinem Verhalten gegenüber dem Hydroxylamin. Beim Erwärmen mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und 9 Molekülen Natron erhält man einen Körper von der Zusammensetzung eines Oxims, welcher aus Alkohol in Blättchen, aus Eisessig in messbaren Krystallen vom Schmp. 107—108° krystallisirt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N$		Gefunden
N	5.24	— 5.33 «

Das Verhalten dieses Körpers ist jedoch ein anderes als das eines Oximes, indem derselbe

1. beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr kein Hydroxylamin abspaltet,
2. in Alkali unlöslich ist und
3. mit Essigsäureanhydrid kein Acetat bildet.

Da derselbe ausserdem kein Brom in der Kälte addirt, so erscheint es nicht unmöglich, dass durch Umlagerung des Oxims ein Körper von folgender Constitution entstanden ist:

$$C_6H_5CH\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{}}N\cdot OH \qquad\qquad C_6H_5CH\cdot O\cdot N$$
$$CH\cdot C\cdot C_6H_4(OC_2H_5) \;\rightarrow\; CH_2\!=\!C\cdot C_6H_4(OC_2H_5)$$

Das abnorme Verhalten des Oxims könnte auch seine Erklärung darin finden, dass wie beim Acetomesitylen dasselbe sofort die Beckmann'sche Umlagerung erlitte, wobei in unserem Falle das Cinnamylparaphenetidin entstehen müsste. Wir haben diesen Körper synthetisch dargestellt; derselbe erwies sich jedoch verschieden von obigem Oxim.

Zimmtsäurechlorid und Anisol

liefern in analoger Weise die entsprechende Methylverbindung, welche in farblosen Nadeln vom Schmp. 106—107° krystallisirte.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_5CH=CH\cdot CO\cdot CH_3OC_6H_4$		Gefunden
C	80.67	80.44 pCt.
H	5.88	5.76 »

Mit Brom erhält man ein Dibromid, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 158—159° krystallisirt.

Eine Brombestimmung ergab:

Ber. für $C_{16}H_{14}O_2Br_2$		Gefunden
Br	40.2	40.33 pCt.

Das Oxim bildet aus Alkohol krystallisirt perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 122—123°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$		Gefunden
N	5.53	5.45 pCt.

Bezüglich der Constitution dieses Oximes gilt das Gleiche wie oben bei der entsprechenden Aethylverbindung.

Zimmtsäurechlorid und α-Naphtyläthyläther

führen zu einem Keton, welches aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 85—86° krystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{21}H_{18}O_2$	Gefunden
C	83.44	83.02 pCt.
H	5.96	5.84 »

Wir haben ferner versucht, ob wir nicht auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen z. B. Toluol analoge Ketone darstellen könnten. Zwar tritt auch hier lebhafte Reaction ein, allein wir haben bis zur Zeit kein festes Keton isoliren können.

Auch hier zeigt sich demnach einmal wieder, dass Phenoläther leichter die Friedel-Crafts'sche Reaction eingehen als die Kohlenwasserstoffe.

Wir haben dann weiterhin versucht, ob auch Säuren mit dreifacher Kohlenstoffbindung der gleichen Reaction zugänglich sind und wandten wir hierzu das in der Literatur noch nicht beschriebene Chlorid der Phenylpropiolsäure an.

Phenylpropiolsäurechlorid

wurde durch Erwärmen der Säure mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid erhalten. Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche im Vacuum bei 25—30 mm Druck bei 130—133° siedet und beim Abkühlen in einer Kältemischung zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab:

	Ber. für C_9H_5OCl	Gefunden
Cl	21.58	22.26 pCt.

Zur näheren Charakterisirung dieses Körpers haben wir daraus das Amid und Anilid dargestellt.

Phenylpropiolsäureamid,

durch Erwärmen des Chlorides mit kohlensaurem Ammonium erhalten, bildet aus Wasser krystallisirt farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°.

Stickstoffbestimmung:

	Ber. für C_9H_7ON	Gefunden
N	9.65	9.41 pCt.

Phenylpropiolsäureanilid

krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 125—126° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

Ber. für $C_{15}H_{11}ON$		Gefunden
N	6.33	5.99 pCt.

Phenylpropiolsäurechlorid und Anisol,

in Schwefelkohlenstoff gelöst reagiren bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid lebhaft auf einander und liefern das normaler Weise zu erwartende Keton, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 100° krystallisirt.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_6H_5C{:}C\,.\,CO\,.\,CH_3O\,C_6H_4$		Gefunden
C	81.36	81.46 pCt.
H	5.08	5.18 »

Auch dieses Keton addirt lebhaft Brom; wir konnten jedoch auffälliger Weise beim Stehen in der Kälte selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom nur ein Dibromid und kein Tetrabromid erhalten.

Ersteres krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 138—140°.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab:

Ber für $C_{16}H_{12}Br_2O_2$		Gefunden
Br	40.40	40.19 pCt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

528. Eug. Bamberger und J. Lorenzen: Ueber Formazylmethylketon[1]).

[Mittheil. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(VI. Mittheilung über gemischte Azokörper.)

(Eingegangen am 1. December.)

Das vor einiger Zeit[2]) beschriebene Product der Einwirkung von alkalischem Diazobenzol auf Aceton (oder Acetessigsäure oder Brenztraubenaldehydrazon[3]) ist seit der Zeit seiner Entdeckung sorgfältig studirt und — wie schon unlängst[4]) angedeutet wurde — als Formazylmethylketon

$$\left(C<\begin{matrix}N_2\,C_6H_5\\ N_2H\,C_6H_5\end{matrix}\right).CO.CH_3$$

erkannt worden. Diese Auffassung gründet sich auf folgende Beobachtungen:

1. Ueberlässt man »Benzolazoacetessigsäure«, deren Constitution durch die Untersuchungen von Japp und Klingemann festgestellt ist, der Einwirkung einer Lösung von Diazobenzolchlorid in überschüssiger Soda, so verwandelt sie sich (in ziemlich glatter Weise[5]) in Formazylmethylketon:

$$CH_3.CO.\overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}\begin{matrix}COOH\\ N_2HC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.N_2.OH = CO_2 + H_2O + CH_3.CO.\overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}$$

Benzolazoacetessigsäure — Formazylmethylketon.

2. Unter der Einwirkung des nämlichen Reagens bei Gegenwart von freiem Alkali wird Formazylmethylketon in Phenylazoformazyl und Essigsäure zerlegt:

$$CH_3.CO.\overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.N_2.OH = CH_3.COOH + C_6H_5.N_2.\overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}$$

Formazylmethylketon — Phenylazoformazyl.

---

[1]) Diese schon im letzten Sommer beendete Untersuchung wird — obwohl sie weitergeführt wird — schon jetzt mitgetheilt, weil Hr. Dr. Lorenzen verhindert ist, sich ferner daran zu betheiligen.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2793.

[3]) Diese Berichte XXIV, 3260, 3263.

[4]) Diese Berichte XXV, 3210.

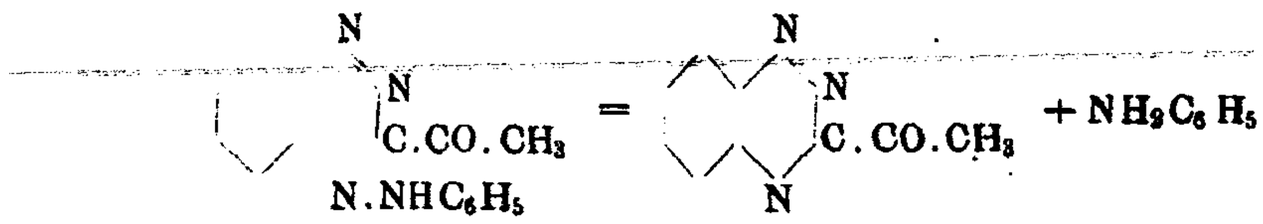
[5]) Aus 2 g Säure werden 1.95 g nahezu chemisch reines Keton erhalten, während sich 2.6 g berechnen.

Bei der Bedeutung, welche die Abspaltung von Essigsäure für die vorliegende Frage besitzt, haben wir dieselbe nicht nur qualitativ nachgewiesen, sondern auch in Form des Silbersalzes zur Analyse gebracht.

Diese Auffassung von der Constitution des Formazylmethylketons, zu welcher die genannten Beobachtungen geführt haben[1]), befindet sich nun auch in guter Uebereinstimmung mit sämmtlichen Reactionen, welche wir beim Studium des Formazylmethylketons kennen gelernt haben. Es sind die folgenden:

Die Einwirkung concentrirter Mineralsäuren

erfolgt im Sinne des Schemas:



Das Einwirkungsproduct, »β-Phentriazyl-α-methylketon«, welches in leicht erkennbarer Beziehung zu dem auf analoge Weise aus Formazylcarbonsäure kürzlich[2]) erhaltenen β-Phentriazin steht, bildet goldgelbe glitzernde, bei 121.5—122.5° schmelzende Nadeln, von schwach basischen Eigenschaften, welche sich in concentrirten Mineralsäuren auflösen und durch Wasser wieder gefällt werden. Kochendes Wasser nimmt sie leicht, kaltes sehr viel weniger auf. Leicht sind sie in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aether und besonders Chloroform, sehr schwer in kaltem Ligroïn und mässig leicht in heissem löslich.

Das Hydrazon des β-Phentriazyl-α-methylketons, $C_7H_4N_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$, $N_2HC_6H_5$, durch Behandlung der alkoholischen Ketonlösung mit Phenylhydrazin leicht zu erhalten, bildet ziegelrothe, intensiv atlasglänzende, flache Nadeln vom Aussehen des Azobenzols, welche, nachdem sie zuvor dunkler geworden und erweicht sind, bei 202° schmelzen. Alkohol nimmt sie in der Kälte sehr schwer und selbst kochend nicht gerade leicht auf. In Aether sind sie schwer (hellgelb), in Ligroïn sehr schwer (ebenso), leicht in heissem Aceton oder Benzol (orangeroth), erheblich schwerer in kaltem löslich.

[1]) Zum gleichen Resultat gelangte auch schon Claisen (diese Berichte XXV, 749) auf anderem Wege.

[2]) Diese Berichte XXV, 3206. Dort ist zu erwähnen versäumt worden, dass dabei (neben Anilin, Azophenylen, Phentriazin) auch Formazylwasserstoff entsteht (mit Wasserdampf ebenso wie die anderen Producte flüchtig).

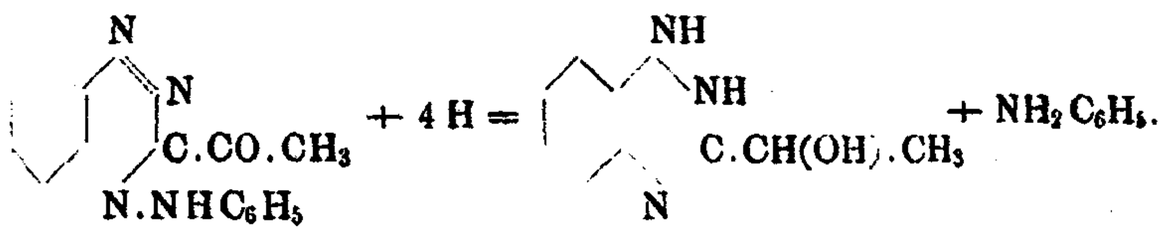
Die Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung ist grünbraun und schlägt auf Zusatz von etwas Bichromat- (oder Eisenchlorid)-lösung in tiefes Blau um.

Reducirt man Phentriazylmethylketon auf dem Wasserbad mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, so entsteht ein in schönen kalkspathähnlichen Prismen (Schmp. 165°) krystallisirendes Product, dessen Untersuchung noch aussteht.

Eigenthümlich ist die

Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium

auf Formazylmethylketon. Dasselbe bewerkstelligt, wie es scheint, die unter Anilinabspaltung erfolgende Bildung des Phentriazinringes schon bei gewöhnlicher Temperatur; da es aber zugleich wasserstoffzuführend wirkt, so erhält man neben Anilin ein stark basisches Product von der Formel $C_9H_{11}N_3O$, dessen Bildung vielleicht im Sinne folgender Gleichung interpretirt werden kann:



Unsere Versuche reichen indess nicht aus, um uns ein sicheres Urtheil über den Vorgang zu bilden. Die Substanz stellt gelbe, flache, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 183° dar, welche innerhalb des Lösungsmittels, aus welchem sie krystallisirt sind, prachtvoll violett leuchten; diese sehr charakteristische Erscheinung tritt besonders deutlich bei Anwendung von Ligroïn auf. Die Verbindung löst sich in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure leicht auf und fällt auf Zusatz von Alkalien in Form gelber Nädelchen wieder aus. Kochendes Wasser nimmt sie ziemlich schwierig auf und setzt sie beim Erkalten fast vollständig als haarfeine, flache, stark lichtbrechende, atlasglänzende Nadeln ab; die kalte Lösung ist daher nahezu ungefärbt. Alkohol, Eisessig, Aether und Chloroform sind schon bei gewöhnlicher Temperatur gute Lösungsmittel. Benzol dagegen nimmt in der Kälte so wenig auf, dass die kochend gesättigte Lösung beim Abkühlen etwa fünf Sechstel der Substanzmenge wieder ausscheidet. Heisses Ligroïn löst ziemlich wenig, kaltes fast gar nicht.

Durch Behandlung mit kochendem Essigsäureanhydrid verwandelt sich das durch Schwefelammonium erzeugte Product in ein farbloses, in prächtigen glasglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 88—89° schmelzendes Derivat, dessen Formel sich von der erwarteten durch

den Mindergehalt der Elemente des Wasses unterscheidet; die Wirkung des Anhydrids entspricht also folgender Gleichung:

$$C_9H_{11}N_3O + (CH_3CO)_2O = C_{11}H_{11}N_3O + CH_3COOH + H_2O.$$

Dass hier kein normales Acetylirungsproduct vorliegt, ergiebt sich — abgesehen vom Resultat der Analyse — auch aus dem Verhalten der Substanz, welche sich so beständig erwies, dass sie auf keine Weise in den gelben Körper zurückverwandelt werden konnte, aus welchem sie entstanden war. Voraussichtlich sind diese eigenthümlichen Verhältnisse auf die Angliederung eines dritten Ringsystems zurückzuführen.

Das Anhydroproduct ist eine starke Base, in Säuren leicht löslich und durch Alkalien in Form glänzender Nadeln wieder fällbar. Heisses Wasser nimmt es sehr leicht, kaltes ziemlich leicht auf. Spielend leicht ist es in Eisessig und besonders Chloroform, leicht in Aether, ziemlich leicht in kochendem Ligroïn und schwer in kaltem löslich. Zum Umkrystallisiren sind Wasser und Ligroïn gut geeignet.

Unerwartet ist auch die Art der

Einwirkung von Phenylhydrazin

auf Formazylmethylketon. Sie führt je nach den Operationsbedingungen zu vier verschiedenen Reactionsproducten.

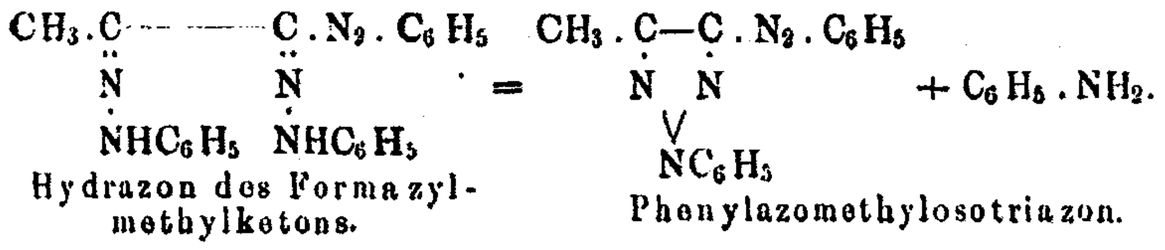
Mässigt man die Energie des Processes durch Abkühlung und Zusatz eines Verdünnungsmittels (z. B. Eisessig), so resultirt das

Phenylhydrazon des Formazylmethylketons,

$$CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C}\text{———}\underset{\cdot\cdot}{C} . N_2 . C_6H_5,$$
$$N_2HC_6H_5 \quad N_2HC_6H_5$$

ein in herrlichen, diamant- oder pechglänzenden schwarzen Nadeln mit dunkelstahlblauem, metallischem Reflex krystallisirender Körper, welcher sich in Eisessig und Alkohol schwer, leicht dagegen in Chloroform mit dunkelrother, fast schwarzer Farbe löst und bei 165° schmilzt. Verweilt die in der Capillare zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit geschmolzene Substanzprobe noch einige Zeit in dem auf 170—180° erhitzten Bade, so bemerkt man, wie sich die Farbe allmählich aufhellt und bald bordeauxroth wird. Lässt man nun erkalten, so erstarrt die Schmelze zu gelbrothen Krystallen, welche sich bei abermaligem Erhitzen bereits bei etwa 110° verflüssigen. Eine in grösserem Maassstabe ausgeführte Wiederholung des Versuchs zeigte, dass der Schmelzprocess die Abspaltung eines Moleküls Anilin und die gleichzeitige Bildung des fünfgliedrigen Osotriazonringes[1]) zur Folge hat:

[1]) Ueber Osotriazone s. v. Pechmann, diese Berichte XXI.



Hydrazon des Formazylmethylketons. Phenylazomethylosotriazon.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher der Ringschluss bewerkstelligt werden kann: es genügt, die schwarzrothe eisessigsaure Lösung des Hydrazons einige Minuten (bei kleineren Mengen wenige Secunden) zu kochen; die Farbe ist alsdann in Bordeauxroth umgeschlagen und setzt man nun vorsichtig Wasser hinzu, so krystallisiren beim Erkalten nicht mehr die blauschwarzen Nadeln des Dihydrazons, sondern feine, mehrere Centimeter lange, goldgelbe, seideglänzende Prismen — chemisch reines Phenylazomethylosotriazon — und in der Lösung hinterbleibt Anilinacetat.

Diese Beobachtung erklärt es, dass — wenn man Formazylmethylketon in kochender essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin behandelt — nicht das Hydrazon, sondern Anilin und Phenylazomethylosotriazon entsteht.

Letzteres schmilzt bei 122° und wird von kochendem Alkohol leicht, schwierig dagegen von kaltem aufgenommen. Wasser löst es selbst bei Siedetemperatur nur spurenweis; Ligroïn dagegen ziemlich leicht, Eisessig leicht, Aether und Chloroform spielend leicht. Es besitzt schwach basische Eigenschaften: concentrirte Mineralsäuren — am besten Schwefelsäure — nehmen es mit dunkel orangerother Farbe auf und setzen es auf Wasserzusatz unverändert ab.

In wieder anderer Weise verläuft die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Formazylmethylketon, wenn die Reaction auf dem Wasserbade ohne Zusatz eines Lösungsmittels vor sich geht. Lebhafte Stickstoffentwicklung weist darauf hin, dass in diesem Falle von specifischer Hydrazinwirkung keine Rede ist.

In der That zeigt sich, dass das Phenylhydrazin nur als Reductionsmittel wirkt, denn man erhält auch hier jene prächtig leuchtenden, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 183°, welche oben als Product der Einwirkung von Schwefelammonium auf Formazylmethylketon beschrieben sind. Das Phenylhydrazin vermittelt also die Abspaltung von Anilin und die Addition von Wasserstoffatomen. Man sieht, dass dasselbe je nach der Versuchsanordnung das Formazylmethylketon in ein fünfgliedriges (Osotriazon) oder ein sechsgliedriges (Phentriazin-) System zu verwandeln vermag.

Neben dem bei 183° schmelzenden gelben Körper entsteht noch ein zweites farbloses Product, welches eingehenderer Untersuchung bedarf.

In einer früheren Mittheilung[1]) über die

Darstellung des Formazylmethylketons

wurde hervorgehoben, dass man als Nebenproduct »eine in Alkohol schwerer lösliche, in prachtvollen schwarzrothen, atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz« erhält. Dieser unliebsame Begleiter des Formazylmethylketons, welcher aus Brenztraubenhydrazon ebenso wie aus Acetessigsäure[2]) bei der Behandlung mit Diazobenzol und Kali entsteht, ist inzwischen[3]) als Phenylazoformazyl erkannt worden. Man versteht leicht, warum man ihn so häufig neben Formazylmethylketon antrifft, wenn man sich des Verhaltens letzterer Substanz gegen Diazobenzol erinnert (s. den Anfang dieser Mittheilung); dem Hauptvorgang:

$$CH_3 . CO . CH_3 \longrightarrow CH_3 . CO . C{<}^{N_2 C_6 H_5}_{N_2 HC_6 H_5}$$

Formazylmethylketon

gesellt sich die Nebenreaction:

$$CH_3 . CO . C{<}^{N_2 C_6 H_5}_{N_2 H C_6 H_5} \longrightarrow C_6 H_5 . N_2 C{<}^{N_2 C_6 H_5}_{N_2 HC_6 H_5} + CH_3 COOH$$

Phenylazoformazyl

hinzu.

Die Trennung beider Producte auf dem Wege fractionirter Krystallisation ist nun, wenn letzteres in irgend erheblicherer Menge zugegen ist, recht mühsam und nicht ohne erheblichen Substanzverlust durchführbar. Man kann aber den zweiten Vorgang vollständig ausschliessen, wenn man die Reaction bei Gegenwart von kohlensaurem (statt freiem) Alkali verlaufen lässt. Alsdann erhält man sowohl aus Acetessigsäure als aus Brenztraubenaldehydrazon ausschliesslich Formazylmethylketon. Wir haben uns beider Substanzen als Ausgangs-Materialien bedient, ziehen aber (wegen geringerer Harzbildung) das Hydrazon vor. Als vorzügliche Darstellungsmethode empfehlen wir folgende:

34 g Brenztraubenaldehydrazon (unmittelbares, nicht weiter gereinigtes Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigsäure und daher, wie ich früher[4]) zeigte, bereits etwas Formazylmethylketon enthaltend) werden in 500 g Sprit gelöst, auf 0° abgekühlt und mit einer aus 18.6 g Anilin bereiteten, concentrirt wässrigen Diazobenzolchloridlösung versetzt. Dieses Gemisch wird unter lebhaftem

[1]) Diese Berichte XXIV, 3264.
[2]) Auch aus Aceton entsteht er, doch in geringerer Menge.
[3]) Diese Berichte XXV, 3206, 3209.
[4]) Diese Berichte XXIV, 3260.

Rühren in eine mit Eis gekühlte Lösung von 100 g Natriumcarbonat in 1.5 bis 2 Liter Wasser eingetragen. Die sofort eintretende Ausscheidung ist zunächst harzig und haftet als klebrige Masse am Glasstab und an der Gefässwandung; im Verlauf weniger Minuten aber wird sie hart und krystallinisch und kann nun bequem abfiltrirt werden. Sie wird gut mit eiskaltem Wasser gewaschen und einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Harzbildung findet garnicht statt.

Auf diese Weise erhält man aus 34 g Benztraubenaldehydrazon 38 g chemisch reines Formazylmethylketon.

Wünscht man letzteres direct aus Acetessigäther darzustellen, so verfährt man in folgender Weise:

100 g Acetessigäther (1 Mol.) werden durch 24stündige Digestion mit einer Lösung von 47 g Kali in 1725 g Wasser verseift, auf 0° abgekühlt, mit einer aus 143 g Anilin (2 Mol.) bereiteten Diazobenzolchloridlösung versetzt und in etwa 3 Liter einer reichlich mit Eis versetzten, zwanzigprozentigen Sodalösung unter fleissigem Umrühren eingetragen. Unter starker Gasentwicklung steigen schwarze, grün schillernde Pechklumpen an die Oberfläche, welche herausgefischt, mit Eiswasser gewaschen resp. durchgeknetet, auf Thon getrocknet, mit wenig Aether gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Das übrige Reactionsproduct, welches sich nicht in Form blasig aufgetriebener Pechmassen sammelt, kann filtrirt und nach dem Waschen und Trocknen direct umkrystallisirt werden.

Die Ausbeute an chemisch reinem Keton — 83 g — ist eine verhältnissmässig geringe, weil sich viel schwarzrothes Harz bildet, welches in den alkoholischen Mutterlaugen verbleibt und nicht in krystallisirte Form gebracht werden konnte [1]).

Unserer früher gegebenen Charakteristik des Formazylmethylketons fügen wir hinzu, dass dasselbe ein Natriumsalz $CH_3 . CO . C<^{N_2 C_6 H_5}_{N_2 Na C_6 H_5}$ bildet, welches lufttrocken ein Molekül Alkohol enthält, durch Wasser zersetzt wird und aus erkaltendem Alkohol in schönen, hochrothen Prismen krystallisirt. Aehnliche Eigenschaften besitzt das Kaliumsalz.

Ein Silbersalz von der Formel $CH_3 . CO . C<^{N_2 C_6 H_5}_{N_2 Ag C_6 H_5}$ fällt als schwarzer, pulveriger Niederschlag aus, wenn man die alko-

[1]) Will man das Keton aus Aceton darstellen (eine wegen sehr starker Harzbildung nicht zu empfehlende Methode), so verfährt man zweckmässig derart, dass man die eiskalte, viel freies Alkali enthaltende Diazolösung (1 Mol.) tropfenweis und unter beständigem Umrühren zur eiskalten, wässrigen Acetonlösung (1 — 1.5 Mol.) hinzufliessen lässt. Die dabei stattfindenden Erscheinungen und die Art der Reinigung sind dieselben, wie sie diese Berichte XXIV, 3262 geschildert sind.

holische Lösung des Ketons mit Silbernitrat und tropfenweis mit ammoniakalischem Wasser versetzt.

Mittels Kupferacetat kann ein Kupfersalz als schwarzes Pulver erhalten werden.

Um uns mit dem noch neuen Gebiet der Formazylverbindungen besser vertraut zu machen, haben wir die folgenden, dem Formazylmethylketon analog zusammengesetzten und an Farbenpracht und Krystallisationsvermögen demselben ebenbürtigen Verbindungen dargestellt:

Di-p-tolylformazylmethylketon. $\left(C<\begin{matrix}N_2C_6H_4\,.\,CH_3\\N_2HC_6H_4\,.\,CH_3\end{matrix}\right).CO\,.\,CH_3$

aus acetessigsaurem Kali, *p*-Diazotoluol und Natriumacetat zu erhalten, bildet sehr feine, äusserst stark verfilzte und daher papierartig zusammenhaftende, seideglänzende Nadeln von dunkel ziegelrother Farbe, welche bei 153—154° schmelzen und unter dem Druck des Spatels grünen metallischen Reflex zeigen. Ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol und mässig leicht in Aether löslich; Chloroform nimmt es schon in der Kälte spielend leicht auf, Benzol und Aceton in der Hitze leicht und erheblich mehr als bei Zimmertemperatur. Die Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung ist kornblumenblau.

»*a*«, *p-Nitrophenyl-*»*h*«*-phenylformazylmethylketon*,

$$\left(C<\begin{matrix}N_2\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2\\N_2HC_6H_5\end{matrix}\right).CO\,.\,CH_3$$

entsteht durch Einwirkung von *p*-Nitrodiazotoluol auf alkoholisches Brenztraubenaldehydrazon bei Gegenwart von Soda und stellt herrlich diamantglänzende, dunkel rubinrothe Nadeln mit intensiv stahlblauem, metallischem Reflex dar, welche bei 180° schmelzen und in Alkohol selbst bei Siedetemperatur sehr schwer (mit bordeauxrother Farbe) löslich sind. Auch in Aether sind sie schwerlöslich, die Lösungsfarbe ist daher auch in der Hitze nur gelbbraun; leicht aufgenommen werden sie von kochendem Toluol (geeignet zum Umkrystallisiren) und vor allem von Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violettrother Farbe.

»*a*«*-p-Tolyl-*»*h*«*-phenylformazylmethylketon*,

$$\left(C<\begin{matrix}N_2C_6H_4\,.\,CH_3\\N_2HC_6H_5\end{matrix}\right).CO\,.\,CH_3$$

analog dem vorigen mit Hülfe von *p*-Diazotoluol dargestellt, bildet intensiv atlasglänzende, dunkel granatrothe Blättchen von metallischem Reflex, welche bei 126° schmelzen, ziemlich leicht in Aether, sehr

leicht in Chloroform und leicht in Benzol löslich sind. Zum Umkrystallisiren eignet sich besonders Alkohol, welcher bei Siedetemperatur sehr reichliche, in der Kälte aber erheblich geringere Mengen aufnimmt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe.

Di-α-naphtylformazylmethylketon, $\left(C<\begin{matrix}N_2C_{10}H_7\\N_2HC_{10}H_7\end{matrix}\right).CO.CH_3$

aus acetessigsaurem Kali, α-Diazonaphtalin und Natriumacetat gewonnen, krystallisirt in schwarzgrünen, intensiv cantharidenglänzenden, bei schneller Ausscheidung haarfeinen und verfilzten Nadeln, welche bei 174.5—175° schmelzen und den Solventien eine carmoisinrothe Farbe ertheilen. Die kalte alkoholische Lösung ist in Folge der geringen Löslichkeit verhältnissmässig hell; selbst kochender Alkohol löst nur spärlich; ebenso Aether. Ziemlich leicht wird der Farbstoff dagegen von kochendem Benzol und sehr leicht von Chloroform — von diesem bereits in der Kälte — aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blaustichig grüner Farbe.

Aus Formazylphenylketon werden ähnliche Derivate erhalten wie aus Formazylmethylketon. Näheres darüber wird später in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Witter mitgetheilt werden.

Hrn. de Gruyter, welcher uns bei einzelnen der beschriebenen Versuche auf's Beste unterstützt hat, sagen wir unsern verbindlichsten Dank.

529. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf β-Ketonsäuren.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(VII. Mittheilung über gemischte Azokörper.)

(Eingegangen am 1. December.)

Die beim Studium gemischter Azoverbindungen gesammelten Ergebnisse sind kürzlich[1]) von H. v. Pechmann und von mir gleichzeitig in Form einiger allgemeiner Sätze zusammengefasst worden. Wenn unsere beiderseitigen Resultate auch im Grossen und Ganzen iden-

[1]) Diese Berichte XXV, 3175 u. 3201.

tisch sind, so bleiben doch einzelne Differenzen bestehen, welche mir Veranlassung gaben, meine früheren Versuche theils zu wiederholen, theils zu vervollständigen. Wenn ich auf dieselben heute zurückkomme, so geschieht es nur in der Absicht, dadurch das Verständniss für die anscheinend verworrenen und unübersichtlichen Reactionen zu fördern, welche zwischen β-Ketonsäuren und Diazobenzol stattfinden.

v. Pechmann's Ausführungen gipfeln in dem Satz:

»Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone von der Formel $C_6H_5NH.N=C<^{X}_{Y}$ werden X und Y in Form ihrer Hydroxylverbindungen abgespalten und gleichzeitig durch die Gruppe $C_6H_5.N_2$ ersetzt unter der Voraussetzung, dass X und Y Wasserstoff, Carboxyl, Carboxäthyl oder ein Säureradical ist«.

Dieselbe Gesetzmässigkeit habe auch ich — nur in anderer Form — aus meinen Versuchen abgeleitet, indem ich ausführte, dass die Hydrazone unter der Einwirkung des Diazobenzols einen der »Acetessigätherspaltung« analogen Process durchmachen oder richtiger durchmachen können. Ich behauptete indess weniger als Hr. v. Pechmann, insofern ich unter die durch den Diazobenzolrest ersetzbaren Radicale die Carboxäthyl- und die Benzoylgruppe nicht mit aufnahm[1]). Dieser Umstand ist nicht ohne Bedeutung, weil — wie ich zeigen werde — erst durch den Hinweis auf ihn die Gesetzmässigkeit klar erkannt wird, welche die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigsäure, ihre Homologen und Benzoylessigsäure beherrscht.

Ich habe die Ablösung der Carboxäthylgruppe unter dem Einfluss des Diazobenzols in keinem Falle beobachten können und komme auf Grund mehrfacher Erfahrung zu der Ansicht, dass der Process:

$$\begin{array}{l} C\cdots\cdots COOC_2H_5 \\ \vdots \\ N_2HC_6H_5 \end{array} + C_6H_5N_2OH \rightarrow \begin{array}{l} C\text{——}N_2C_6H_5 \\ \vdots \\ N_2HC_6H_5 \end{array} + CO_2 + C_2H_6O$$

nicht realisirbar ist[2]). Um meiner Sache gewiss zu sein, habe ich neuerdings folgende Versuche ausgeführt:

I.

a) 1.30 g Acetessigäther (1 Molekül) werden in eiskalter, verdünnter Natronlauge gelöst und sofort in eine stark gekühlte »alka-

[1]) Bez. des Carboxäthyls s. die Gleichungen S. 3209 u. 3210; bez. des Benzoyls die Anmerkung S. 3210.

[2]) Selbstverständlich unter den Bedingungen, unter welchen diese Versuche stets ausgeführt wurden: 0°, kurze Reactionsdauer etc. Diese Bemerkung gilt natürlich auch für das Verhalten der Benzoylgruppe (s. später). Es ist wohl möglich, dass bei längerer Versuchsdauer, Anwendung von Natriumalkylat etc. Verseifung und dann natürlich Abspaltung eintritt.

lische Diazolösung[1]) (bereitet aus 2.79 g Anilin = 3 Moleküle) unter Umrühren hinzugegeben. Das Reactionsproduct schied sich nach wenigen Augenblicken in hochrothen Flocken ab und wurde nach zwei bis drei Minuten mit Aether ausgeschüttelt[2]). Die ätherische Lösung — mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit — hinterliess eine mit Spuren von Harz durchsetzte rothe Krystallmasse, aus welcher durch Verreiben auf porösem Thon harte bei 110° schmelzende, rothe Nadeln (1.6 g) gewonnen wurden. Dieselben waren bereits in diesem Zustand nahezu und nach einmaliger Krystallisation vollständig reiner Formazylcarbonsäureäther. (Tombakbraune, intensiv atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 117°, in Schwefelsäure rothviolett löslich.) Die allerletzten, alkoholischen Mutterlaugen (1—2 ccm.) hinterliessen neben den Nadeln des Aethers Spuren eines rothen Harzes, welches sich mit rein rothvioletter Farbe in conc. Schwefelsäure auflöste und für die Gegenwart selbst nur geringer Mengen Phenylazoformazyl keinerlei Anhaltspunkte darbot. (Stäubchen von letzterem, welches sich grünblau in Schwefelsäure löst, wandeln die rothviolette Farbe der schwefelsauren Formazylcarbonätherlösung in reines Blau um.)

Von den mit der Methylengruppe des Acetessigäthers verbundenen Atomgruppen war also nur das Acetyl (nicht das Carboxäthyl) abgespalten und durch den Phenylazorest ersetzt worden:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 \rightarrow CH_3 . COOH + \overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}(N_2C_6H_5)(N_2HC_6H_5)-COOC_2H_5.$$

b) Als Acetessigsäure (1 Molekül) zu einer stark alkalischen Lösung von 3 Molekülen Diazobenzol unter den üblichen Cautelen hinzugegeben wurde, schied sich sofort ein rother, durch eingeschlossene Gase blasig aufgetriebener, harziger Niederschlag aus, welcher — theils herausgefischt, theils abfiltrirt — mit Eiswasser gewaschen und getrocknet wurde. In diesem Zustand stellte er eine dunkelrothe, intensiv grün schillernde, klebrige Harzmasse dar, welche sich durch zweimalige Krystallisation aus kochendem Alkohol in schwarzrothe, atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 162° — reines Phenylazoformazyl — verwandelte.

---

[1]) Darunter wird stets eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid verstanden, welche unter Rühren und Kühlung in eine zehnprocentige Kalilösung eingegossen wird, die das dreifache Gewicht KHO vom angewandten Anilin enthält.

[2]) Auf diese Weise beugt man der sehr starken Verharzung vor, welche sonst während des Filtrirens eintreten würde.

In diesem Falle (Anwendung der freien Säure) war also nicht nur die Acetyl-, sondern auch die Carboxylgruppe abgespalten worden:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOH \rightarrow CH_3 . COOH + C_6H_5 . N_2 . \overset{\displaystyle N_2C_6H_5}{\underset{\displaystyle N_2HC_6H_5}{\overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}}} + CO_2$$

II.

a) Um zu prüfen, ob der der folgenden Gleichung entsprechende Vorgang

$$\left(C\begin{smallmatrix} N_2C_6H_5 \\ N_2HC_6H_5 \end{smallmatrix}\right) - COOC_2H_5 + C_6H_5N_2OH = \left(C\begin{smallmatrix} N_2C_6H_5 \\ N_2HC_6H_5 \end{smallmatrix}\right) - N_2C_6H_5 + CO_2 + C_2H_6O$$

stattfindet, wurden 1.1 g Formazylcarbonäthyläther (1 Molekül) in absolutem Alkol gelöst, auf 0° abgekühlt, mit einer sehr concentrirten Lösung von 1.5 g Kali und dann mit einer aus 0.47 g Anilin (= 1.3 Molekül) bereiteten Diazobenzolchloridlösung versetzt. Nach 5 Minuten langem Stehen wurde die in Folge von Gasentwicklung etwas schäumende Flüssigkeit auf Eiswasser gegossen und von dem sofort ausfallenden, rothen, flockigen Niederschlag abfiltrirt. Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, erwies er sich als unveränderter Formazylcarbonäther (Schmelzpunkt 117°). Irgend welche Andeutungen für die Bildung von Phenylformazyl (die sich wohl durch die Farbe der Schwefelsäurelösung hätte verrathen müssen) waren beim Aufarbeiten der Mutterlaugen nicht zu erkennen. Wie das Rohproduct waren auch die zuletzt hinterbleibenden Harze rein rothviolett in Schwefelsäure löslich.

Also auch hier keine Ablösung der Carboxäthylgruppe.

b) Als dagegen Formazylcarbonsäure (1 Molekül) mit alkalischem Diazobenzol (1 Molekül) combinirt wurde (man benöthigt hier natürlich keinen Alkohol zum Lösen), verwandelte sie sich in Phenylazoformazyl, welches — nach einmaliger Krystallisation rein — auf diesem Wege am bequemsten zu erhalten ist:

$$\left(C\begin{smallmatrix} N_2C_6H_5 \\ N_2HC_6H_5 \end{smallmatrix}\right) - COOH \rightarrow \left(C\begin{smallmatrix} N_2C_6H_5 \\ N_2HC_6H_5 \end{smallmatrix}\right) . N_2C_6H_5 + CO_2.$$

III.

a) Benzoylessigester (1 Mol.) wurde in eiskalter verdünnter Natronlauge gelöst und sofort mit 3 Molekülen alkalischem Diazobenzol in Reaction gebracht. Die Aufarbeitung war genau die gleiche wie die unter 1a) beim Acetessigäther beschriebene. Der Aether hinterliess ein gelbbraunes Oel, welches bald zu dicken Prismen erstarrte und

sich durch Krystallisation aus Ligroïn in hell bernsteingelbe, stark lichtbrechende Nadeln vom constanten F. P. 65° verwandelte. Letztere, reiner Phenylhydrazonbenzoylameisenäther, gaben mit alkoholischem Kali verseift, die von mir schon vor 7 Jahren [1]) beschriebene Phenylhydrazonbenzoylameisensäure (citronengelbe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 142°) und gleichzeitig das bei der Verseifung so *leicht entstehende* Phenylglyoxylmonohydrazon [2]). Harz war nur spurenweis gebildet und durch Auflösen des ursprünglichen Aetherrückstandes in kochendem Ligroïn entfernt worden.

Der Reactionsverlauf, welcher der Gleichung

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} . COOC_2H_5$$
$$N_2HC_6H_5$$

entspricht, zeigt, dass auch hier — trotz des grossen Ueberschusses an Diazobenzol — die Carboxäthylgruppe nicht vom »Hydrazonkohlenstoffatom« getrennt worden ist. Bemerkenswerth ist, dass in den Acetessigäther unter genau denselben Bedingungen zwei Diazoreste (unter Abspaltung von Acetyl) eintreten (s. oben). Der genannte, bei 65° schmelzende Aether zeigt übrigens die Bülow'sche Reaction der Hydrazone in typischer Weise: die citronengelbe Farbe der conc. schwefelsauren Lösung schlägt durch einen Tropfen Bichromat in dunkelroth um. Ebenso verhält sich das Keton.

b) Als Benzoylessigsäure mit alkalischem Diazobenzol (es wurden von letzterem sogar nur zwei Moleküle angewendet) combinirt wurde, entstand überaus leicht das auch auf diesem Weg bequem zugängliche Formazylphenylketon, welches nach einmaliger Krystallisation rein war (Schmelzpunkt 141 — 142°); wieder war also die Ablösung der freien Carboxylgruppe anstandslos vor sich gegangen:

$$C_6H_5CO . CH_2 . COOH \rightarrow C_6H_5 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} . N_2C_6H_5 + CO_2$$
$$N_2HC_6H_5$$

Aus dem zuletzt (unter III) geschilderten Reactionsverlauf erkennt man noch eine weitere Thatsache: die Benzoylgruppe haftet — im Gegensatz zum leicht ablösbaren Acetyl — sehr fest am Kohlenstoffatom der Hydrazongruppe; bei der Einwirkung des Diazobenzols auf Benzoylessigäther oder -säure war sie in verschwindendem Maasse oder überhaupt nicht eliminirt worden, denn die Bildung von

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2564.

[2]) Dieses Hydrazon zeigt eigenthümliche Schmelzpunktsverhältnisse, welche fast den Eindruck machen, als ob zwei stereomere Formen existiren. Ich habe diese Dinge bisher nicht untersuchen können, hoffe, dies aber später nachzuholen.

Formazylcarbonäther oder Phenylazoformazyl, welche unter dieser Voraussetzung hätte stattfinden müssen und auf welche sorgfältig geachtet wurde, wäre bei nahezu harzfrei verlaufenden Processen sicherlich nicht übersehen worden. Bei IIIa namentlich konnte man schon aus der gelbbraunen Farbe des Rohproducts und seiner Lösungen auf die Abwesenheit irgendwie nennenswerther Mengen von Formazylverbindungen schliessen.

Um die Frage nach der Haftenergie des Benzoylradicals an einem weiteren Beispiel zu studiren, wurden 0.82 g Formazylphenylketon (1 Mol.) in eiskalter alkoholischer Lösung mit 1.15 g Kaliumhydroxyd und einer aus 0.23 g Anilin (1 Mol.) bereiteten concentrirten Diazobenzolchloridlösung vermischt. Nach 5 Minuten wurde auf Eiswasser gegossen und der hellrothe krystallinische Niederschlag (nach sorgfältigem Auswaschen) systematisch aus Alkohol umkrystallisirt. Die ersten drei Fractionen erwiesen sich als unverändertes Formazylphenylketon, denn sie zeigten den richtigen Schmelzpunkt (1 resp. 2° zu niedrig) und die charakteristische Schwefelsäurefärbung. Nur die letzten Mutterlaugen hinterliessen einen nicht ganz harzfreien Rückstand, welcher mit Schwefelsäure übergossen neben den rothvioletten Schlieren des reinen Formazylphenylketons vereinzelte blaugrüne Zonen erkennen liess; die Farbe des Ganzen war daher beim Verrühren rein blau. Hier scheinen also thätsächlich geringe Mengen von Phenylazoformazyl

$$C_6H_5 . CO . C{<}\begin{matrix}N_2C_6H_5\\N_2HC_6H_5\end{matrix} \rightarrow C_6H_5.COOH + C_6H_5N_2.C{<}\begin{matrix}N_2C_6H_5\\N_2HC_6H_5\end{matrix}$$

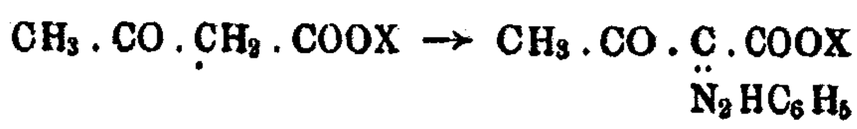
gebildet worden zu sein — indess so wenig, dass es nicht gelang, ihrer in Substanz habhaft zu werden.

Ich komme also zu dem Resultat, dass der Ersatz der Benzoyldurch die Phenylazogruppe entweder garnicht oder nur in äusserst geringem Maasse stattfindet. Berücksichtigt man diese und zugleich die zuvor bezüglich des Carboxäthyls festgestellte Thatsache, so sind die bei der Wechselwirkung zwischen Diazobenzol und β-Ketonsäuren beobachteten Reactionsverhältnisse unter Zugrundelegung des am Anfang erwähnten und jetzt etwas eingeschränkten Satzes leicht verständlich und sogar vorauszusehen.

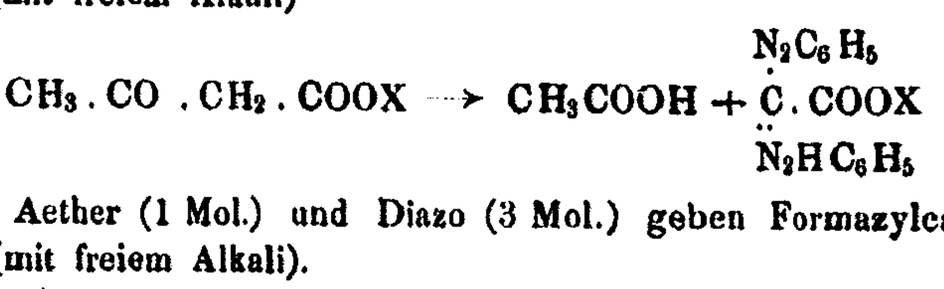
Acetessigäther- resp. -säure erzeugt mit dem genannten Reagens — je nach der Versuchsanordnung — nicht weniger als 5 verschiedene Producte, von welchen bisweilen mehrere gemeinschaftlich auftreten:

1. Aether (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Benzolazoacetessigäther[1])

[1]) V. Meyer, diese Berichte X, 2075 und Züblin, diese Berichte XI, 1418 (»Aether« = Acetessigäther).



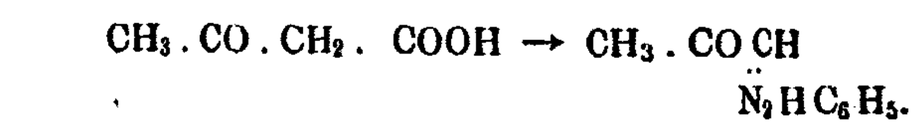
2. Aether (1 Mol.) und Diazo (2 Mol.) geben Formazylcarbonäther (mit freiem Alkali)



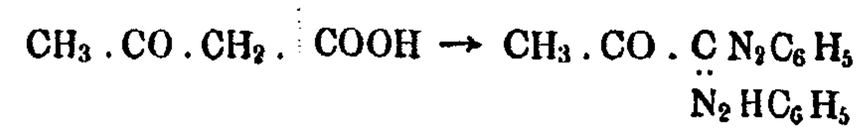
3. Aether (1 Mol.) und Diazo (3 Mol.) geben Formazylcarbonäther (mit freiem Alkali).

Bei Anwendung des Aethers sind also nicht mehr als 2 Diazoreste einführbar.

4. Säure[1]) (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Brenztraubenaldehydrazon[2]) (in essigsaurer Lösung)

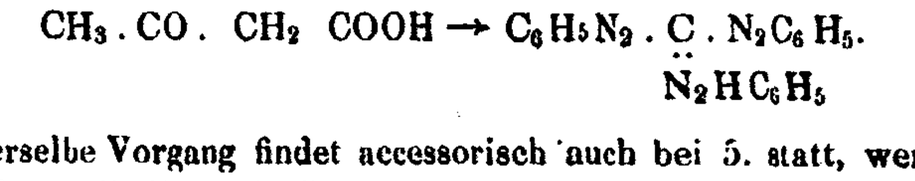


Gleichzeitig entsteht etwas Formazylmethylketon[3])



5. Säure (1 Mol.) und Diazo (2 Mol.) geben Formazylmethylketon[4]) (mit kohlensaurem Alkali).

6. Säure (1 Mol.) und Diazo (3 Mol.) geben Phenylazoformazyl[5]) (mit freiem Alkali)



Derselbe Vorgang findet accessorisch auch bei 5. statt, wenn man mit freiem Alkali operirt[6]).

Alkylirter Acetessigäther- resp. Säure erzeugt mit Diazobenzol folgende Producte:

1) Aether (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Hydrazonbrenztraubenäther[7])

---

[1]) = Acetessigsäure.
[2]) Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. **247**, 218.
[3]) Bamberger, diese Berichte XXIV, 3261.
[4]) S. vorangehende Mittheilung.
[5]) S. Anfang der Mittheilung.
[6]) Bamberger, diese Berichte XXIV, 3264.
[7]) Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. **247**, 208.

$$CH_3 . CO . \underset{\cdot}{C}H . COOX \rightarrow CH_3 . CO . \underset{\cdot}{\overset{\cdot}{C}} . COOX$$
$$\ddot{N}_2 H C_6 H_5$$

2. Säure (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Diacetylmonophenylhydrazon[1])

$$CH_3 . CO . \underset{\cdot}{C}H . COOH \rightarrow CH_3 . CO . \underset{\cdot}{\overset{\cdot}{C}} : N_2 H C_6 H_5.$$

3. Säure (1 Mol.) und Diazo (2 Mol.) geben Methylformazyl[2])

$$CH_3 . CO . \underset{\cdot}{C}H . COOH \rightarrow CH_3 . CO . \underset{\cdot}{\overset{\cdot}{C}} - N_2 C_6 H_5.$$
$$\ddot{N}_2 H C_6 H_5$$

Benzoylessigäther- resp. Säure endlich verhält sich folgendermaassen:

1. Aether (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Benzoylglyoxalätherhydrazon[3])

$$C_6 H_5 . CO . CH_2 . COOX \rightarrow C_6 H_5 . CO . \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}} . COOX$$
$$\ddot{N}_2 H C_6 H_5$$

Aether (1 Mol.) und Diazo (3 Mol.) geben (mit freiem Alkali) dasselbe Resultat (s. oben).

2. Säure (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Phenylglyoxalaldehydrazon und Formazylphenylketon[4]) (in essigsaurer Lösung)

$$C_6 H_5 . CO . CH_2 . COOH \rightarrow C_6 H_5 . CO . \underset{\cdot}{\overset{\cdot}{C}}H$$
$$\ddot{N}_2 H C_6 H_5,$$

$$C_6 H_5 . CO . CH_2 . COOH \rightarrow C_6 H_5 . CO . \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}} . N_2 C_6 H_5.$$
$$\ddot{N}_2 H C_6 H_5$$

3. Säure (1 Mol.) und Diazo (2 Mol.) geben Formazylphenylketon[5]) (mit freiem Alkali)

$$C_6 H_5 . CO . CH_2 . COOH \rightarrow C_6 H_5 . CO . \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}} . N_2 C_6 H_5.$$
$$\ddot{N}_2 H C_6 H_5$$

[1]) Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. 247, 218.

[2]) Eigene unveröffentlichte Versuche, welche indess mit Vorbehalt gegeben werden, da dieselben noch nicht abgeschlossen sind.

[3]) Bamberger und Calmann, diese Berichte XVIII, 2563 und Stierlin, diese Berichte XXI, 2120.

[4]) Unveröffentlichte Beobachtungen, s. a. v. Pechmann, diese Berichte XXV, 3180.

[5]) S. den Anfang der Mittheilung.

4. Säure (1 Mol.) und Diazo (3 Mol.) geben ebenfalls Formazylphenylketon.

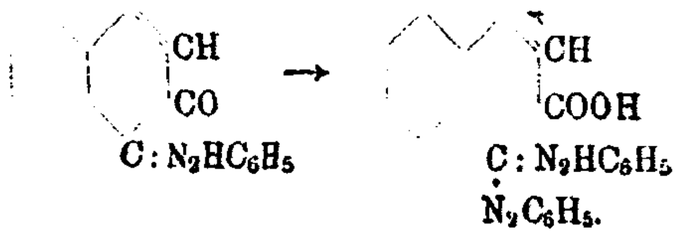
Das Hydrazon des sauren Malonäthers giebt Formazylcarbonäther (v. Pechmann, S. 3177),

$$C_6H_5 . NH . N=C<\begin{matrix}COOH\\COOX\end{matrix} \rightarrow C_6H_5 . NH . N=C<\begin{matrix}N_2C_6H_5\\COOX\end{matrix}.$$

Aus dieser allgemeinen Uebersicht geht übrigens noch eine (schon aus meiner letzten Mittheilung zu entnehmende) Thatsache hervor, welche beachtet zu werden verdient: die Aufspaltung der Hydrazone geht nicht immer unter dem Einfluss des Diazobenzols vor sich. Ob und in welchem Maasse dieselbe zur Geltung kommt, hängt von der Versuchsanordnung ab. In essigsaurer Lösung habe ich z. B. die Elimination der Acetylgruppe niemals, wohl aber diejenige des Carboxyls beobachtet. Auch kohlensaures Alkali scheint zur Ablösung des Säureradicals nicht ausreichend, während freies Alkali dieselbe begünstigt, ohne sie indess unbedingt herbeiführen zu müssen [1]).

Bei der Ausführung der in dieser Mittheilung erwähnten Versuche hatte ich mich der ausgezeichneten Hülfe des Hrn. Dr. Hugo Witter zu erfreuen.

[1]) Beiläufig sei erwähnt, dass ich die Hydrazonspaltung auch beim Phenylazo-β-naphtol auszuführen versuchte:



Es wurde indess nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten. Der entsprechende Versuch soll auch mit Succinylobernsteinäther ausgeführt werden.

Nächste Sitzung: Montag, 12. December 1892, Abends 7½ Uhr,
übernächste Sitzung: Montag, 9. Januar 1893, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstraße 45-46.

Sitzung vom 12. December 1892.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende sagt, die Anwesenden haben bereits durch die Tagespresse Kunde von dem Dahinscheiden von Werner von Siemens erhalten; die Gesellschaft beklage schmerzlichst den Verlust dieses hervorragenden Mitgliedes. Der Verstorbene habe ebenso sehr als wissenschaftlicher Forscher, wie auch als industrieller Erfinder und kühner Unternehmer bahnbrechend gewirkt. Auf den inhaltreichen Lebensgang des als Menschen und Gelehrten gleich ausgezeichneten Mannes des Näheren einzugehen, erscheine heute nicht angezeigt, da Werner von Siemens in den erst kürzlich erschienenen, selbst verfassten Lebenserinnerungen ein vortreffliches Bild seiner segensreichen Wirksamkeit entworfen habe.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Entschlafenen zu ehren, von den Sitzen.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. December 1892.

Der Redacteur lenkt die Aufmerksamkeit der Mitglieder nochmals auf die in dem betreffenden Protocoll verzeichneten, auf die Drucklegung der Berichte bezüglichen Beschlüsse des Vorstandes und bittet die Herren Mitarbeiter, die Redaction bei der Durchführung der dadurch vorgeschriebenen Ersparungsmaassregeln kräftigst zu unterstützen. Der Vorstand strebe für die in die Berichte aufzunehmenden Abhandlungen durchaus nicht leeren Schematismus an; die Registrirung oft wiederkehrender Beobachtungen in diesen Mitteilungen könne aber, ohne die Eigenart und den Inhalt derselben zu beeinträchtigen, in einheitlicher Weise unter erheblicher Raumersparniss erfolgen. Die Redaction werde auf Anregung des Vorstandes einem der nächsten Hefte als Paradigma einen Sonderabdruck beilegen, um darzuthun, wie am einfachsten die bisher übliche Schreibweise in eine weniger Raum einnehmende umzuwandeln sei.

Schon heute bemerke er, dass es sich empfehle, bei analytischen Angaben die gefundenen und berechneten Werthe hintereinander in einer Reihe abzudrucken.

Vor Eintritt in die wissenschaftliche Tagesordnung der Sitzung erbittet Hr. Scheibler das Wort, um darauf aufmerksam zu machen, dass die 7. Sitzung des Jahres 1893, nämlich die für den 10. April anberaumte, die 500. Sitzung der Gesellschaft sein wird, wenn man die Gründungs-Sitzung und die General-Versammlungen mitzählt. Er knüpft daran den Antrag, an dem genannten Tage die Sitzung von 6—8 Uhr Abends stattfinden zu lassen, damit sich daran ein geselliges Zusammensein schliefsen könne. Er schlägt vor, dass dieselben Mitglieder, welche das Fest für das 25jährige Bestehen der Gesellschaft vorbereitet haben, nämlich die Herren: Holtz, Jacobsen, Martius, Scheibler, Tiemann, Wichelhaus und Witt, zu einem Comité zusammentreten, um für das gesellige Zusammenkommen im April geeignete Veranstaltungen zu treffen.

Die Gesellschaft habe zwar erst vor Kurzem das Fest ihres 25jährigen Bestehens gefeiert, aber dieses Fest sei eigentlich nur ein Gedenkfest gewesen, in Hinblick auf den herben Verlust, welchen die Gesellschaft im letzten Jahre durch den Tod ihres ersten Präsidenten erlitten habe. Eine 500. Sitzung sei für jede Gesellschaft ein freudiges Ereigniss, und wenn wir diese 500. Sitzung feiern, werde das Trauerjahr nahezu vorüber sein, und man könne sich vollauf einer freudig gehobenen Stimmung hingeben.

Schliesslich empfiehlt Hr. Scheibler, in der Folge, also vom Jahrgang 1893 der Berichte ab, in der Ueberschrift der Sitzungs-Protocolle die Nummern der betreffenden Sitzungen zu bezeichnen. Die erste Sitzung des nächsten Jahres würde danach die Ueberschrift:

»494. Sitzung am 9. Januar 1893«

erhalten müssen. Dann würde sich seiner Zeit von selbst ergeben, wann unsere Mitglieder die 1000. Sitzung u. s. f. ebenfalls feierlich zu begehen haben.

Der Vorsitzende erwidert, die Vorschläge des Hrn. Scheibler werden gewiss von den Mitgliedern der Gesellschaft freudig begrüsst werden; gleichwohl erscheine es angezeigt, sie zunächst im Schoosse des Vorstandes zu erörtern. Die Herren Krämer und Tiemann sprechen sich in demselben Sinne aus.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Schmidt, Dr. Friedrich, Helfenburg b. Dresden;
Basse, Franz A., Kessenich b. Bonn;
Spiecker, Adolf, Bonn;
Huber, Prof. Hans, Wien;
Sinclair, W.,
Fette, A.,
Jorissen, F.,
Niegemann, K.,
} Aachen;

Lamb, Thornton C., Manchester;
Kast, Berlin;
Nathanson, Felix, Berlin;
Herfeld, Gerhard, Fortmann, Georg, Leipzig;
Oettinger, Benno, Pschorr, Robert, Wenglein, Ludwig, Jena;
Damerow, Fr., Dykerhoff, A., Hütz, H., Saulmann, W., Berlin;
Kahn, S., Genf;
Fynn, E., Charlottenburg;
Katzenstein, Dr. R., Berlin;
Rikoff, Alphons, Schidrowitz, Philipp, Bern;
Finkenbeiner, H., Kopisch, Fr., Berlin;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Apitsch, H., Harfenstr. 2,
Diesser, G., Buckenhoferstr. 3½,
Berlin, O., Hauwergstr. 4,
Dormeyer, S., Obere Karlstr. 7,
Denkmann, Friedr., Vierzigmannstr. 29,
Hofmann-Cinus, W., Herrenstr. 6,
Kübel, E., Spitalstr. 28,
Fritzweiler, H., Spitalstr. 16,
Lücker, K., Bruckerstr. 6,
Bouda, K., Hauptstr. 50,
Kretschmer, F., Gartenstr. 17,
(Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch);
Bigelow, W. D., Departement of Agriculture, Washington (durch H. W. Wiley und E. A. von Schweinitz);
Düsterbehn, F.,
Fertsch, Dr., F. C.,
Freyer, F.,
Lisckke, W.,
Schaar-Rosenberg, F.,
Weber, E., Hirschstr. 15,
(Chem. Labor. Heidelberg (durch L. Gattermann und P. Jacobson);
Cohn, Paul, Zelinkagasse 13, Wien I,
Jaffé, M., Dorotheenstr., Berlin (durch B. Kühn und C. Kühling);

Silberstein, A.,
Köhl, W.,
Wolff, Adolf,
Lesser, R.,
Brooke, A.,
Weil, S.,
Geboen, G., Fabrikdirektor, Mertzenweg, Mülhausen i. E. (durch E. Noelting und O. Michel);
Lorenzen, Ferd., Arcisstr. 1 München (durch E. Bamberger und H. Rupe);
Gaylord, W. K., Wellesley, Mass.,
Jameson, A. H., 148, Chandlerstr. Boston, Mass.,
Jorbes, J. B., 60, Orchardstr. W. Sommerville, Mass.
Baskerville, Ch., Louisville, Ky. (durch J. L. Howe und F. P. Venable);
Rose, Fr., Händelstr. 14, Berlin NW. (durch G. Pulvermacher und G. Lemme);
Norman, R., Klopstockstr. 36, Berlin NW. (durch C. Liebermann und E. Täuber):
Atwater, W. O., Middletown, Connecticut, U. S. A. (durch A. Pinner und F. Tiemann).

Chem. Labor. Strassburg i. E. (durch R. Fittig und F. Rose);

(durch A. H. Gill und A. A. Noyes);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

433. Guareschi, Icilio. Introduzione allo studio degli alcaloidi con speciale riguardo agli alcaloidi vegetali ed alle ptomaine. Torino 1892.
608. Day, David T. Mineral resources of the United States. Calendar years 1889 and 1890. Washington 1892.
149. Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie. Herausgegeben von C. Scheibler. Bd. 22—28.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: I. V. W. Will.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 11. December 1892.

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

1. Der Vorsitzende theilt mit,

a) dass die Herren C. Engler und H. Bunte in Karlsruhe im Auftrage des Vorstandes Hrn. Freiherrn von Babo zu seinem funfzigjährigen Doctor-Jubiläum die Glückwünsche der Gesellschaft überbracht haben,

b) dass er Namens des Vorstandes zum Galilei-Jubiläum ein Glückwunsch-Telegramm nach Padua gesandt habe, und

c) dass von dem Bureau aus ein Glückwunschschreiben an das Comité zur Errichtung eines Denkmals für Carl Wilhelm Scheele aus Anlass der Enthüllung dieses Denkmals nach Stockholm abgegangen sei.

2. Der Schatzmeister theilt mit, dass ihm für die Gesellschaft zwei benachbarte, für die Errichtung eines Hofmann-Hauses sehr geeignete, in der Nähe der Linden belegene Grundstücke zum Kauf angeboten seien; der Erwerb derselben würde eine Summe von etwa 400000 ℳ erfordern, und die Häuser seien in so gutem Zustande, dass die Miethserträge eine befriedigende Verzinsung des angelegten Capitals vorläufig gewährleisten. Der Ankauf dieser Grundstücke bedinge mithin kein wesentliches Risico, solange die Gesellschaft die Häuser nicht für eigene Zwecke in Benutzung nehme. Obschon der Vorstand nicht verkennt, dass die dem Hrn. Schatzmeister gemachte Offerte mancherlei Vortheile bietet, hält er doch die Ansichten über die Einrichtung des Hofmann-Hauses noch nicht für ausreichend geklärt und vor Allem die Sammlungen für dasselbe noch nicht für genügend fortgeschritten, als dass schon jetzt der Ankauf eines Grundstückes gerechtfertigt erscheine. Davon dürfe erst die Rede sein, nachdem es gelungen, mindestens die Kaufsumme zusammenzubringen.

3. Hr. Tiemann verliest die Protocolle der beiden letzten Sitzungen der Publications-Commission; in denselben sind die Maassnahmen verzeichnet, welche die genannte Commission zur Beseitigung des Fehlbetrages im Budget der Gesellschaft für nothwendig erachtet. Aus der sich daran schliessenden Discussion ergiebt sich, dass das erforderliche Gleichgewicht zwischen den Einnahmen und Ausgaben der Gesellschaft in gedeihlicher Weise nur herzustellen ist, indem

a) die Redaction noch mehr als bisher auf eine möglichst concise Fassung der in die Berichte aufzunehmenden Mittheilungen dringt,

b) die Drucklegung der Berichte unter thunlichster Ausschaltung jedes entbehrlich erscheinenden Beiwerkes erfolgt, und

c) der Mitgliedsbeitrag um 5 ℳ erhöht wird, da nur in diesem Falle eine Entwickelung der Berichte nach dem bisher gehandhabten System möglich ist.

4. Den Anträgen der Publications-Commission entsprechend beschliesst der Vorstand:

a) die Redaction hat noch mehr als bisher auf eine concise Fassung der in die Berichte aufzunehmenden Mittheilungen zu dringen;

b) im Interesse der Raumersparniss sollen in Zukunft aus den in die Berichte aufzunehmenden Abhandlungen bei Bestimmung der Dampfdichte, der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunktsverzögerung, bei Elementaranalysen u.s.w. die direct beobachteten Daten fortgelassen werden und nur die endgültigen Ergebnisse der betreffenden Bestimmungen zum Abdruck gelangen;

c) die chemischen Formeln sind möglichst horizontal zu schreiben;

d) die Redaction wird verpflichtet, die eingesandten Mittheilungen in diesem Sinne abzuändern, selbst wenn dadurch der Abdruck derselben verzögert werden sollte;

e) die Referate und Patentberichte sollen auch im Jahre 1893 beibehalten und behufs Deckung der dadurch der Gesellschaft erwachsenden Kosten ein Antrag auf Erhöhung des Mitgliedsbeitrages um 5 ℳ rechtzeitig gestellt werden, über welchen die General-Versammlung des Jahres 1893 Beschluss zu fassen hat;

f) um zu verhindern, dass in Folge dieser Erhöhung eine grössere Anzahl von Mitgliedern aus der Gesellschaft scheidet, soll im Laufe des Jahres 1893 die financielle Lage der Gesellschaft in einem Rundschreiben im Einzelnen dargelegt und dadurch eine allgemeine Meinungsäusserung darüber herbeigeführt werden, ob die geplante Erhöhung die Zustimmung der überwiegenden Mehrzahl der Mitglieder findet. In dem Rundschreiben ist besonders darauf aufmerksam zu machen, dass im Fall der Ablehnung des Antrages auf Erhöhung der Mitgliederbeiträge der Vorstand voraussichtlich gezwungen sein wird, die Referate und Patentberichte vom Jahre 1894 ab fallen zu lassen.

5. Es wird beschlossen, unter Beibehaltung der Eintheilung der Berichte nach Jahrgängen vom Jahre 1893 ab die einzelnen Jahrgänge in Bände von ca. 1200 Seiten zu zerlegen und demgemäss demjenigen Hefte, in welchem seit Abschluss des zuletzt herausgegebenen

Bandes die Seitenzahl 1200 etwa erreicht oder soeben überschritten wird, jedes Mal ein Titelblatt beizugeben; natürlich kann diese Bestimmung bei dem letzten Bande des Jahrganges nicht streng zur Ausführung gebracht werden. Die einzelnen Bände eines Jahrgangs sind in Zukunft mit römischen Ziffern I, II, III, IV und der Referatenband mit R. zu bezeichnen. Auf den Titelblättern sind die Sitzungs-Protocolle nebst den zugehörigen Seitenzahlen anzugeben, damit auch nach dem Binden der Anfang eines jeden Heftes sich leicht ersehen lässt.

6. In den Berichten soll an hervorragender Stelle nochmals auf den Aufruf zur Errichtung eines Denkmals für Eilhard Mitscherlich aufmerksam gemacht werden.

7. Es wird eine aus den Herren: E. Fischer, C. A. Martius, F. Tiemann und O. N. Witt bestehende Commission erwählt, welche Vorschläge für eine geeignete Vertretung der Gesellschaft bei der aus Anlass der Chicagoer Weltausstellung vom Königl. Cultus-Ministerium geplanten, wissenschaftlichen Special-Ausstellung zu machen hat.

8. Um für eine gedeihliche und stetige Förderung der Angelegenheit des Hofmann-Hauses zu sorgen, beschliesst der Vorstand, auf 5 Jahre eine Commission zu ernennen, deren einzelne Milglieder später mitgetheilt werden sollen und welche zu ergänzen, der Vorstand sich vorbehält.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Landolt.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

530. S. Gabriel und Albert Neumann: Neue Synthese von Isochinolinderivaten.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium No. DCCCC.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. October.)

Das *o*-Cyanbenzylcyanid (*o*-Homophtalonitril), welches das Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung bildet, ist bereits früher für die Synthese von Isochinolin resp. dessen Derivaten verwendet worden.

Aus dem genannten Cyanid entsteht nämlich durch Einwirkung von Säuren [1]) Homophtalimid:

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 2502.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2CN\\CN\end{cases} + 2\,H_2O - NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CH_2 . CO\\CO . NH\end{cases},$$

welch' letzteres durch Phosphoroxychlorid in Dichlorisochinolin und dann weiter durch Reduction in Chlorisochinolin und Isochinolin [1]) selber übergeht.

Da sich nun ferner im *o*-Cyanbenzylcyanid ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Alkyl ersetzen liess und die hierbei erhaltenen α-Alkylhomo-*o*-phtalonitrile, $CN . C_6H_4 . CHR . CN$, analog dem Homophtalonitril selber durch Säuren in α-Alkylhomophtalimide übergingen, so konnten letztere zur Darstellung chlorirter Derivate von Alkylisochinolinen verwerthet werden [2]), in welchen das Alkyl die Stellung 4 einnimmt [3]).

Die im Folgenden beschriebene Synthese [4]) von Isochinolinderivaten beruht auf der Beobachtung, dass man für den Wasserstoff der Methylengruppe des o-Cyanbenzylcyanids organische Säurereste .COR einführen kann; hierbei entstehen (allerdings nur intermediär) Verbindungen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(CN)COR\\CN\end{cases},$$

welche dann weitere Umbildungen erfahren und sich schliesslich in 3-Alkylisochinoline:

$$C_6H_4\begin{cases}CH : C . R\\CH : N\end{cases}$$

überführen lassen.

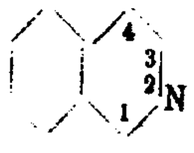
---

[1]) Gabriel, diese Berichte XIX, 1653, 2354.

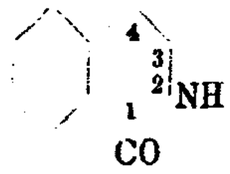
[2]) Gabriel, diese Berichte XX, 2499; Eichelbaum, diese Berichte XXI, 2679.

[3]) Die Stellung der Substituenten im Isochinolin wird, wie dies bereits früher (diese Berichte XVIII, 3478, XIX, 2354) geschehen, durch Zahlen im Sinne des Schemas I angegeben; im Isocarbostyril (II) und Isocumarin (III) (Bamberger, diese Berichte XXV, 1146), sollen die Ziffern die entsprechenden Stellen beibehalten; man hat also:

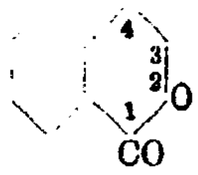
I. Isochinolin.



II. Isocarbostyril.



III. Isocumarin.



Das früher (diese Berichte XVIII, 2445, 3470; XIX 830, 2358; XXIII, 3166; XXIV, 3973) beschriebene Isobenzal-[xylal]-phtalid ist also 3-Phenyl-[Tolyl]-isocumarin, das Isobenzal-[xylal]-phtalimidin ist 3-Phenyl-[Tolyl]-isocarbostyril.

[4]) Von den Farbwerken in Höchst am 7. 9. 92 zum D. R.-P. angemeldet.

I. *o*-Cyanbenzylcyanid und Essigsäureanhydrid.

Ein Gemisch von 20 g *o*-Cyanbenzylcyanid, 10 g trocknem Natriumacetat und 80 ccm Essigsäureanhydrid wird 2 Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler gekocht und dann unter Umrühren in etwa ½ l kaltes Wasser gegossen. Dabei scheiden sich gelb bis bräunlich gefärbte krystallinische Brocken aus, welche man abfiltrirt und absaugt. Alsdann wird das Product mit kaltem Alkohol angerührt, auf ein Filter geworfen und so lange mit kleinen Mengen Alkohols ausgewaschen, bis letzterer farblos abläuft. Die auf dem Filter verbliebene Masse (20 g) vom Schmp. 135—136° ist weiss, krystallinisch und für die später beschriebenen Umsetzungen hinreichend rein. Für die Analyse wurde sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie in zarten, glänzenden Nädelchen vom Schmp. 137—138° anschoss.

Den Verbrennungen zufolge ist der neue Körper:

Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid, $CN . C_6H_4 . C(C_2H_3O)_2 . CN$.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2$: C = 69.02 H = 4.42 N = 12.40 pCt.
Gefunden: C = 69.05 H = 4.61 N = 12.71 »

1. Verhalten des Diacetylproduotes gegen Salzsäure.

Wenn man 2 g Diacetylverbindung mit 8 ccm 75procentiger Essigsäure, die mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, 3 Stunden lang auf 180° erhitzt, so scheidet sich aus der erkalteten, röthlichen Lösung reichlich Salmiak ab und entweicht beim Oeffnen des Rohres Kohlensäure. Wasserzusatz ruft eine Emulsion hervor, welche zu Krystallen erstarrt.

Zur Reinigung der letzteren leitet man Wasserdampf durch das Reactionsproduct, wobei die neue Verbindung sich verflüchtigt und zum Theil bereits im Kühler, zum Theil aus dem Destillate auskrystallisirt. Der Rest wird dem Destillat durch Aether entzogen. Die flüchtige Verbindung bildet glänzende Nädelchen, schmilzt bei 73—74°, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, wenig in kaltem Wasser und besitzt einen an Phtalid erinnernden Geruch; sie hat der Analyse zufolge die Formel $C_{10}H_{10}O_2$:

Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$: C = 75.00 H = 5.00 pCt.
Gefunden: C = 75.05 H = 5.14 »

Der Körper zeigt das Verhalten eines Lactons; er löst sich nicht in Ammoniak, dagegen wird er durch Alkalien und zwar erst beim Kochen in Lösung übergeführt unter Bildung einer ausgesprochenen Säure, welche durch Zusatz von Salzsäure in Nädelchen vom Schmelzpunkt 118° ausfällt und sich leicht in Ammoniak löst; sie soll später weiter untersucht werden.

Mit dem neuen Lacton ist isomer, aber nicht identisch, das Aethylidenphtalid [1]) vom Schmelzpunkt 67—69°, welches durch Alkali

[1]) Roser, diese Berichte XVIII, 3118; Gabriel, diese Berichte XIX, 838.

in die bei 91—92° schmelzende Propiophenon-*o*-carbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, übergeht.

Im Hinblick auf die Constitution des Diacetylcyanbenzylcyanids, aus welchem das neue Lacton hervorgegangen war, lag die Vermuthung nahe, dass letzteres zum Aethylidenphtalid in derselben Beziehung stände wie

3-Phenylisocumarin[1])	zu	Benzalphtalid
$C_6H_4\begin{cases}CH:C\cdot C_6H_5\\CO\cdot O\end{cases}$		$C_6H_4\begin{cases}C=CH\cdot C_6H_5\\CO-O\end{cases}$,

und dass also die neue Verbindung als

3-Methylisocumarin	dem	Aethylidenphtalid
$C_6H_4\begin{cases}CH:C\cdot CH_3\\CO\cdot O\end{cases}$		$C_6H_4\begin{cases}C=CH\cdot CH_3\\CO-O\end{cases}$

an die Seite zu stellen wäre.

Die Entstehung des 3-Methylisocumarins findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}C(CO\,CH_3)_2CN\\CN\end{cases} + 5\,H_2O - 2\,NH_3 - CH_3CO_2H - CO_2$$
$$= C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\COOH\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CH:C\cdot CH_3\\CO\cdot O\end{cases}.$$

Für diese Auffassung spricht die Natur des Productes, welches durch Einwirkung von Ammoniak aus dem neuen Lacton hervorgeht.

Wird nämlich letzteres mit etwa 10 Theilen alkoholischen Ammoniaks 8 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt, so erstarrt die klare Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Die neue Verbindung schiesst aus siedendem Alkohol in rechtwinkligen Säulen oder Blättchen an, schmilzt bei 211° und ist wie die Analysen zeigen:

Ber. für $C_{10}H_9NO$:	C = 75.48	H = 5.66	N = 8.80	pCt.
Gefunden:	C = 75.86	H = 5.76	N = 8.91	»

aus dem Lacton dadurch entstanden, dass ein Atom Sauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt worden ist. Der Process ist also analog verlaufen wie bei dem Isobenzalphtalid (Phenylisocumarin), welches unter den gleichen Bedingungen Isobenzalphtalimidin (Phenylisocarbostyril) geliefert hatte. Die neue stickstoffhaltige Verbindung dürfte daher als

3-Methylisocarbostyril, $C_6H_4\begin{cases}CH:C\cdot CH_3\\CO\cdot NH\end{cases}$

aufgefasst werden. Mit dieser Auffassung stimmen die weiter unten mitgetheilten Umsetzungen durchaus überein.

---

[1]) = Isobenzalphtalid.

Die Umwandlung des Methylisocumarins in das Methylisocarbostyril vollzieht sich quantitativ, dagegen ist die Ausbeute an ersterem nur wenig befriedigend.

Es war daher für die Weiterführung dieser Arbeit von grossem Werthe, dass eine ergiebigere Darstellung des Imids aufgefunden wurde; sie ist in folgendem Abschnitte beschrieben.

2. *Verhalten des Diacetylproductes gegen Alkali.*

Beim Erwärmen von 10 g Diacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid mit 100 ccm Wasser und etwa 30 ccm 10procentiger Natronlauge entsteht nach wenigen Minuten eine klare, gelbe Lösung; sie würde durch Zusatz grösserer Mengen Alkali zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei eines Alkalisalzes erstarren. Die Lösung wird noch heiss in siedende, verdünnte Salzsäure eingegossen, wobei sich ein schneeweisser, feinpulveriger Niederschlag abscheidet; nach dem Auswaschen und Trocknen stellt er eine kreideähnliche Masse dar, löst sich wenig resp. nicht in den üblichen Lösungsmitteln und lässt sich aus einer grossen Menge siedenden Eisessigs in mikroskopischen Nädelchen erhalten.

Letztere schmelzen noch nicht bei 310°, lösen sich nicht in Ammoniak, wohl aber in kochenden fixen Alkalien mit gelber Farbe und haben die Formel $C_{11}H_8N_2O$:

Ber. für $C_{11}H_8N_2O$:	C = 71.74	H = 4.35	N = 15.22 pCt.
Gefunden:	C = 71.29	H = 4.71	N = 15.22 »

Die Verbindung ist also aus dem Diacetylproduct gemäss der Gleichung

$$C_{13}H_{10}N_2O_2 + NaOH = CH_3 . COONa + C_{11}H_8N_2O,$$

d. h. durch Austritt einer Acetylgruppe entstanden.

Es lag nahe, die neue Verbindung als Monacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid, $CN . C_6H_4 . CH(C_2H_3O)CN$, aufzufassen; ihre sauren Eigenschaften würden nicht überraschen, da der Methinwasserstoff der Seitenkette in Folge der Nachbarschaft der drei Complexe: Acetyl, Cyan und Phenyl gegen Metalle austauschbar sein könnte.

Allein die folgende Untersuchung lehrt, dass das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom nicht an Kohlenstoff sondern an Stickstoff haftet; der Körper ist mithin ein Imid und zwar

3, 4-Methylcyanisocarbostyril,

$$C_6H_4 \begin{cases} C(CN) = C . CH_3 \\ CO \quad\quad NH \end{cases}$$

dessen Bildung leicht zu verstehen ist, wenn man annimmt, dass durch das Alkali die *o*-Cyangruppe des Diacetylproductes unter Wasseraufnahme zu $-CO . NH_2$ geworden ist und alsdann wie folgt reagirt hat:

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN)(C_2H_3O).CO.CH_3 = C_2H_3O\\ CO.NH_2 \qquad\qquad\qquad\quad HO\end{cases}$$

$$+ C_6H_4\begin{cases}C(CN):C.CH_3\\ CO \qquad\quad NH\end{cases}.$$

a) *Methylirung des Methylcyanisocarbostyrils.*

1.8 g des Imids $C_{11}H_8N_2O$, werden mit 20 cc Alkohol, 6 cc Wasser und 6 cc 1.7fach normalem alkoholischem Kali bis zur Lösung durchgeschüttelt, dann mit 3 g Jodmethyl versetzt und 1/4 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die nunmehr neutral gewordene Lösung engt man ein, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt. Dieselben krystallisiren aus Alkohol, schmelzen bei 182—183° und sind das erwartete

2, 3, 4-Dimethylcyanisocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.CH_3\\ CO \qquad\quad N.CH_3\end{matrix}$.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O$: C = 72.73 H = 5.05 N = 14.13 pCt.
Gefunden: C = 72.91 H = 5.20 N = 14.37 »

Zum Nachweise, dass das neu eingetretene Methyl am Stickstoff hafte (also nicht etwa ein methylirtes Monacetylbenzylcyanid $CN.C_6H_4.C(CH_3)(C_2H_3O)CN$ vorliege), war eine Spaltung mit Salzsäure vorzunehmen und zwar bei sehr hoher Temperatur, da nach den vorliegenden Erfahrungen die in Rede stehenden Imide sehr beständig sind: unter diesen Umständen wird aber gleichzeitig die Cyangruppe als Kohlensäure austreten und somit den ohnehin starken Druck im Digestionsrohr beträchtlich erhöhen. Demnach erschien es angebracht, zuvor das Cyan abzuspalten; dies gelingt leicht wie folgt.

5 g Dimethylcyanisocarbostyril werden mit einem Gemisch von 25 ccm Wasser und 50 ccm Vitriolöl eine Stunde lang am Rückflusskühler in gelindem Kochen erhalten, wobei Kohlensäure entweicht. Dann giesst man die klare Lösung in etwa 500 ccm Wasser und lässt die trübe Flüssigkeit über Nacht stehen. Im Verlauf dieser Zeit hat sich ein graues Krystallpulver abgesetzt; weitere Mengen derselben Substanz können der abfiltrirten Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Der neue Körper löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und scheidet sich aus seiner Lösung in viel siedendem Wasser, welche man mit Thierkohle entfärbt hat, zunächst als Emulsion ab, um allmählich in glasglänzende, farblose Säulen und Täfelchen vom Schmelzpunkt 103° überzugehen. Sie bestehen aus

2, 3-Dimethylisocarbostyril, $C_6H_4\begin{cases}CH:C.CH_3\\ CO.N.CH_3\end{cases}$

Ber. für $C_{11}H_{11}NO$: C = 76.32 H = 6.36 N = 8.09 pCt.
Gefunden: C = 76.21 H = 6.52 N = 8.43 »

Zur weiteren Spaltung wurde die Substanz mit der 12fachen Menge Salzsäure zunächst 4 Stunden lang auf 200°, und als sie bei dieser Temperatur im Wesentlichen unangegriffen geblieben war, 6 Stunden bis auf 230° erhitzt. Das Rohr enthielt nun ein schwarzes Harz und öffnete sich ohne Druck. Der gesammte Rohrinhalt wurde mit Dampf destillirt, wobei ein völlig klares, nach Phtalid riechendes Destillat überging, welchem mit Aether geringe Mengen des bei 73 — 74° schmelzenden 3-Methylisocumarins entzogen werden konnten. Aus der im Kolben verbliebenen, sauren Lösung liess sich nach dem Uebersättigen mit Alkali Methylamin abtreiben, welches an den charakteristischen sechseckigen Blättchen seines Chloroplatinates und durch eine Analyse des letzteren erkannt wurde.

Durch die Bildung von Methylamin neben 3-Methylisocumarin ist nun bewiesen, dass die neu eingeführte Methylgruppe am Stickstoff haftet, und dass somit die aus dem Diacetylproduct mittels Alkali erhaltene Verbindung $C_{11}H_8N_2O$ als 3,4-Methylcyanisocarbostyril aufzufassen ist.

b) *Das Verhalten des Methylcyanisocarbostyrils gegen Schwefelsäure* entspricht demjenigen des Dimethylcyanisocarbostyrils. Werden nämlich 8 g Methylcyanisocarbostyril (Schmelzpunkt über 310°) mit mit einem Gemisch von 40 ccm Wasser und 80 ccm Vitriolöl am Rückflusskühler gelinde gekocht, so entweicht Kohlensäure. Nach einstündigem Kochen giesst man die klare Lösung in etwa ½ Liter Wasser und filtrirt nach mehrstündigem Stehenlassen das ausgefallene, sandige Krystallpulver (4.9 g) ab; es ist identisch mit dem oben beschriebenen 3-Methylisocarbostyril vom Schmelzpunkt 211°, mithin im vorliegenden Falle nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):C\,.\,CH_3\\CO\cdots\cdots NH\end{cases} + 2H_2O$$
$$= NH_3 + CO_2 + C_6H_4\begin{cases}CH:C\,.\,CH_3\\CO\,.\,NH.\end{cases}$$

3. 3-Methylisocarbostyril und Phosphoroxychlorid
wirken mit grosser Leichtigkeit und zwar in derselben Weise auf einander ein, wie dies beim Isobenzalphtalimidin (3-Phenylisocarbostyril) der Fall ist.

Man kocht 5 g Methylisocarbostyril mit 15 ccm Phosphoroxychlorid 10 Minuten am Rückflusskühler, wobei Salzsäure entweicht, giesst die klare Lösung allmählich in kaltes Wasser, übersättigt die entstandene Lösung stark mit Alkali, wobei sie sich milchig trübt, und treibt Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so lange als Oeltröpfchen im Destillat erscheinen. Dann wird das Destillat mit Eiswasser gekühlt, wodurch das übergegangene Oel zu einem strahlig krystallinischen farblosen Kuchen (4.1 g) erstarrt. Der neue Körper schmilzt

bei 35—36°, siedet bei 280—281° unter 757 mm Druck, löst sich in Säuren, besitzt einen angenehmen Blumengeruch und besteht aus

1, 3-Chlormethylisochinolin, $C_6H_4\begin{cases}CH:C.CH_3\\CCl:N\end{cases}$

Ber. für $C_{10}H_8NCl$: Cl = 20.00 pCt. Gefunden: Cl = 19.86 pCt.

4. Reduction des Chlormethylisochinolins.

Wenn die chlorirte Base (2 g) mit rothem Phosphor (1 g) und Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (12 ccm) selbst längere Zeit hindurch gekocht wird, so entsteht keine völlig halogenfreie Base: leitet man nämlich durch das Gemisch, nachdem es mit Alkali übersättigt ist, Wasserdampf, so geht anfangs ein öliges Gemisch von Chlormethylisochinolin und Methylisochinolin über, später setzen sich im Kühlrohr und im Destillat farblose Blättchen ab, welche aus Ligroïn in langen, flachen Nadeln anschiessen, bei 96° schmelzen, Jod (kein Chlor) enthalten und anscheinend aus 1, 3-Jodmethylisochinolin bestehen.

Man gewinnt dagegen eine halogenfreie Base, wenn man das oben erwähnte Gemisch von Chlormethylisochinolin, rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure im Rohr 3 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, vom Phosphor abfiltrirt, das Filtrat mit Kali übersättigt und mit Aether ausgezogen. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten eine farblose Krystallmasse (1.2 g), welche bei 68° schmilzt, bei 246° unter 761 mm Druck siedet, sich mit Dampf abblasen lässt und intensiven Chinolingeruch besitzt. Die Verbindung ist

3-Methylisochinolin, $C_6H_4\begin{cases}CH:C.CH_3\\CH:N\end{cases}$

Ber. für $C_{10}H_9N$: C = 83.93 H = 6.29 N = 9.79 pCt.
Gefunden: C = 83.97 H = 6.49 N = 10.24 »

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid ein Chloroplatinat, $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, welches aus heissem Wasser in orangegelben Nadeln anschiesst, um 190° zu sintern beginnt und gegen 195° unter Schäumen schmilzt:

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2PtCl_6 + H_2O$: H_2O = 2.52 Pt = 27.20 — pCt.
Gefunden: H_2O = 2.62 Pt = 27.16 27.34 »

Das Chromat der Base fällt aus stark salzsaurer Lösung zunächst als gelbes Oel aus und erstarrt allmählich zu gelben Nadeln.

Das Pikrat bildet einen feinnadeligen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, der über 180° zu sintern beginnt und bei 197—198° schmilzt.

5. Reduction des 3-Methylisocarbostyrils.

Die im Vorangehenden beschriebene Ueberführung des Methylisocarbostyrils in Methylisochinolin verläuft in ihren beiden Phasen:

Darstellung des Chlormethylisochinolins und Reduction desselben, zwar recht befriedigend, hat aber die Unbequemlichkeit, dass man Digestionsröhren anwenden muss. Wir haben deshalb versucht, die Reduction des Methylisocarbostyrils zu Methylisochinolin auf demselben Wege vorzunehmen, welchen E. Bamberger[1]) und Th. Zincke[2]) zur Verwandlung des Isocarbostyrils in Isochinolin betreten haben.

Zu dem Ende wurden 2 g Methylisocarbostyril, mit 30 g Zinkstaub gemengt, in ein Rohr geschüttet, eine Schicht Zinkstaub vorgelegt und nun das Gemenge im Wasserstoffstrom auf Dunkelrothgluth erhitzt; es destillirten 1.1 g eines braunen Oeles, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrte und bei der Destillation aus einem Kölbchen fast völlig bei 246° überging. Das Product erstarrte zu einer farblosen, krystallinischen Masse und erwies sich als das erwartete 3-Methylisochinolin. Die Ausbeute an reiner Base betrug etwa 50 Ct. der Theorie und dürfte sich durch geeignete Bemessung der Temperatur während der Zinkstaubdestillation noch verbessern lassen.

II. *o*-Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid.

v. Pechmann[3]) hat gezeigt, dass man im Acetessigester Säureradicale direct an Kohlenstoff zu ketten vermag, wenn man den Ester in alkalischer Lösung mit einem Säurechlorid oder Säureanhydrid behandelt. Wir haben versucht, *o*-Cyanbenzylcyanid auf dem angedeuteten Wege zu benzoyliren.

Die Reaction vollzieht sich mit überraschender Leichtigkeit, doch erleidet das unzweifelhaft in erster Linie entstandene Benzoylproduct sofort eine weitere Veränderung.

Der Versuch verlief folgendermaassen:

3 g *o*-Cyanbenzylcyanid werden mit 4 g Benzoylchlorid in einem ¼ Literkolben auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen, die flüssige Masse durch Schwenken auf die Wandungen des Kolbens vertheilt und, noch lauwarm, mit 60 ccm 10procentiger Natronlauge unter zeitweiliger schwacher Kühlung tüchtig durchgeschüttelt. Dabei entsteht nach wenigen Minuten eine gelbe Lösung, welche man von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltrirt und heiss mit Salzsäure übersättigt.

Es scheidet sich eine citronengelbe, pulvrige Fällung ab, welche man sammt der Flüssigkeit einige Minuten lang aufkocht, abfiltrirt und durch Waschen mit Ammoniak von anhaftender Benzoësäure befreit. Die neue Verbindung löst sich nur wenig in heissem Alkohol und scheidet sich aus ihrer Lösung in siedendem Eisessig als citronen-

[1]) Diese Berichte XXV, 1146.
[2]) Ebend. 1493.
[3]) Diese Berichte XXV, 1040.

gelbes, mikrokrystallinisches Pulver ab, welches bei 204 — 205° schmilzt.

Die Analyse ergab:

Ber. f. $C_{16}H_9NO_2$: C = 77.73 H = 3.64 N = 5.67 pCt.
Gefunden: C = 77.96 77.20 H = 4.09 3.78 N = 6.01 »

Die Substanz hat sich mithin aus dem Cyanbenzylcyanid nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_9H_6N_2 + C_6H_5COCl + H_2O = HCl + NH_3 + C_{16}H_9NO_2,$$

Es ist also eine der Cyangruppen zur Carboxylgruppe verseift worden, und dann hat sich Wasser abgespalten, offenbar unter Bildung eines Lactons, denn der neue Körper löst sich nicht in Ammoniak und kaltem Alkali, wohl aber beim Erwärmen in fixen Alkalien auf. Aus dieser Lösung wird er durch Säure wieder abgeschieden. Der Vorgang wird durch folgende Formeln verdeutlicht, von denen die erstere das zweifellos zunächst entstandene Benzoylproduct repräsentirt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(CN).CO.C_6H_5\\CN\end{cases} + 2H_2O = NH_3$$

$$+ C_6H_4\begin{cases}CH(CN).CO.C_6H_5\\COOH\end{cases} = NH_3 + H_2O$$

$$+ C_6H_4\begin{cases}C(CN):C.C_6H_5\\CO---O\end{cases}$$

Der letzten Formel zufolge ist demnach die gelbe Substanz als

3,4-Phenylcyanisocumarin

zu bezeichnen, denn sie erscheint als Cyanderivat des vor einigen Jahren[1]) dargestellten Isobenzalphtalids (3-Phenylisocumarins).

Es lässt sich leicht nachweisen, dass der gelbe Körper in naher Beziehung zum Isobenzalphtalid steht.

Erhitzt man ihn nämlich mit der 7—8 fachen Menge 75 procentiger Essigsäure, welche mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, im Rohr 2—3 Stunden lang auf 180°, so stellt der Rohrinhalt eine von Salmiakkrystallen durchsetzte Flüssigkeit dar. Beim Oeffnen des Rohres entweicht reichlich Kohlensäure; auf Zusatz von Wasser entsteht eine Emulsion, welche bald zu Krystallen erstarrt. Letztere lassen sich durch Umkrystallisiren aus einer geringen Menge heissen Alkohols unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Nadeln vom Schmp. 91—92° erhalten, deren Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$: C = 81.08 H = 4.50 pCt.
Gefunden: C = 81.14 H = 4.54 »

Das Spaltungsproduct ist also nach Analyse und Schmelzpunkt Isobenzalphtalid (3-Phenylisocumarin). Um jeden Zweifel zu heben, wurde es durch Auflösen in heisser Kalilauge und Fällen mit Salzsäure in β-Desoxybenzoïncarbonsäure, $CO_2.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_5$,

[1]) Gabriel, diese Berichte XVIII, 2445, 3470.

vom Schmp. 162—163° und ferner durch siebenstündige Digestion mit alkoholischem Ammoniak bei 100° in Isobenzalphtalimidin (3-Phenylisocarbostyril), $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_5\\CO.NH\end{matrix}$ vom Schmp. 198—199° verwandelt. Die Spaltung des Phenylcyanisocumarins ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_5\\CO-O\end{matrix} + 2H_2O = NH_3 + CO_2 + C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_5\\CO.O\end{matrix}$$

Die Aehnlichkeit des 3, 4-Phenylcyanisocumarins mit dem 3-Phenylisocumarin (Isobenzalphtalid) tritt ferner in dem Verhalten gegen Ammoniak zu Tage: in beiden Verbindungen wird das den Ring schliessende Sauerstoffatom durch die Imidogruppe ersetzt, und man erhält im ersten Falle, wie früher gezeigt, das 3-Phenylisocarbostyril (Isobenzalphtalimidin) im letzteren Falle das bisher unbekannte:

3, 4-Phenylcyanisocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_5\\CO\quad NH\end{matrix}$

Zur Darstellung des letzteren wird 3, 4-Phenylcyanisocumarin mit 20—30 Th. alkoholischen Ammoniaks mehrere Tage auf 100° oder 2—3 Stunden auf 180° erhitzt; der Rohrinhalt bildet nach dem Erkalten einen Brei seidenglänzender, citronengelber Nadeln, welche sich schwer in kaltem Alkohol lösen, und noch nicht bei 270° schmelzen.

Ihre Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O$:	C = 78.05	H = 4.06	N = 11.39 pCt.
Gefunden:	C = 77.89	H = 4.37	N = 11.79 »

Die Reduction des 3-Phenylisocarbostyrils (Isobenzalphtalimidins) zu 3-Phenylisochinolin ist früher[1]) in der Weise vorgenommen worden, dass man die Imidoverbindung durch Phosphoroxychlorid zunächst in Phenylchlorisochinolin verwandelte und letzteres mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° erhitzte. Dasselbe Ziel wird aber bequemer erreicht, wenn man das Phenylisocarbostyril mit Zinkstaub in derselben Weise, wie es weiter oben für Methylisocarbostyril angegeben worden ist, im Wasserstoffstrome bei Dunkelrothgluth destillirt; es wurden auf diesem Wege aus 2 g Substanz etwa 1.5 g eines braunen Destillates erhalten, welches sofort zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrte und sich bis auf Spuren in heisser verdünnter Salzsäure löste.

Aus der Lösung wurde nach dem Entfärben mit Thierkohle durch Alkali eine Base mit allen Eigenschaften des früher beschriebenen 3-Phenylisochinolins (Schmp. 103—105°) abgeschieden.

[1]) Diese Berichte XVIII, 3477.

531. E. Schunck und L. Marchlewski: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Anilin.

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Mit der Reaction zwischen Anilin und Wasserstoffsuperoxyd beschäftigte sich bereits Leede im Jahre 1881[1]). Er fand neben einem »lackartigen« Körper Azobenzol, welches aus dem Reactionsproducte durch Sublimation gewonnen und durch den Schmelzpunkt identificirt war.

Nachdem der Eine von uns (Sch.) die Beobachtung machte[2]), dass Anilin mitunter grüne Blätter braun färbte und diese Erscheinung nur auf die Wirkung des in den Zellen enthaltenen activen Sauerstoffs zurückzuführen war, wurde die Reaction zwischen Anilin und Wasserstoffsuperoxyd einem erneuten Studium unterworfen. Schunck und Brebner[3]) constatirten zunächst, dass die bei obiger Reaction entstehende Substanz durchaus nicht als »lackartig« zu bezeichnen wäre, dass sie vielmehr einen schön krystallisirenden, braunrothen Körper vom Schmelzpunkt 203—204° darstellt. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C_{24}H_{19}N_3O$. Es wurde deshalb schon von Schunck und Brebner die Vermuthung aufgestellt, dass der entstandene Körper identisch ist mit dem von Zincke und Hagen[4]) entdeckten Dianilidobenzochinonanilid, eine Vermuthung, welche noch dadurch bestärkt wurde, dass ein nach den Angaben der genannten Forscher dargestellter Körper sich in keiner Weise von dem aus Anilin und Wasserstoffsuperoxyd dargestellten unterschied.

Es lag uns nun daran, die Theorie dieser eigenthümlichen Bildung des Dianilidobenzochinonanilids ausfindig zu machen, sowie noch weitere Anhaltspunkte für die Identificirung des unsrigen mit dem Zincke-Hagen'schen Körper zu gewinnen.

Vergleicht man die Formel des Dianilidobenzochinonanilids mit der des Anilins, so ergiebt sich, dass neben der Bildung des ersteren noch ein anderer Vorgang eintreten *musste*, abgesehen von der Bildung des Azobenzols. Da das Verhältniss der Anzahl der Stickstoffatome zu der Anzahl der Kohlenstoffatome 1 : 8 ist, während dasselbe Verhältniss im Anilin 1 : 6 ist, so konnte angenommen werden, dass die Condensation des Anilins zu Dianilidobenzochinonanilid unter Aufnahme von Kohlenstoffatomen oder unter Austritt von Stickstoffatomen erfolgte. Erstere Annahme war theoretisch unwahrscheinlich und

[1]) Diese Berichte XIV, 1384.
[2]) Annals of Botany, Vol. III, No. IX, February 1889.
[3]) Ibid. Vol. VI, No. XXII, July 1892.
[4]) Diese Berichte XVIII, 787.

lenkten wir unsere Aufmerksamkeit vor allem auf die bei der Reaction möglicherweise austretenden Stickstoffatome. Schematisch kann die Bildung des Dianilidobenzochinonanilids aus Anilin und Wasserstoffsuperoxyd durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$4\,C_6H_5NH_2 + 4\,H_2O_2 = C_{24}H_{19}N_3O + NH_3 + 7\,H_2O$$

und wir suchten daher nach Ammoniak.

Es wurde wie folgt verfahren: Anilin[1]) wurde mit Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter essigsaurer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Den gebildeten, dunkelbraun gefärbten Niederschlag filtrirte man sodann ab und concentrirte das Filtrat; letzteres wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen mit Natronlauge versetzt und längere Zeit gekocht. Das etwa vorhandene Ammoniak wurde durch Salzsäure, welche sich in einem, mit dem Rückflusskühler verbundenen Peligot-Rohr befand, absorbirt, während das noch in kleinen Mengen in der Flüssigkeit vorhandene Anilin im Kühler sammt dem verdampfenden Wasser condensirt wurde. Nun dampfte man die salzsaure Lösung ein und sublimirte den Rückstand einige Mal über kleiner Flamme. Das schneeweisse, äusserlich den Eindruck von Chlorammonium machende, nicht zerfliessliche Sublimat wurde analysirt bezw. Chlor darin bestimmt; der gefundene Werth stimmte mit dem für Chlorammonium erwarteten überein. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Anilin auch Ammoniak gebildet wird.

Es sei noch bemerkt, dass wir keine Oxalsäure nachweisen konnten, was auch zu erwarten war, denn wenn dieselbe auch gebildet wäre, so könnte sie bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd nicht bestehen bleiben, sondern müsste zu Kohlensäure verbrannt werden[2]).

Der, wie oben angegeben, erhaltene Niederschlag wurde in einem Kolben in Wasser suspendirt und mit Wasserdampf behandelt. Es entwich Azobenzol, welches sich durch den Schmelzpunkt sowie auch durch die charakteristische Krystallform erkennen liess. Das im Kolben zurückbleibende Product wurde aus Chloroform umkrystallisirt; der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle ergab sich zu 202 bis 203° C. (uncorr.), also zu einer Zahl, welche mit der von Zincke und Hagen für das Dianilidobenzochinonanilid gefundenen übereinstimmt. Ein Theil dieses Körpers wurde nun mit Schwefelsäure und Aethylalkohol behandelt in der Hoffnung, zu einem Aethyläther des Anilidooxybenzochinonanilids zu gelangen. Das Gemisch der genannten Ingredienzien (1 Theil Substanz, 5 Theile concentrirte Schwefel-

[1]) Verwendet wurde das chemisch reine Anilin des Handels, welches zuvor einmal überdestillirt war.

[2]) Vergl. Wurster, Centralblatt für Physiologie 1887, 33.

säure und 100 Theile Alkohol) wurde zu dem Ende eine Stunde lang auf 70° erhitzt, die Lösung in viel Wasser gegossen, sodann nach längerem Stehen filtrirt und schliesslich mit Ammoniak ausgefällt. Der ziegelrothe Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht, wiederum mit Ammoniak gefällt und aus verdünntem Methylalkohol krystallisirt[1]). Der Schmelzpunkt der erhaltenen rubinrothen Krystalle ergab sich zu 136° C. (uncorrigirt), während Zincke und Hagen für Anilidoäthoxybenzochinonanilid 134° C. und Fischer und Hepp 137° C. fanden. Eine Stickstoffbestimmung ergab den Werth 8.62 pCt., während sich für $C_{20}H_{18}O_2N_2$ 8.80 pCt. Stickstoff berechnet. Mithin liegt thatsächlich der erwartete Körper vor und der Identitätsbeweis des aus Anilin und Wasserstoffsuperoxyd entstehenden Körpers mit dem Dianilidobenzochinonanilid ist geliefert.

Dieses Ergebniss erlaubt nun die Reaction zwischen Anilin und Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung in einzelne Stadien zu zergliedern.

Da, wie Leeds bemerkte, die Menge des gebildeten Azobenzols eine Function der Temperatur ist, so ist wohl anzunehmen, dass das primäre Reactionsproduct eben Azobenzol ist. Die Reaction würde demnach wie folgt verlaufen:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O_2 = C_6H_5N:NC_6H_5 + 4\,H_2O.$$

Das gebildete Azobenzol bleibt jedoch bei höherer Temperatur nur zum kleinen Theil als solches bestehen, indem es nun durch Vermittlung von weiteren Mengen Wasserstoffsuperoxyd mit Anilin zu reagiren beginnt. Diese Vermittelung besteht am wahrscheinlichsten in der Bildung von Chinon aus Azobenzol. Wir versuchten übrigens durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Azobenzol zu Chinon zu gelangen, der Versuch war jedoch nicht befriedigend ausgefallen, denn wir konnten auch nach längerem Kochen von Azobenzol mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung, Chinon nicht mit Sicherheit nachweisen. Es wäre demnach anzunehmen, dass Azobenzol im Entstehungszustande weit reactionsfähiger ist und mit Wasserstoffsuperoxyd im Stande ist, Chinon zu liefern.

Bei diesem Stadium der Reaction wird wahrscheinlich auch die Abspaltung des Ammoniaks erfolgen, nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_2C_6H_5 + 2\,H_2O_2 = 2\,C_6H_4O_2 + 2\,NH_3.$$

Das gebildete Chinon reagirt mit dem überschüssigen Anilin in der bekannten Weise, indem Dianilidobenzochinonanilid und Hydrochinon entstehen, welches letztere aber durch Wasserstoffsuperoxyd wieder zu Chinon oxydirt wird. Es muss übrigens bemerkt werden,

[1]) Siehe Darstellung von Anilidoäthoxychinonanilid aus Azophenin nach Fischer und Hepp, diese Berichte XXI, 677.

dass die Bildung von Dianilidobenzochinonanilid nur bei Gegenwart von schwachen Säuren verläuft, wie Essigsäure, Propionsäure, Benzoësäure etc. Bei Anwesenheit von starken Säuren, wie Salzsäure, findet etwas ganz anderes statt. Ein Gemisch von Anilin, Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure, färbt sich anfänglich schön blau, sodann blaugrün, dann missfarbig und ein Körper wird im festen Zustande abgeschieden. Höchst wahrscheinlich gehört derselbe in die Gruppe der Induline; mit dem Studium desselben sowie auch mit der Reaction von Homologen des Anilins auf Wasserstoffsuperoxyd sind wir beschäftigt.

Zum Schluss wird es vielleicht nicht uninteressant sein, wenn wir eine Zusammenstellung der beim Behandeln von Anilin mit oxydirenden Agentien erhaltenen Resultate unternehmen.

Anilin mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure liefert nach Hofmann [1]) neben Ammoniak nur wenig Chinon. Mit Chromsäuregemisch vorzugsweise Chinon. Kaliumpermanganat oxydirt Anilin in alkalischer Lösung zu Azobenzol, Ammoniak und Oxalsäure [2]). Wasserstoffsuperoxyd in Anwesenheit von schwachen Säuren zu Ammoniak und Dianilidobenzochinonanilid, in Anwesenheit von starken Säuren entsteht wahrscheinlich ein Indulinkörper; Kaliumpermanganat in saurer Lösung giebt Anilinschwarz und letzteres geht bei energischer Oxydation in Chinon über.

Von den aufgezählten oxydirenden Stoffen zeigen am meisten Aehnlichkeit Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat. Höchst wahrscheinlich bildet sich auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Anilin in salzsaurer Lösung zunächst ein Chinonabkömmling, haben doch die Versuche von Fischer und Hepp [3]) gezeigt, dass Chinonanilide bei der Indulinbildung als intermediäre Producte auftreten. Während also bei der Behandlung von Anilin mit Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure die Reaction auf der Bildung des Chinonanilids stehen bleibt, schreitet sie bei der Anwesenheit von starken Säuren weiter. Dasselbe hat man bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf Anilin; auch hier wird vielleicht erst ein Chinonanilid gebildet, nur tragen die hier waltenden Verhältnisse dazu bei, dass ersteres im Entstehungszustand weiteren Umwandlungen unterliegt.

Kersal, Manchester.

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1863, 415.
[2]) Hoogewerf, Dorp, diese Berichte X, 1936; II, 1202.
[3]) Ann. d. Chem. 262, 237.

532. Eug. Lellmann und Nelson Mayer: Ueber die intramoleculare Bildung von Azogruppen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Tübingen.)

[Eingegangen am 8. Dezember; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Kürzlich hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. B. Arnold[1]) mitgetheilt, dass sich bei der Reduction des *o*-Dinitrodibenzylamins in alkalischer Lösung ein Körper mit einem achtzehngliedrigen Ringe bildet:

$$HN<\begin{matrix}CH_2C_6H_4N:NC_6H_4CH_2\\CH_2C_6H_4N:NC_6H_4CH_2\end{matrix}>NH$$

indem zwei Moleküle der Dinitrobase dazu mitwirken. Fast gleichzeitig hatten wir gefunden, dass der Verlauf der Reaction ein völlig verschiedener ist, wenn anstatt des *o*-Dinitrodibenzylamins dessen Phenylderivat, also das *o*-Dinitrodibenzylanilin $C_6H_5N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$ der Reduction unterworfen wird. In diesem Falle treten nicht die in verschiedenen Molecülen enthaltenen Stickstoffatome mit einander in Verbindung, sondern die Azogruppe bildet sich intramolecular. Demnach erhält man das

o-Azodibenzylanilin (Dibenzylanilin-*o*-azon),

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,C_6\,H_4\,N\\CH_2\,C_6\,H_4\,N\end{matrix}$$

Wenn man eine im Wasserbade möglichst gesättigte Lösung von *o*-Dinitrodibenzylanilin in Toluol mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (welche die, um ein Drittel vermehrte, von der Theorie verlangte Menge Zinnoxydul enthält) zusammenbringt und unter Erwärmen schüttelt, so erfolgt die Einwirkung äusserst langsam, weil sich die Flüssigkeiten zu wenig mischen; giebt man indessen ein gleiches Volumen Alkohol hinzu und setzt das Erwärmen unter energischem Schütteln fort, so erfolgt alsbald die Einwirkung, die sich durch intensive Rothfärbung der aus Toluol und Alkohol bestehenden Schicht verräth. Ungefähr nach einer halben Stunde ist die Umsetzung beendigt, und man findet in der oberen Schicht meistens jetzt schon eine Abscheidung von kleinen rothen Nadeln, die sich durch Abkühlen und theilweises Verdunsten des Lösungsmittels erheblich vermehren lässt. Will man den Körper quantitativ gewinnen, so empfiehlt es sich, Toluol und Alkohol im Dampfstrome völlig abzudestilliren.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Toluol erhält man die neue Substanz in hübschen, etwas flachen, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 226°.

[1]) Diese Berichte XXV, 662.

Ber. für $C_{20}H_{17}N_3$		Gefunden
C	80.26	79.83 pCt.
H	5.67	6.30 »

Moleculargewicht (Depression in Nitrobenzol)

299	309

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in kaltem Nitrobenzol; in Toluol und Benzol in der Kälte wenig, reichlicher beim Erwärmen.

o-Azodibenzyl-*p*-toluidin (Dibenzyl-*p*-toluidin-*o*-azon),

$$CH_3 . C_6H_4N\begin{matrix}<\\\end{matrix}\begin{matrix}CH_2\,C_6H_4\,N\\CH_2\,C_6H_4\,N\end{matrix}$$

Die Darstellung dieses Körpers unterscheidet sich in keiner Weise von der des vorigen. Die neue Verbindung schmilzt bei 211° und zeigt fast dasselbe Aussehen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Phenylderivat, nur die Löslichkeit in Benzol ist etwas grösser.

Ber. für $C_{21}H_{19}N_3$		Gefunden
C	80.51	80.37 pCt.
H	6.07	6.19 »
N	13.41	12.92 »

Moleculargewicht (Depression in Benzol)

314	313

Wir wollen noch bemerken, dass wir Anfangs die Reduction in Benzollösung mit nur 5 pCt. Ueberschuss an Zinnchlorür ausführten und hierbei eine kleinere Ausbeute an Azoverbindung erhielten. Nach dem Verjagen des aus Benzol und Alkohol bestehenden Lösungsmittels ergab sich eine rothe, scheinbar ganz unkrystallinische Masse, aus der man jedoch mit Aether leicht einen amorphen rothen Körper ausziehen konnte, während die Azoverbindung in krystallisirtem Zustande zurückblieb.

Wir haben uns bisher vergeblich bemüht, den in Aether löslichen Körper in eine krystallisirte Form zu bringen. Die Analysen stimmen angenähert auf eine Azoxyverbindung, deren Auftreten bei der geringeren Menge von Zinnoxydul nicht befremdlich erscheint.

Die Verbindung scheint die Zusammensetzung $C_{42}H_{38}N_6O_2$ zu haben.

Berechnet	Gefunden	
C 76.59	75.56	74.69 pCt.
H 5.77	5.80	6.04 »

Die Analysen, welche mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden, zeigten einen Ausfall von 1—2 pCt. Kohlenstoff, der wahrscheinlich durch eine Beimengung von etwas unreducirter Nitroverbindung veranlasst wurde.

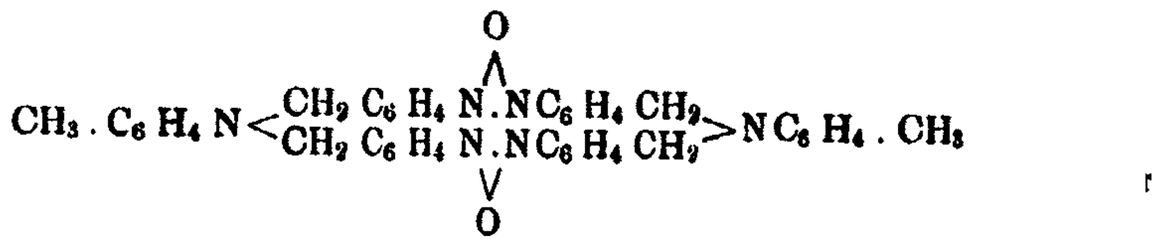
Moleculargewicht der Depression in Benzol

Ber. für $C_{42}H_{38}N_6O_2$	Gefunden
658	651

Hiernach liegt es am nächsten, dem Körper die Bezeichnung:

Di-(*o*-azoxydibenzyl-*p*-toluidin)

und die Formel



beizulegen. Immerhin bedarf es zur völligen Sicherstellung dieser Annahme noch weiterer Untersuchungen. Bemerkt sei noch, dass eine Reduction dieses Körpers zur Azoverbindung mit alkalischer Zinnlösung nicht gelang.

Die Ursache des verschiedenen Verhaltens des *o*-Dinitrodibenzylamins einerseits und seiner Phenyl- und Tolylderivate andererseits lässt sich entweder nur in einer verschiedenen Constitution der Nitrogruppen oder in einer verschiedenen Lagerung dieser Gruppen zu einander suchen. Die erstere Annahme dünkt uns wenig wahrscheinlich, da ja die sämmtlichen Dinitrobasen aus demselben *o*-Nitrobenzylchlorid gewonnen wurden, und man wird daher am Besten eine auf verschiedenen Atomabständen beruhende Erklärung dieser Erscheinungen aufzustellen haben, wie dieses schon von Lellmann und Arnold[1]) geschehen ist.

Dem hier nachgewiesenen verschiedenen Verhalten der Atomgruppe $N(CH_2H_6H_4NO_2)_2$, je nachdem ob mit derselben ein Wasserstoffatom oder ein aromatischer Rest verbunden ist, reiht sich nach den von Hrn. Haas im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen noch ein weiterer Fall an: verbindet man nämlich diesen Atomcomplex mit einem fetten Alkylrest, so gewinnt man bei der Reduction in alkalischer Lösung überhaupt keine Azokörper, sondern sehr glatt die zugehörigen Diamidoverbindungen $RN(CH_2C_6H_4NH_2)_2$. Hierüber wird später berichtet werden.

[1]) Diese Berichte XXV, 664.

533. Eug. Lellmann und Nelson Mayer: Ueber einige nitro- und amidobenzylirte Basen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 8. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorstehenden Mittheilung ist gezeigt worden, unter welchen Umständen sich aus zwei in demselben Molekül enthaltenen Nitrogruppen eine Azogruppe bilden lässt. Wir haben nun im Verlauf unserer Untersuchungen eine Reihe von Fällen gefunden, wo eine derartige Reaction nicht stattfindet oder doch zum mindesten nicht leicht nachgewiesen werden kann. Es hat kein besonderes Interesse, diese Versuche ausführlich zu schildern, es sollen hier indessen die dazu erforderlich gewesenen Ausgangsmaterialien und einige andere Verbindungen beschrieben werden.

o-Dinitrodibenzyl *p*-toluidin, $CH_3C_6H_4N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$.

Behufs Darstellung dieses Körpers löste man zwei Moleculargewichte *o*-Nitrobenzylchlorid und ein Moleculargewicht *p*-Toluidin in Alkohol, erhitzte die Flüssigkeit am Rückflusskühler ungefähr eine halbe Stunde lang, verdampfte sodann den Alkohol zum grössten Theile und gab zu dem Rückstande wässerige Sodalösung. Stellte man nun das Gefäss einige Stunden in einen auf 110—120° erhitzten Raum unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so ging das dunkle, schwere Oel allmählich in einen festen Körper über, der nach dem Waschen mit Wasser und dann mit Alkohol aus heissem Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 160° krystallisirte. Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Benzol.

Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_4$	Gefunden
N 11.17	11.23 pCt.

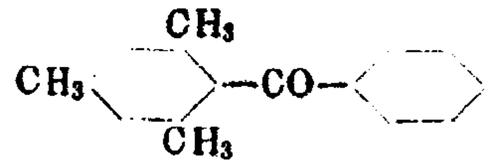
p-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin, $CH_3.C_6H_4N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$.

Diese Verbindung schmilzt bei 189° und entsteht ganz wie die vorige, nur krystallisirten wir sie aus Benzol um. Die Krystalle sind von gelber Farbe und löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Aether.

Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_4$	Gefunden
C 66.74	66.59 pCt.
H 5.04	5.31 »

Es ist nicht uninteressant, dass sich das *o*-Toluidin in seinem Verhalten gegen die Nitrobenzylchloride wesentlich vom Anilin und *p*-Toluidin unterscheidet, insofern als es dem Eintritt von zwei Nitrobenzylresten starken Widerstand entgegensetzt; es gelang uns nur, die Mononitrobenzylderivate (nämlich *o*-Nitrobenzyl-*o*-toluidin und *p*-Nitrobenzyl-*o*-toluidin) zu fassen.

Man muss hier wohl die Annahme machen, dass das orthoständige Methyl die Raumverhältnisse so beschränkt, dass der Eintritt eines zweiten Nitrobenzylrestes nicht erfolgen kann. Diese Erscheinung steht nicht ohne Analogie da, denn wie Hantzsch und Miolati [1]) *fanden*, bildet das Phenylmesitylketon, *in* welchem sich zwei Methylreste zur Ketongruppe in der Orthostellung befinden:



kein Oxim.

o-Nitrobenzyl-*o*-toluidin, $CH_3 . C_6H_4NHCH_2C_6H_4NO_2$.

Lässt man nach der oben gegebenen Vorschrift 2 oder auch 3 Moleküle *o*-Nitrobenzylchlorid auf *o*-Toluidin wirken und behandelt das Gemisch ausserdem mit Sodalösung oder Magnesiumcarbonat, so entsteht doch nur das Mononitrobenzylderivat. Einfacher gewinnt man diese Substanz, wenn man in heisser alkoholischer Lösung 2 Moleküle *o*-Toluidin auf 1 Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid wirken lässt; auch hier kann man die Reaction durch Zusatz von Sodalösung befördern. Das Präparat wurde durch Krystallisation aus Alkohol leicht in reinem Zustande gewonnen. Die Krystalle schmelzen bei 96°, lösen sich leicht in Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	69.42	69.46 pCt.
H	5.78	5.89 »

p-Nitrobenzyl-*o*-toluidin, $CH_3C_6H_4CHCH_2C_6H_4NO_2$.

Dieser Körper bildet hellrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 93°. Die Darstellung und die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der vorstehenden Verbindung.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	69.42	69.36 pCt.
H	5.78	6.03 »

Von den Mononitrobenzylverbindungen sei hier schliesslich noch angeführt das

p-Mononitrobenzyl-*p*-toluidin, $CH_3C_6H_4NHCH_2C_6H_4NO_2$,

welches das Uebergangsproduct zu dem oben beschriebenen Dinitrokörper bildet. Die Verbindung wurde in gelbgefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 68° erhalten.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	69.42	69.09 pCt.
H	5.78	6.05 »

[1]) Diese Berichte XXIII, 2772.

o-Dinitrodibenzyl-*m*-phenylendiamin, $C_6H_4(NHCH_2C_6H_4NO_2)$.

Löst man 1 Mol. salzsaures *m*-Phenylendiamin, 2 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 4 Mol. Natriumacetat, jedes für sich in Alkohol und vereinigt sodann die Lösungen, so gewinnt man beim Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade ein krystallinisches Product, welches nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol grüne Krystalle vom Schmelzpunkt 134° bildet; dieselben lösen sich leicht in Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol.

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_4$	Gefunden
C	63.49	63.58 pCt.
H	4.76	5.04 »
Moleculargewicht	378	373 »

(Depression in Nitrobenzol)

o-Dinitrodibenzyl-*o*-toluylendiamin,
$1,3,4\text{-}C_6H_3.CH_3(NHCH_2C_6H_4NO_2)_2$.

Diese Verbindung wird ganz wie die vorige dargestellt, nur empfiehlt es sich, nach dem Verjagen des Alkohols das Product behufs Entfernung einer theerigen Beimengung erst mit Aether zu digeriren, sodann mit Wasser zu waschen und schliesslich aus Benzol umzukrystallisiren. Auf diese Weise erhält man rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 129°, die in Benzol, Eisessig und Alkohol löslich sind.

	Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O_4$	Gefunden
C	64.28	64.24 pCt.
H	5.10	5.84 »
Moleculargewicht	387	392 »

(Depression in Nitrobenzol)

o-Nitrobenzyl-*m*-amidophenol-*o*-nitrobenzyläther,
$NO_2C_6H_4CH_2.NHC_6H_4O.CH_2C_6H_4NO_2$.

Behandelt man 1 Mol. *m*-Amidophenol mit 2 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. *o*-Natriumacetat in alkoholischer Lösung und verjagt sodann den Alkohol, so bleibt eine harte Masse zurück, die man zweckmässig mit Aether, dann mit Wasser wäscht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt dunkelbraune Krystalle, die sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwieriger in Aether lösen und bei 190° schmelzen.

	Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_5$	Gefunden
C	63.32	63.42 pCt.
H	4.48	4.81 »
Moleculargewicht	379	397 »

(Depression in Nitrobenzol)

Wir hatten die Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf *m*-Amidophenol studirt in der Erwartung, dass die beiden Nitrobenzylreste in die Amidogruppe eintreten würden; das war aber nicht der Fall,

denn das Product ist unlöslich in Alkalien, kann also nicht wohl die Hydroxylgruppe enthalten.

o-Nitrobenzyl-*o*-nitrophenoläther,
$NO_2C_6H_4OCH_2C_6H_4NO_2$.

Dieser Aether entsteht sehr leicht, wenn man äquivalente Mengen Kalium-*o*-nitrophenolat und *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung vereinigt und so lange im Wasserbade erwärmt, bis der Alkohol verdampft ist; der Rückstand wird dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erhalten der Lösung scheiden sich farblose, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 154° ab, die sich leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Aether lösen.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_5$		Gefunden
C	56.93	56.73 pCt.
H	3.64	4.15 »

Wir haben nun die im Vorstehenden beschriebenen Dinitroverbindungen (nämlich *p*-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin, *o*-Dinitrodibenzyl-*m*-phenylendiamin, *o*-Dinitrodibenzyl-*o*-toluylendiamin, *o*-Nitrobenzyl-*m*-amidophenol-*o*-nitrobenzyläther und *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitrophenoläther) in alkalischer Lösung zu Azoverbindungen zu reduciren versucht, haben indessen trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen in keinem Falle einen glatten Verlauf der Reaction beobachtet. Eine Einwirkung des Reductionsmittels war in allen Fällen unverkennbar, doch bestanden die Producte immer in schmierigen oder amorphen Substanzen, deren Untersuchung nichts Fassbares lieferte. Es ergiebt sich mithin, dass, wenn überhaupt eine intramoleculare Bildung von Azogruppen bei den erwähnten Dinitrokörpern erfolgt, dieses erheblich schwerer als bei den in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen eintritt.

Da wir im Besitz grösserer Mengen *o*-Dinitrodibenzyl-anilin und -*p*-toluidin waren, so haben wir diese Verbindungen in saurer Lösung zu den Diamidobasen reducirt, eine Reaction, die nur schwierig gelingt und nur unter ganz bestimmten Bedingungen ausgeführt werden kann [1]).

o-Diamidodibenzylanilin, $C_6H_5N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$.

Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir das folgende Verfahren, welches die gewünschte Base glatt liefert. Man giebt 3 g sehr *fein* verriebenes *o*-Dinitrodibenzylanilin und 15 g Zinnchlorür in ein Kölbchen und fügt, während man mit Eiswasser kühlt, Eisessig und schliesslich allmählich 50 g concentrirte Salzsäure hinzu; von

[1]) Auf die Schwierigkeit, amidobenzylirte Basen zu erzeugen, ist auch von anderer Seite hingewiesen worden (Chem. Ztg. 24, I. D. R.-P. 56908.)

Eisessig und Salzsäure verwendeten wir ungefähr gleiche Volumina. Unter wiederholtem Umschütteln und fortgesetztem Kühlen (da eine plötzliche Reaction vermieden werden muss) geht die Umsetzung langsam vor sich und ist beendet, wenn sich keine gelben Partikelchen des Nitrokörpers zwischen dem entstandenen krystallisirten Zinndoppelsalz mehr zeigen; in der Regel dauert es mehrere Stunden, bis dieser Punkt erreicht ist. Das abgeschiedene Zinndoppelsalz scheint die Formel

$$\left[C_6H_5N(CH_2C_6H_4NH_2 . HCl)_2\right]SnCl_4$$

zu besitzen, obwohl wir den Chlorgehalt zu niedrig fanden.

	Berechnet	Gefunden	
Sn	10.84	10.59	10.67 pCt
Cl	32.67	29.49	»

Das Salz zersetzt sich beim Aufbewahren von selbst, wahrscheinlich unter Verlust von noch mehr Salzsäure.

Zur Isolirung der Base behandelten wir das Zinndoppelsalz mit überschüssigem Schwefelammonium und krystallisirten die zurückbleibende Base aus heissem Benzol wiederholt um. Die so gewonnenen farblosen Krystalle schmolzen bei 187°.

	Ber. für $C_{20}H_{21}N_3$	Gefunden
C	79.20	79.52 pCt.
H	6.93	7.28 »

o-Diamidodibenzyl-*p*-toluidin, $CH_3 . C_6H_4N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$.

Die Darstellung dieser Base gelingt in derselben Weise. Auch das gewonnene Zinndoppelsalz scheint die analoge Zusammensetzung zu haben und leicht Salzsäure zu verlieren.

	Ber. für $C_{42}H_{46}N_6Cl_{10}Sn$	Gefunden	
Sn	10.56	10.30	10.88 pCt.
Cl	30.83	27.90	»

Die freie Base schiesst aus heissem Benzol in hübschen, farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 145° an; sie löst sich auch in Alkohol und Aether.

	Ber. für $C_{21}H_{23}N_3$	Gefunden
C	79.49	79.24 pCt.
H	7.25	7.98 »
N	13.24	13.37 »

Trägt man in Salzsäure oder Schwefelsäure die Base bis zur annähernden Sättigung ein, so scheiden sich die betreffenden Salze in kleinen farblosen Nadeln ab.

Das Chlorhydrat besitzt die Formel:

$$CH_3 . C_6H_4N(CH_2C_6H_4NH_2 . HCl)_2 + 3H_2O.$$
$$\quad\quad\quad

stanz vom constanten Schmelzpunkt 145° erhalten. — Der Schmelzpunkt, die Reactionen, sowie die Elementaranalyse zeigten uns, dass wir das Diphenylenphenylmethan

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CH.C_6H_5$$

in Händen hatten:

	Ber. für $C_{19}H_{14}$	Gefunden
C	94.2	93.99 pCt.
H	5.8	5.85 »

Dieser Kohlenwasserstoff ist den Chemikern schon mehrfach durch die Hände gegangen[1]).

Vor Allem ist zu erwähnen seine Bildung beim Erhitzen der Monochlor-[2]) und Monobromverbindung[3]) des Triphenylmethans, sowie seine Synthese aus Fluorenalkohol und Benzol[4]). Durch letztere ist seine Constitution unzweideutig bestimmt worden.

Die Eigenschaften unserer Verbindung stimmen mit denen der früheren Beobachter vollkommen überein. Insbesondere zeigt sie auch eine, von H. Schwarz angegebene Reaction in ausgezeichneter Weise: Löst man den Kohlenwasserstoff in rauchender Salpetersäure und setzt dann Wasser hinzu, so fällt ein Nitroproduct in gelben Flocken aus. Diese lösen sich in Alkohol; einige Tropfen Ammoniak bringen dann in der alkoholischen Lösung eine grünblaue Färbung hervor. — Schwarz erwähnt ferner einer »wenig intensiven« Violettfärbung, welche eintritt, wenn die heisse alkoholische Lösung des Nitroproductes mit Zink und Salzsäure versetzt wird. Auch diese konnten wir beobachten; freilich zeigte sie sich erst nach längerer Zeit und recht schwach.

Zur weiteren Charakterisirung des Diphenylenphenylmethans wurde noch ein Oxydationsversuch durchgeführt. Hemilian erhielt durch Einwirkung der Kaliumchromat-Schwefelsäuremischung auf seinen Kohlenwasserstoff *o*-Benzoylbenzoësäure. Wir konnten dieses Verhalten vollkommen bestätigen. Die aus dem Oxydationsgemisch isolirte Säure krystallisirte aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche lufttrocken bei 92—94° schmolzen; durch Erhitzen auf dem Wasserbade verloren sie Krystallwasser und schmolzen dann bei 126 bis 128°.

Diese Beobachtungen sind in vollster Uebereinstimmung mit den Angaben von Hemilian.

[1]) Beilstein, Lehrbuch II, 217.

[2]) Hemilian, diese Berichte VII, 1208; E. und O. Fischer, Lieb. Ann. 194, 256.

[3]) H. Schwarz, diese Berichte XIV, 1522.

[4]) Hemilian, diese Berichte XI, 202, 837.

Die Bildung des Diphenylenphenylmethans bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub und Natronkalk vollzieht sich im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6H_4 . \underset{CO}{\overset{C_6H_4}{C}} > O + 2H_2 = H_2O + CO_2 + C_6H_5 . CH < \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} >$$

Durch diese Reaction wurde zum ersten Male der directe Nachweis für die Zugehörigkeit der Fluoresceïnkörper zur Triphenylmethangruppe geführt. Diese war bisher nur für das Phenolphtaleïn bewiesen und wurde für das Fluoresceïn aus Analogie erschlossen. Bei der grossen Verschiedenheit der Fluoresceïne von den übrigen Phtaleïnen erscheint aber diese Thatsache nicht ohne Bedeutung, und darf als eine wesentliche Ergänzung der früheren Untersuchungen über die Constitution der wichtigen Körperklasse betrachtet werden.

Bemerkenswerth ist die Bildung des Diphenylenphenylmethans aus dem Fluoran noch ferner, weil bei dieser Reaction das dem 6-gliedrigen Ringe angehörige Sauerstoffatom entfernt und durch eine Diphenylbindung ersetzt wird, während bei der Destillation von Xanthon über Zinkstaub kein Kohlenwasserstoff, sondern Diphenylenmethanoxyd, $CH_2 < \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > O$, gebildet wird[1]), also das betreffende Sauerstoffatom unberührt bleibt. Dabei ist freilich zu berücksichtigen, dass eine Mischung von Zinkstaub und Natronkalk stärker reducirend wirken muss als Zinkstaub allein.

Wir haben deshalb ferner auch das Fluoran mit Zinkstaub allein destillirt. Die Operation wurde wieder in schwer schmelzbaren Glasretorten, mit je 20 g Fluoran und 200 g Zinkstaub ausgeführt. Dabei zeigte sich eine überraschende Erscheinung: als die Temperatur soweit gesteigert war, dass die Destillation in vollen Gang kam, leuchtete der obere, mit den Dämpfen der flüchtigen Producte gefüllte Theil der Retorte in lebhaft grüngelbem Fluorescenzlichte. — Es wurden etwa 10 g eines dunkelgelben krystallinisch erstarrenden Destillates erhalten, welches sich bald als eine Mischung von wenigstens 3 verschiedenen Körpern erwies. Die Trennung derselben bot erhebliche Schwierigkeiten und brachte bedeutende Substanzverluste mit sich, sodass bis jetzt erst eine theilweise Untersuchung möglich gewesen ist. Nachdem vielfache Umkrystallisationen aus Alkohol, zuerst unter Anwendung von Thierkohle, zu keinem constanten Schmelzpunkte geführt hatten, gelang es zunächst durch Anwendung von Ligroïn (Siedepunkt 90—135°) eines der Reactionsproducte zu isoliren.

[1]) Gräbe, Lieb. Ann. 254, 282.

Dasselbe schoss beim Erkalten der heiss gesättigten Ligroïnlösung in grossen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus an. Doch war es nöthig, die Mutterlauge vor dem völligen Erkalten von den Rhomboëdern abzugiessen, da später sich aus derselben gelbe Krystallblättchen des zweiten Reactionsproductes ausschieden. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation gelang es so, die Rhomboëder rein zu erhalten. Dies erwies sich einmal durch den höchst charakteristischen und einheitlichen Habitus der Krystalle, sowie den constanten Schmelzpunkt, und weiter durch das Ausbleiben einer rothen Färbung, mit welcher sie sich im unreinen Zustande in conc. Schwefelsäure lösten, sowie der anfänglich gelbgrünen Fluorescenz ihrer ätherischen Lösung. Beide Erscheinungen kommen dem zweiten Reactionsproducte zu.

Die so gereinigte Substanz krystallisirt aus Ligroïn in den bereits angegebenen Formen; doch zeigte sich, dass die Krystalle nicht aus einzelnen Individuen bestehen, sondern regelmässig angeordnete Aggregate kleiner Rhomboëder darstellen. Der Schmelzpunkt ist 135 bis 137°. In Aether und Benzol sind sie ausserordentlich leicht löslich, mit schwach gelber Farbe und ohne Fluorescenz. Ligroïn löst sie in der Kälte nur wenig, bei Siedehitze dagegen reichlich. Aus kochendem Alkohol schiessen sie beim Erkalten in Nadeln an. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte kaum: beim Erwärmen leichter, mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Die Elementaranalysen führten zu Zahlen, welche nahezu gleich gut zu den Formeln $C_{20}H_{16}O$ und $C_{19}H_{14}O$ passen:

	Ber. f. $C_{20}H_{16}O$	$C_{19}H_{14}O$	Gefunden	
C	88.23	88.37	88.12	88.26 pCt.
H	5.88	5.42	5.96	5.65 »

Von verschiedenen Constitutionsformeln, welche man hiernach, und in Rücksicht auf die Bildungsweise des Körpers aufstellen kann, scheint uns diejenige eines Diphenylenphenylmethanoxydes,

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O,$$

welche der Bruttoformel $C_{19}H_{14}O$ entspricht, die wahrscheinlichste zu sein. Doch ist dieselbe einstweilen noch hypothetisch und bedarf zu ihrer Begründung weiterer Versuche. — Die rhomboëdrischen Krystalle erscheinen nach dieser Auffassung als ein erstes, auf pyrogenem Wege gebildetes Reductionsproduct des Fluorans, während das Diphenylenphenylmethan, welches durch die Einwirkung des energischeren Reductionsgemisches — Zinkstaub und Natronkalk — entsteht, aus jenem durch Entfernung des im Sechsringe stehenden Sauerstoffatomes hervorgehen könnte.

Das zweite Reductionsproduct, welches bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub entstanden war, liess sich aus der Mutterlauge der rhomboëdrischen Krystalle gewinnen, und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol rein erhalten. Es bildet goldgelbe, helianthinähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 150 — 152°. Dieselben lösen sich in Aether ausserordentlich leicht mit einer überaus starken gelbgrünen Fluorescenz, welche auch nach oftmaligem Umkrystallisiren nicht verschwindet. Concentrirte Schwefelsäure löst sie kalt mit schön kirschbrother Farbe. — Wird die Verbindung im Röhrchen sublimirt, so giebt sie einen stark grün fluorescirenden Dampf. Sie ist also die Ursache der schon bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub beobachteten Erscheinung.

Nach der Reinigung war die Substanz so sehr zusammengeschmolzen, dass nur eine Verbrennung von ihr gemacht werden konnte. Dieselbe lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_{20}H_{12}O$ hinweisen. Hiernach könnte der Körper ein Phenylanthranol sein, in welchem, wie im Diphenylenphenylmethan, 2 Benzolkerne zu einem Diphenylcomplex zusammengetreten sind. Die starke Fluorescenz der ätherischen Lösung, sowie die Rothfärbung der Schwefelsäure sind dieser Auffassung günstig. Doch wollen wir es unterlassen, in nähere Erörterungen über die Natur der Blättchen einzutreten, bis es uns möglich sein wird, weiteres experimentelles Material herbeizuschaffen.

Das dritte Reactionsproduct wurde aus den letzten Mutterlaugen in Nadeln erhalten, jedoch in so geringer Menge, dass eine nähere Untersuchung noch nicht möglich war.

Endlich sei noch erwähnt, dass im hiesigen Laboratorium schön krystallisirende Phenylhydrazinverbindungen des Fluorans und des Diphenylphtalids dargestellt worden sind, über welche nächstens berichtet werden wird.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

---

535. C. Paal und E. Fritzweiler: Ueber die *o*-Nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure und ihre Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. December.)

Lellmann und Stickel [1]) haben vor einigen Jahren zuerst gezeigt, dass *o*-Nitrobenzylchlorid mit Anilin und *p*-Toluidin unter Bildung der betreffenden mononitrobenzylirten Amine nach folgender Gleichung reagirt:

[1]) Diese Berichte XIX, 1604.

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2Cl} + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2.NH.C_6H_5} + C_6H_5NH_2.HCl.$$

Nachdem der Eine von uns[1]) zum Theil in Gemeinschaft mit M. Busch[2]) und Fr. Krecke[3]) für das *o*-Nitrobenzylanilin und *o*-Nitrobenzyl-*o*- und -*p*-toluidin, sowie für deren Formyl- und Acetylderivate nachgewiesen hatte, dass dieselben bei der Reduction in ringförmige Verbindungen — und zwar die freien Basen in Indazole, die Acylverbindungen in Dihydrochinazoline übergehen, gewann das Studium der durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Amine entstehenden *o*-Nitrobenzylbasen ein erhöhtes Interesse.

Im Laufe der letzten drei Jahre wurden daher im hiesigen chemischen Institute auf Veranlassung des Einen von uns die *o*-Nitrobenzylderivate des *p*-Chlor- und *p*-Bromanilins, des *m*- und *p*-Nitranilins, *p*-Anisidins, *p*-Phenetidins und Allylamins dargestellt und dieselben bezw. deren Formylverbindungen in die betreffenden Indazole und Dihydrochinazoline übergeführt[4]).

Die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf die vorstehend erwähnten Amine verläuft ausnahmslos recht glatt.

Zur Vervollständigung der Kenntniss über das Verhalten des Ersteren gegen primäre Basen erschien es uns wünschenswerth, die Versuche auch auf die Amidosäuren auszudehnen und auf diesem Wege, wenn möglich, zu Indazol- und Dihydrochinazolincarbonsäuren zu gelangen.

Wir wählten als Ausgangsmaterial die leicht zugängliche *m*-Amidobenzoësäure, auf welche *o*-Nitrobenzylchlorid in glatter Weise unter Bildung der *o*-Nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure

$$NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.COOH$$

einwirkt. Die Säure wurde formylirt und acetylirt und die Acylderivate der Reduction unterworfen. Es gelang uns aber nicht, obwohl die Versuchsbedingungen nach Möglichkeit variirt wurden, zu den gesuchten Chinazolylbenzoësäuren zu gelangen.

Dagegen verlief die Reduction der *o*-Nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure in der gewünschten Weise. Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure entsteht daraus in guter Ausbeute die *m*-2(*n*)-Indazylbenzoësäure:

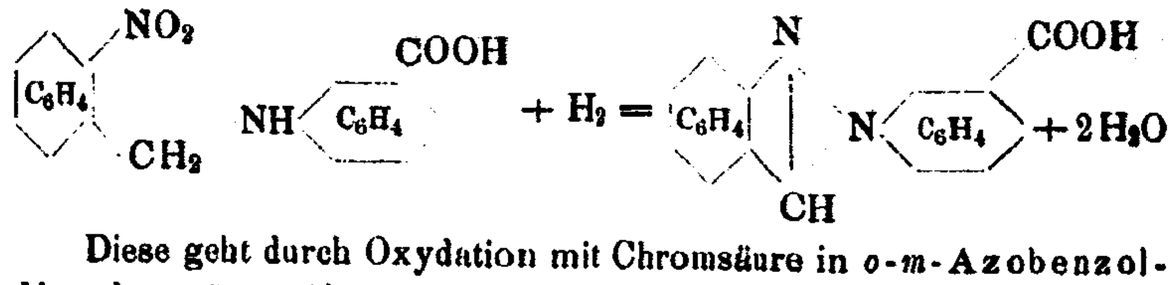
---

[1]) Diese Berichte XXIV, 959, 3058.

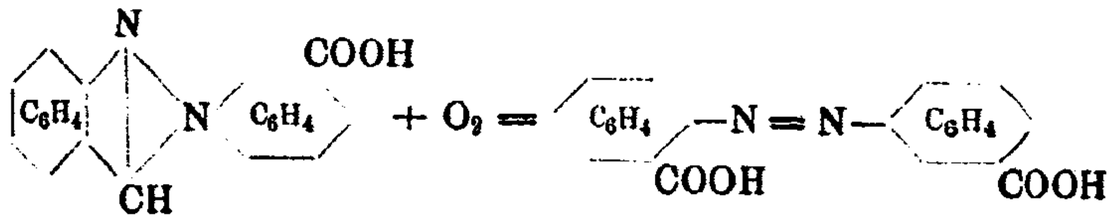
[2]) Diese Berichte XXII, 2683.

[3]) Diese Berichte XXIII, 2634, XXIV, 3049.

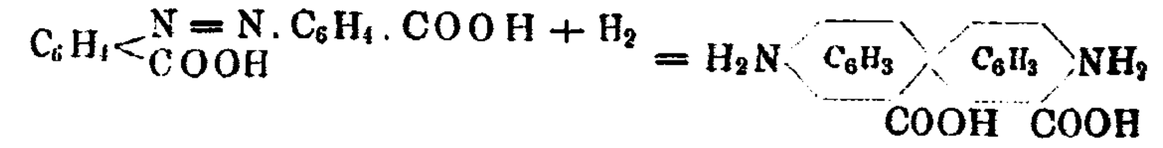
[4]) Darstellung und Eigenschaften der erwähnten Basen und der sich davon ableitenden Dihydrochinazoline sind in den Dissertationen der Herren DDr. Krückeberg, Küttner, Neuburger, Koch und Stolberg beschrieben. Die Versuche sollen demnächst im Zusammenhange veröffentlicht werden P.



Diese geht durch Oxydation mit Chromsäure in *o-m*-Azobenzoldicarbonsäure über:



Die Azosäure addirt bei vorsichtiger Reduction mit Zinkstaub in alkalischer oder essigsaurer Lösung zwei Atome Wasserstoff unter Bildung der *o-m*-Hydrazobenzoldicarbonsäure. Reducirt man die Azosäure mit Zinn und Salzsäure, so lagert sich die intermediär entstehende Hydrazosäure zu *o-m*-Benzidindicarbonsäure um:



Diese Säure und ihr Bichlorhydrat halten hartnäckig Zinn zurück. Die Darstellung vollständig aschefreier Substanzen ist uns bei der geringen, bisher zur Verfügung stehenden Menge noch nicht gelungen.

o-Nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure,

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_6H_4 . CO_2H$.

o Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und *m*-Amidobenzoësäure wurden in der eben hinreichenden Menge Alkohol heiss gelöst und ungefähr 6—7 Stunden rückfliessend gekocht. Die Bildung der schwerlöslichen neuen Säure beginnt nach kurzer Zeit und wird dadurch bemerkbar, dass ein gelbliches Krystallpulver ausfällt, dessen Menge stetig zunimmt.

Die Mutterlauge enthält nur geringe Mengen der Säure gelöst, die durch Fällen mit Wasser gewonnen werden kann. Das wässerige Filtrat, welches nur noch salzsaure *m*-Amidobenzoësäure enthält, wird auf letztere verarbeitet.

Das krystallinische Reactionsproduct kocht man zur Entfernung anhängender Amidobenzoësäure mit Wasser aus und krystallisirt es dann aus Alkohol um. Die *o*-Nitrobenzylamidobenzoësäure ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwerlöslich in Aether, Alkohol, Essigäther, Aceton und Benzol, leicht löslich in heissem Eisessig, aus welchem sie sich in Gestalt länglicher, gelber Blättchen vom Schmp. 170—171° abscheidet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_6$
C	61.79	61.76	61.91 pCt.
H	4.61	4.41	4.18 «
N	10.42	10.29	10.32 »

Die Analyse giebt, wie ersichtlich, keinen Aufschluss darüber, ob in der neuen Verbindung eine Mono- oder Bis-*o*-Nitrobenzylamidobenzoësäure vorliegt; doch geht aus dem chemischen Verhalten der Säure (Formyl- und Acetylderivat, Uebergang in Indazylbenzoësäure) unwiderleglich die Richtigkeit der oben angenommenen Constitution hervor.

Das **Kaliumsalz**, $C_{14}H_{11}N_2O_4K$, erhielten wir durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali, Fällen des Salzes mit Aether und Umkrystallisiren des Niederschlages aus wenig verdünntem Alkohol in aus feinen, gelben Nadeln zusammengesetzten Krusten, die sich mässig in Alkohol, leicht in Wasser lösen und bei circa 196° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_2O_4K$
K	12.43	12.58 pCt.

Die wässerige Lösung des Kalisalzes giebt mit Calcium- und Baryumchlorid amorphe, flockige, gelbe Niederschläge, die sich in heissem Wasser lösen. Ebenso reagiren Aluminium- und Zinksalze. Diese Fällungen sind jedoch auch in heissem Wasser kaum löslich. Durch Kupferacetat entstehen unlösliche, hellgrüne, flockige, durch Blei- und Silbernitrat ebensolche gelbe Ausscheidungen.

Der **Aethylester**, $C_{16}N_{16}N_2O_4$, wurde durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Beim Erkalten der etwas eingeengten Lösung krystallisirt der Ester zum Theil aus. Das durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Reactionsproduct wurde zur Entfernung freier Säure mit verdünntem Alkali behandelt und durch Krystallisation aus Alkohol oder Essigäther, in denen es sich in der Wärme leicht löst, gereinigt. Wir bekamen so den Ester in Form kleiner, bernsteinfarbiger Krystalle vom Schmelzpunkt 100°.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_4$
C	64.06	64.00 pCt.
H	5.49	5.33 »
N	9.32	9.33 »

Versuche, durch vorsichtige Reduction der Nitrosäure mit Zinkstaub zur *o*-Amidobenzyl-*m*-amidobenzoësäure zu gelangen, schlugen fehl. Es entstanden jedesmal amorphe, stark zinkhaltige Säuren, welche sich nicht in analysenreinen Zustand überführen liessen.

o-Nitrobenzylformyl-*m*-amidobenzoësäure,
$C_6H_4(NO_2)CH_2 . N(COH) C_6H_4 . CO_2 . H$.

Diese Säure entsteht aus der vorhergehenden in quantitativer Ausbeute durch 1-2-stündiges Kochen mit überschüssiger, reiner Ameisensäure. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil der Formylverbindung aus. Der in Lösung gebliebene Rest wird durch Wasser gefällt. Die Substanz ist schwer löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigäther, Aceton und Benzol, leichter in heisser Ameisen- und Essigsäure. Aus letzteren krystallisirt sie in schwach bräunlich gefärbten, harten, gezähnten Prismen vom Schmelzpunkt 195°.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_5$
C	59.79	60.00 pCt.
H	4.47	4.00 »
N	9.28	9.33 »

o-Nitrobenzylacetyl-*m*-amidobenzoësäure,
$C_6H_4(NO_2)CH_2 . N(COCH_3) . C_6H_4 . CO_2H$,

wurde durch mehrstündiges Sieden der *o*-Nitrobenzylamidobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt. Wir erhielten so gelbliche, harte Kryställchen, die bei 239° schmelzen und sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer lösen. Die Ausbeute entspricht der theoretisch geforderten Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_5$
C	61.14	61.14 pCt.
H	4.65	4.46 »

m-2(*n*)-Indazylbenzoësäure, $C_6H_4\begin{<}{N}{CH}N . C_6H_4 . CO_2H$.

o-Nitrobenzylamidobenzoësäure (1 Th.) wurde in der eben hinreichenden Menge heissen Alkohols gelöst, granulirtes Zinn (1 Th.) zugegeben und unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure bis zur fast vollständigen Lösung des Metalls erhitzt. Die neue Säure ist in der Lösung als Zinndoppelsalz enthalten, welches sich beim Verdünnen mit wenig Wasser ölig abscheidet, durch viel heisses Wasser aber dissociirt wird.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde die Lösung in warmes Wasser unter Umrühren eingetragen. Sie fällt hierbei in Gestalt rasch krystallinisch erstarrender Oeltröpfchen aus. Zur Reinigung wird das Rohproduct mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei ein nicht unbeträchtlicher Rückstand bleibt, welcher sich als Indazylbenzoëäthylester erwies, dessen Entstehung sich durch Einwirkung des salzsäurehaltigen Alkohols auf die freie Säure leicht erklärt.

Aus dem alkalischen Filtrat gewannen wir die Indazylbenzoësäure durch Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure in Form weisser,

krystallinischer Flocken, die sich ziemlich leicht in Aether, Chloroform, Essigäther und Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol und heissen Mineralsäuren, fast gar nicht in Ligroïn lösen.

Sie krystallisirt in concentrisch gruppirten, weissen Nadeln, welche bei 211° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

	Gefunden.	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
C	70.59	70.58 pCt.
H	4.32	4.21 »
N	11.85	11.76 »

Das Natriumsalz, $C_{14}H_9N_2O_2Na$, stellten wir durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Natron dar. Es scheidet sich als gallertige Masse aus, die nach einiger Zeit krystallinisch wird. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird es durch concentrirte Natronlauge in weissen, verfilzten Nädelchen abgeschieden.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9N_2O_2Na$
Na	8.73	8.85 pCt.

Die neutrale, wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit Chlorbaryum einen weissen, voluminösen Niederschlag, der sich in heissem Wasser mässig löst und beim Erkalten pulverig ausfällt. Mit Chlorcalcium erhält man eine ähnliche, anscheinend amorphe Fällung, die sich in der Wärme vollkommen löst, dann aber sogleich noch während des Erhitzens in kurzen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen auskrystallisirt.

Die Salze der Schwermetalle erzeugen amorphe, auch in heissem Wasser unlösliche, flockige Niederschläge und zwar sind das Aluminium-, Zink-, Blei- und Silbersalz weiss, das Kupfersalz hellgrünblau, das Eisenoxydsalz chamois gefärbt.

Die Indazylbenzoësäure besitzt auch schwach basische Eigenschaften. Sie löst sich, wenngleich ziemlich schwierig, in heisser, concentrirter Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in kleinen, weissen, hochschmelzenden Nädelchen aus, die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden. Das saure Sulfat, durch Lösen der Säure in überschüssiger, mässig verdünnter Schwefelsäure erhalten, scheidet sich in radialfaserigen, weissen Kügelchen vom Schmelzpunkt 146—148° ab. Auch dieses Salz wird durch Wasser dissociirt.

Der Aethylester, $C_{14}H_9N_2O_2 . C_2H_5$, entsteht, wie schon angegeben, als Nebenprodukt bei der Darstellung der freien Säure. Er ist in Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich und krystallisirt in schönen weissen Nadeln, oder bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in wasserhellen, wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 92°, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen.

Durch Verseifung des Esters konnte die freie Säure in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
C	72.09	72.29	72.18 pCt.
H	5.32	5.50	5.26 »
N	10.12	—	10.53 »

Versuche zur Reduction der Formyl- und Acetyl-*o*-nitrobenzyl-*m*-amidobenzoësäure.

Durch Reduction dieser beiden schon beschriebenen Säuren hofften wir zu Chinazolinderivaten — und zwar aus ersterer zur *m*-3(*n*)-Dihydrochinazolylbenzoësäure, aus letzterer zur *m*-2-Methyl-3(*n*)-dihydrochinazolylbenzoësäure — zu gelangen. Reducirt man mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung, so entsteht in überwiegender Menge aus beiden Säuren Indazylbenzoësäure, die leicht als solche erkannt werden konnte. Es wird also, ähnlich wie beim Lellmann'schen *o*-Nitrobenzyl-*p*-acettoluid [1]), die Formyl- resp. Acetylgruppe abgespalten.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
C	70.58	70.67	70.58 pCt.
H	4.43	4.49	4.21 »
N	11.53	—	11.76 »

Aus den Mutterlaugen erhielten wir nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff nur amorphe, schwerlösliche Säuren, deren Analysen keine mit der Zusammensetzung der erwarteten Chinazolinderivate stimmenden Zahlen ergaben.

Dieselben amorphen, schwer zu reinigenden Substanzen entstehen auch bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure oder Salzsäure.

Ein krystallisirtes Reductionsproduct, über dessen Constitution wir jedoch noch vollkommen im Unklaren sind, bildet sich aus der formylirten Säure durch Behandlung mit Zinkstaub in ameisensaurer Lösung. Die vom Zinkstaub befreite Flüssigkeit wurde mit concentrirter Natronlauge übersättigt, wobei sich ein öliges Natriumsalz abschied, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Es wurde auf Glaswolle gesammelt, in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure die neue Verbindung in weissen, krystallinischen Flocken gefällt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, constant bei 156—157° schmelzenden, derben Nadeln erhalten werden. Die Analysen lieferten Zahlen, die weder auf das Chinazolinderivat, noch auf eine normale Amidoverbindung hindeuten.

[1]) Söderbaum u. Widmann, Diese Berichte XXIII, 2187.
Lellmann, Diese Berichte XXIV, 718.

	Gefunden	
C	68.67	68.59 pCt.
H	6.06	6.11 »

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet die Säure Wasser und Kohlensäure ab und geht in ein amorphes Product über.

o-m-Azobenzoldicarbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2H$.

Wie schon Eingangs erwähnt, lässt sich die Indazylbenzoësäure, gleich anderen aus *o*-nitrobenzylirten Aminen dargestellten Indazolderivaten zu einer Azoverbindung oxydiren[1]). Die Oxydation geschah mit Chromsäure in Eisessiglösung in der schon früher beschriebenen Weise. Nach beendeter Reaction wird die erkaltete Lösung mit viel Wasser verdünnt, wodurch die neue Azosäure in ziegelrothen, krystallinischen Flocken gefällt wird. Sie wurde durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen von geringen Beimengungen befreit und in wenig heisser Essigsäure gelöst. Die Säure krystallisirt in schön rothen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten, welche sich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Aether, Alkohol, Aceton und Essigäther, fast gar nicht in Benzol und Ligroïn lösen und bei 237° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_4$
C	61.95	62.22 pCt.
H	3.92	3.70 »
N	10.26	10.37 »

Die Alkalisalze der Azosäure sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz krystallisirt aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von concentrirter Natronlauge in kleinen, gelben Nadeln. Die neutrale, wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Baryumchlorid in der Kälte keinen Niederschlag; kocht man die Lösung, so scheidet sich das Baryumsalz in schönen orangerothen Nädelchen ab. Zink-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalzlösungen erzeugen gelbe, pulverige Niederschläge, die sich auch in heissem Wasser kaum lösen. Kupferacetat bewirkt eine grasgrüne, voluminöse Fällung, die sich beim Erhitzen dunkel färbt.

o-m-Hydrazobenzoldicarbonsäure,
$CO_2H . C_6H_4 . NH . NH . C_6H_4 . CO_2H$.

Die Azosäure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und Zinkstaub eingetragen, wodurch die ursprünglich orangerothe Lösung rasch entfärbt wird. Aus dem vom Zinkstaub befreiten Filtrat fällt die Hydrazosäure auf Zusatz verdünnter Essigsäure in weissen, krystallinischen Flocken aus. Da sich der Niederschlag etwas zinkhaltig erwies, wurde er mit Aether extrahirt und der nach dem Verdampfen

[1]) Diese Berichte XXIV, 959, 3058; XXV, 3167.

des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand aus verdünntem Alkohol, in welchem er sich leichter als in absolutem löst, umkrystallisirt. Wir erhielten so die neue Säure in moosartig verzweigten, fast weissen Nädelchen, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie schmilzt bei 206° unter Zersetzung und ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Durch Oxydation geht die Substanz glatt wieder in die Azosäure über.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$
C	61.71	61.76 pCt.
H	4.76	4.41 »

Die Hydrazosäure löst sich in verdünnten, wässerigen Alkalien. Auf Zusatz concentrirter Laugen scheiden sich die Salze in öligen Tröpfchen aus, die allmählich krystallinisch werden. Die wässerige Lösung des Ammonsalzes wird durch Baryumchlorid nicht gefällt. Blei- und Zinksalze bringen weisse, voluminöse Niederschläge hervor, ebenso Silbernitrat. Das Silbersalz der Hydrazosäure ist jedoch äusserst unbeständig und färbt sich schon in der Kälte fast augenblicklich schwarz. Das Kupfersalz fällt in dunkelgrünen Flocken aus, die sich beim Erwärmen unter Bildung von Kupferoxydul zersetzen.

o-m-Benzidindicarbonsäure,
$CO_2H \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$.

Diese Säure entsteht durch Reduction der Azosäure mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Die Reaction geht unter Entfärbung rasch vor sich. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und das Zinn in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem eingeengten Filtrat scheiden sich weisse, radialfaserige Kugeln ab, welche das Bichlorhydrat der Benzidindicarbonsäure darstellen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in concentrirter Salzsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4 \cdot 2HCl$
HCl	19.53	21.15 pCt.

Wie die Analyse zeigt, ist das Salz noch nicht rein. Es enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Zinn, die ganz zu entfernen auch durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht gelang. Aus der concentrirten wässerigen Lösung des Salzes fällt essigsaures Natron die freie Benzidindicarbonsäure in weissen, krystallinischen Flocken, die erst bei hoher Temperatur schmelzen und sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen. Die Säure ist schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, Mineralsäuren und Alkalien ausgenommen. Da sich die freie Säure ebenfalls aschehaltig erwies, wurde von einer Analyse Abstand genommen. Aus der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure fällt auf Zusatz von Kupferacetat ein

pulveriges grüngelbes Kupfersalz, aus welchem wir durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff die reine Säure zu gewinnen hofften. Leider erwies sich das Salz in Wasser etwas löslich, sodass beim Auswaschen desselben der grösste Theil in Lösung ging. Zu weiteren Versuchen reichte die vorhandene Quantität nicht mehr aus; dieselben sollen aber nach Beschaffung hinreichender Mengen von Ausgangsmaterial wieder aufgenommen werden.

536. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[IV. Mittheilung.]

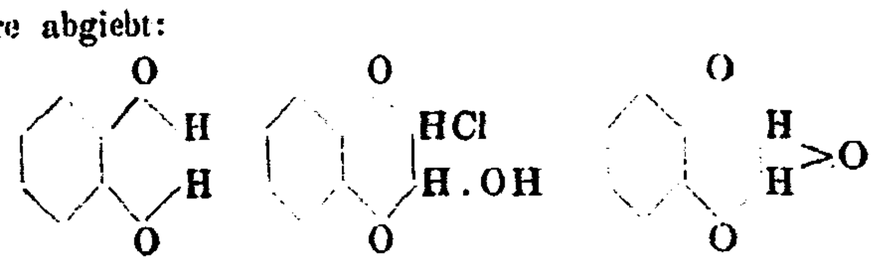
(Eingegangen am 12. December.)

Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf α-Naphtochinon.

Das α-Naphtochinon reagirt mit Chlorkalk in etwas anderer Weise wie das isomere β-Derivat. Als Endproduct entsteht aus letzterem, wie Scharfenberg und ich gezeigt haben[1]), das δ-Lacton der o-Phenylglycerincarbonsäure, als Zwischenproduct, indem zwei Hydroxylgruppen addirt werden, ein Dioxydiketon:

Bei dem α-Naphtochinon geht nach unseren Beobachtungen die Reaction nicht über die Bildung eines Additionsproductes hinaus, eine Spaltung des Naphtalinringes findet nicht statt. Die entstehende Verbindung ist aber kein Dihydroxyderivat, kein Glycol, sondern das Oxyd eines solchen, sie ist isomer mit dem Oxynaphtochinon und kann als αα-Diketotetrahydronaphtylenoxyd bezeichnet werden.

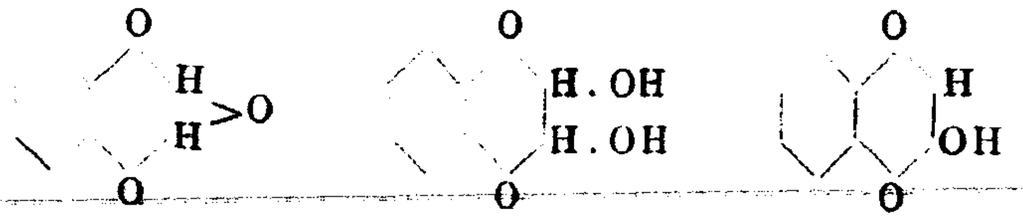
Während also bei dem β-Derivat Addition von Wasserstoffhyperoxyd stattfindet, lagert sich hier ein Atom Sauerstoff an; als erstes Product wird auch hier ein Chlorhydrin sich bilden, welches dann Salzsäure abgiebt:



[1]) Diese Berichte XXV, 400 und 1169; Bamberger und Kitschelt ebend. S. 888.

Das zugehörige Glycol ist wahrscheinlich sehr unbeständig, man wird es höchstens in der wässrigen Lösung des Oxyds annehmen können. In der β-Reihe liegen die Verhältnisse umgekehrt, dort ist das Glycol beständig, das Oxyd, welches sich beim Erhitzen zu bilden scheint, dagegen unbeständig.

In seinem Verhalten gleicht das Oxyd aus α-Naphtochinon in mancher Beziehung dem Dioxyderivat aus β-Naphtochinon. So geht es durch Alkali ebenso leicht und glatt wie dieses in Oxynaphtochinon über, bei dessen Bildung als Zwischenproduct das Glycol entstehen dürfte, welches wieder Wasser abgiebt:



Auch in das Isonaphtazarin[1]) (Dioxynaphtochinon) kann das Oxyd übergeführt werden, es genügt dazu ein mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 130—140°. Die Umwandlung beruht in einer Aufnahme von Sauerstoff, wie diese aber zu Stande kommt, ist schwer zu sagen, die Bildung des Isonaphtazarins ist hier ebenso räthselhaft wie in der β-Reihe. Als erstes Product wird wohl wieder das oben formulirte Glycol sich bilden, welches dann durch sich selbst oxydirt werden müsste. In der That verläuft die Reaction nicht glatt, aber alle Versuche, ein Nebenproduct, durch Reduction entstanden, oder das Glycol selbst zu isoliren, erwiesen sich als vergeblich.

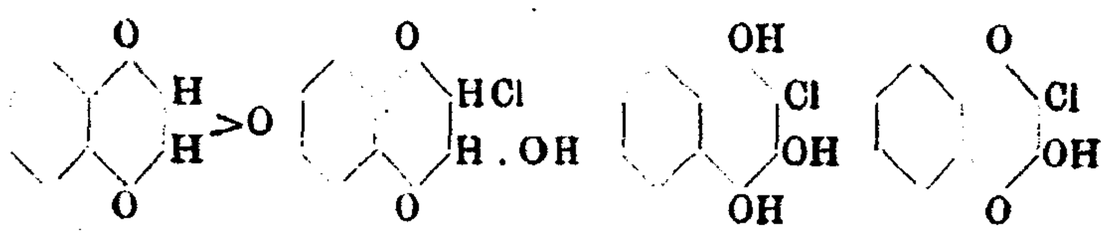
Für die Beurtheilung der Constitution des Isonaphtazarins ist die Bildung desselben aus dem α-Naphtochinon wichtig; sie dürfte wohl beweisen, dass es ein Derivat der α-Reihe ist und ihm die Formel $C_6H_4\begin{matrix}CO\,.\,C.OH\\ \vdots\\ CO\,.\,C.OH\end{matrix}$ zukommt, dann aber muss es, worauf wir schon hingewiesen haben[2]), mit dem von Merz und Diehl dargestellten Derivat identisch sein. Vergleiche haben wir leider noch nicht machen können, da uns die Darstellung des Dioxynaphtochinons nicht recht gelungen ist.

Eigenartig ist das Verhalten des Diketooxyds gegen Zinnchlorür und gegen Salzsäure. Durch ersteres geht es in Chloroxyhydronaphtochinon über, durch letzteres in Chloroxynaphtochinon und einen Körper, welcher mit Eisenchlorid Oxynaphtochinon giebt, also wohl Oxyhydronaphtochinon ist.

Bei beiden Reactionen findet jedenfalls zunächst Addition von Salzsäure statt und das so entstandene Product geht einerseits durch

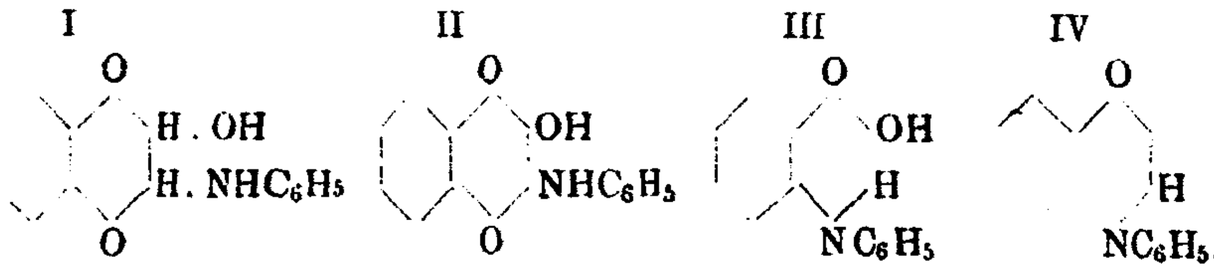
[1]) Diese Berichte XXV, 400 und 133.
[2]) Diese Berichte XXV, 400.

Verschiebung der Wasserstoffatome in das Chloroxyhydrochinon, andererseits durch Wegnahme von Wasserstoff in das Chloroxynaphtochinon über:



Diese Wegnahme von Wasserstoff wird durch gleichzeitig entstandenes Oxynaphtochinon bewirkt, welches dadurch in Hydrochinon übergeht. Das Oxynaphtochinon aber muss aus dem Oxyd durch Aufnahme und Wiederaustritt von Wasser resp. Salzsäure entstanden sein; dass bei Anwendung von Zinnchlorür diese Umwandlung nicht eintritt, beruht wohl darauf, dass hier Essigsäure als Lösungsmittel dient.

Sehr leicht reagirt das Diketotetrahydronaphtylenoxyd mit Anilin und anderen primären Aminen; je nach der Art und Weise wie die Einwirkung vor sich geht, erhält man verschiedene Produkte. Mit Anilin haben wir die folgenden vier Verbindungen erhalten, von denen drei bereits bekannt sind



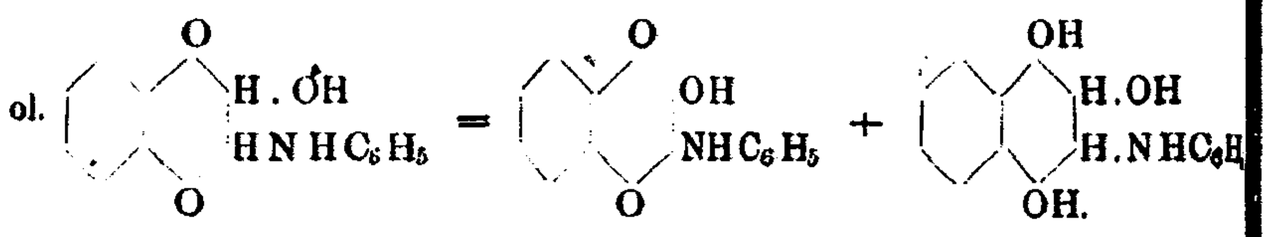
In alkoholischer Lösung entstehen die beiden ersteren, zuerst jedenfalls die Verbindung I durch einfache Anlagerung von Anilin und aus dieser durch Abgabe von Wasserstoff die Verbindung II, intermediär mag deren Hydroverbindung entstehen, isolirt konnte sie nicht werden.

Bei Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel entstehen die drei letzteren, die Verbindung III aber in Form der Hydroverbindung, erst bei nachheriger Oxydation scheidet sie sich ab. Das Dianilid (IV) bildet sich in grösserer Menge nur wenn kein Wasser zugegen ist, es entsteht aus dem Monanilid III oder dessen Hydroderivat durch Ersatz von OH durch NHC_6H_5.

Die Bildung der Anilide II und III erklärt sich leicht; einerseits wird Anlagerung von Anilin stattfinden, andrerseits Ersatz von 1 Atom Sauerstoff durch NC_6H_5 eintreten und dann Umlagerung in Verbindung III. Diese entzieht nun dem Additionsproduct Wasserstoff, das dadurch in die Verbindung II übergeht, während sie selbst in die Hydroverbindung — OH und NHC_6H_5 enthaltend — verwandelt

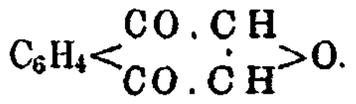
wird. Bei Zutritt von Luft findet dann Oxydation statt und das Anilid III scheidet sich aus.

Lässt man jedes Lösungsmittel fort, so bildet sich die Verbindung II neben ihrem Hydroproduct, das zwar nicht isolirt, aber doch durch Oxydation nachgewiesen werden konnte. Als erstes Product muss hier die Verbindung I entstanden sein, welche 2 Atome H verliert, die von einem zweiten Molekül aufgenommen werden.



Experimenteller Theil.

αα-Diketotetrahydronaphtylenoxyd,



α-Naphtochinon (1 Thl.) wird fein gepulvert mit überschüssiger Chlorkalklösung (30 Thl. 3.5—4 proc. HClO enthaltend) zusammengerieben und damit bis zur völligen Umwandlung in Berührung gelassen. Die Einwirkung stellt sich nur langsam ein, allmählich aber erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark und das gelbe Naphtochinon geht in einen weissen, flockig-krystallinischen Körper über. Ist kein unverändertes Chinon mehr zu erkennen, was in der Regel nach 24 Stunden der Fall ist, so filtrirt man ab, wäscht aus und krystallisirt aus heisser 50 proc. Essigsäure um.

Der Verlauf der Reaction ist ein sehr glatter, die Ausbeute beträgt etwa 90 Proc. der berechneten, auch ein grösserer Ueberschuss von Chlorkalk ändert hieran wenig, da das Oxyd von Chlorkalk nur schwierig angegriffen wird [1]).

Man kann bei der Darstellung des Oxyds auch so verfahren, dass man das Naphtochinon in möglichst wenig heissem Eisessig löst und diese Lösung dann der Chlorkalklösung unter gutem Umschütteln zusetzt. Die Ausbeute ist auch so gut, doch entsteht hierbei noch ein zweites, in Wasser unlösliches Product, welches beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge bleibt.

[1]) Wir haben das Filtrat von der Darstellung des Oxyds mehrmals auf andere Verbindungen untersucht, neben Phtalsäure fand sich eine kleine Menge von Trichloracetophenoncarbonsäure (Schmp. 142°, Cl=39.36). Die Bildung der Phtalsäure kann auf einer einfachen Oxydation beruhen, die der Trichloracetophenoncarbonsäure ist complicirter, hier müssen verschiedene chlorhaltige Zwischenproducte entstehen.

Wichtig für einen guten Verlauf der Reaction ist die Beschaffenheit des *α*-Naphtochinons, besitzt dasselbe nicht den nöthigen Grad der Reinheit, so misslingt in der Regel trotz der guten Eigenschaften des Oxyds die Operation [1]).

Das Diketotetrahydronaphtylenoxyd krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure sowie aus heissem Alkohol in langen weissen Nadeln, aus Benzolbenzin in derben prismatischen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 136°. In Aether, Benzin und Wasser ist die Verbindung nur wenig löslich; in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol löst sie ziemlich leicht; bei gewöhnlicher Temperatur lösen 60 Th. Alkohol etwa 1 Th. des Oxyds. Auch in heisser Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. löst sie sich leicht auf und können kleine Mengen recht gut daraus umkrystallisirt werden, bei längerer Einwirkung entsteht Phtalsäure.

Ber. für $C_{10}H_6O_3$		Gefunden	
C	68.96	68.80	68.83 pCt.
H	3.45	3.71	3.76 »
O	27.59	—	— »

Einwirkung von Wasser. Erhitzt man das Oxyd einige Stunden mit Wasser auf 130—140°, so entsteht in reichlicher Menge Isonaphtazarin, $C_{10}H_6O_4$, dasselbe scheidet sich in schön rothen Kryställchen ab; es wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisirt und dann analysirt;

Berechnet für $C_{10}H_6O_4$		Gefunden
C	63.15	63.47 pCt.
H	3.16	3.50 »
O	33.69	— »

Ein sorgfältiger Vergleich mit dem aus *β*-Naphtochinon erhaltenen Product ergab keine Verschiedenheiten.

Die vom Isonaphtazarin abfiltrirte wässerige Lösung wurde mit Aether ausgezogen, wobei eine bräunliche Substanz erhalten wurde, deren Reinigung nicht gelang.

Ein ganz ähnliches Resultat erhält man, wenn man an Stelle von Wasser wässerige schweflige Säure anwendet, die Abscheidung von Isonaphtazarin findet in derselben Weise statt.

Versetzt man das Wasser mit etwas Schwefelsäure, so geht die Bildung von Isonaphtazarin langsam bereits im Wasserbade vor sich, auch hier entstehen Nebenproducte, welche wir aber nicht haben charakterisiren können (vergl. im Uebrigen die Einleitung).

[1]) Das *α*-Naphtochinon haben wir aus Orange I in ähnlicher Weise erhalten, wie Grandmougin und Michel (diese Berichte XXV, 972). Die Oxydation des salzsauren *p*-Amidophenols wurde mit Eisenchlorid bewirkt und das Chinon durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig oder Benzin gereinigt.

Einwirkung von Alkali. In Berührung mit wässrigem Alkali geht das Oxyd rasch in Oxynaphtochinon über, doch ist die Umwandlung nicht so charakteristisch, wie bei dem Diketodihydroxyd aus β-Naphtochinon; bei Anwendung von alkoholischem Alkali scheidet sich das Alkalisalz des Oxychinons aus. Durch seine charakteristischen Eigenschaften, namentlich durch den Schmelzpunkt — 190° und Aufschäumen —, sowie durch die Ueberführung in Anilido-α-naphtochinon wurde das erhaltene Product sicher als Oxynaphtochinon nachgewiesen.

Einwirkung von Salzsäure und von Zinnchlorür. Die sich hier abspielenden Reactionen sind in der Einleitung ausführlich besprochen. Erhitzt man das Oxyd mit verdünnter Salzsäure, so geht es mit bräunlicher Farbe in Lösung und beim Erkalten scheidet sich ein gelber Körper aus, welcher sich durch sein Verhalten und seinen Schmelzpunkt (214°) sofort als Chloroxynaphtochinon zu erkennen giebt. Aus dem Filtrat scheidet Eisenchlorid eine gelbliche Verbindung ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 190° unter Zersetzung schmolz und in essigsaurer Lösung mit Anilin die bekannte Anilidoverbindung des α-Naphtochinons gab; sie erwies sich dadurch als Oxynaphtochinon.

Bei der Einwirkung von Zinnchlorür muss viel Salzsäure ferngehalten werden, da sonst Nebenproducte eintreten. Man löst das Oxyd in 50proc. Essigsäure, setzt eine concentrirte, nur wenig Salzsäure enthaltende Zinnchlorürlösung hinzu und kocht einige Zeit. Beim Erkalten schieden sich weisse Nadeln aus, welche bei 142—143° schmolzen. Beim Behandeln mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. verwandelten sie sich in Chloroxynaphtochinon. Hierdurch und durch eine Chlorbestimmung geben sie sich als Chloroxyhydronaphtochinon zu erkennen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.68	16.16 pCt.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir Chloroxyhydronaphtochinon aus Chloroxynaphtochinon dargestellt und mit unserem Präparat verglichen. Die Uebereinstimmung war eine vollständige.

Einwirkung von Anilin.

β-Anilidooxy-α-diketotetrahydronaphtalin,

$$C_6H_4 \begin{<} CO \cdot CH \cdot OH \\ CO \cdot CH \cdot NHC_6H_5 \end{>}$$

Diese Verbindung ist leicht veränderlich und bis jetzt nur in geringer Menge erhalten worden. Man löst das Oxyd in etwa 50 Th. Alkohol in gelinder Wärme auf, setzt überschüssiges Anilin zu, erwärmt noch kurze Zeit und lässt dann ruhig stehen. Es scheidet sich

bald ein Gemisch von tiefblauen Blättchen und schön goldglänzenden Nadeln aus; erstere sind das um 2 At. H ärmere Anilidooxynaphtochinon.

Man filtrirt und übergiesst auf dem Filter mit verdünnter Natronlauge; die blauen Blättchen lösen sich sofort auf, die Nadeln bleiben unverändert und können nach dem Auswaschen aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Die Verbindung bildet schön goldglänzende Nadeln; in kaltem Alkohol und in Benzol ist sie sehr schwer löslich, leichter löst sie sich in heissem Alkohol. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, es entsteht die gleich zu beschreibende wasserstoffärmere Verbindung; dieselbe Zersetzung findet beim Kochen mit Eisessig statt, die Flüssigkeit wird rasch blauviolett und beim Erkalten scheiden sich blaue Blättchen ab.

Die Analyse der Nadeln ergab:

Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$		Gefunden	
C	71.89	72.03	— pCt.
H	4.88	5.25	— »
N	5.25	—	5.49 »
O	17.98	—	— »

β-Anilidooxy-α-naphtochinon $C_6H_7<\begin{matrix}CO\,.\,C\,.\,OH\\ CO\,.\,\ddot{C}\,NH\,C_6H_5\end{matrix}$

Entsteht immer bei der Einwirkung von Anilin auf das Oxyd, gleichgültig ob mit oder ohne Lösungsmittel gearbeitet wird. In alkoholischer Lösung entsteht gleichzeitig die oben beschriebene gelbe Verbindung, in verdünnter Essigsäure bildet sich nebenbei Oxynaphtochinanilid, resp. dessen Hydroverbindung, in Eisessiglösung entsteht zugleich das Anilidonaphtochinonanilid (vergl. die Einleitung).

Die beste Ausbeute erhält man wohl, wenn das Oxyd direct mit Anilin erwärmt wird, nach dem Erkalten setzt man verdünnte Essigsäure oder verdünnte Salzsäure zu, filtrirt die entstandene Verbindung ab und oxydirt im Filtrat die Hydroverbindung mit Eisenchlorid. Zur Reinigung löst man in Alkali, fällt mit Säure aus und krystallisirt aus heissem Eisessig um.

Das β-Anilidooxy-α-naphtochinon bildet prächtige tiefblaue glänzende rechtwinklige Tafeln oder Blättchen, welche bei 210° schmelzen. In Alkohol und Benzol ist es schwer löslich, leichter löst es sich in Eisessig. In Natronlauge ist es mit bräunlicher Farbe und unter Verbreitung eines starken Geruches nach Isonitrilen löslich, auf Zusatz von Säure fällt es unverändert wieder aus.

Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_3$		Gefunden		
C	72.43	72.57	72.37	— pCt.
H	4.19	4.32	4.48	— »
N	5.29	—	—	5.63 »
O	18.12	—	—	— »

Diese Anilidoverbindung ist schon vor einiger Zeit bei einer Untersuchung des Dichlornaphtochinons im hiesigen Institut von Plagemann [1]) erhalten worden, auf diesem Wege aber schwer zugänglich.

Einwirkung von Brom. Ist das Isonaphtazarin ein Derivat des α-Naphtochinons, so sollte aus ihm das beschriebene blaue Anilid sich darstellen lassen. Das ist nun nicht gelungen, wohl aber haben wir umgekehrt das Anilid in Isonaphtazarin überführen können. Erhitzt man es in Eisessiglösung kurze Zeit mit Brom, so scheidet sich beim Erkalten die genannte Verbindung aus, während Tribromanilin in Lösung bleibt und durch Wasser ausgefällt werden kann.

Diese Bildungsweise des Isonaphtazarins spricht ohne Frage dafür, dass dasselbe sich vom α-Naphtochinon ableitet und kein β-Naphtochinonderivat ist.

Die Einwirkung von Brom wird wohl so verlaufen, dass sich zunächst ein Tribromanilid bildet und dieses dann durch die entstandene Bromwasserstoffsäure gespalten wird. Eine directe Spaltung der Anilidoverbindung durch Säuren, welche schon Plagemann versucht hat, ist nicht gelungen.

Oxynaphtochinonanilid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \,.\, C \,.\, OH \\ \ddot{C} \quad .\, CH \quad . \\ \ddot{N} C_6 H_5 \end{matrix}$

Bildet sich, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung von Anilin auf das Oxyd in verdünnter essigsaurer Lösung (gleiche Theile Eisessig und Wasser). Man filtrirt die blaue Verbindung ab, fügt vorsichtig Wasser zu, wodurch von Neuem Ausscheidung der blauen Verbindung erfolgt, die aber weniger rein ist. Das fast farblose Filtrat wird an der Luft stehen gelassen oder durch Zusatz von Eisenchlorid oxydirt und die ausgeschiedene Verbindung durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Sie zeigt dann die charakteristischen Eigenschaften der von Zincke aus β-Naphtochinon erhaltenen Verbindung, der Schmelzpunkt liegt bei 240°, in Alkali löst sie sich mit braunrother Farbe.

Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_2$		Gefunden		
C	77.08	76.90	—	pCt.
H	4.42	4.80	—	»
N	5.63	—	5.87	»
O	12.87	—	—	»

[1]) Diese Berichte XXVI, 896.

In kleiner Menge entsteht bisweilen noch das Dianilid; es scheidet sich dann beim Stehen der vom Monoanilid abfiltrirten Flüssigkeit aus, muss also ebenfalls in Form einer Hydroverbindung entstanden sein.

Anilidonaphtochinonanilid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \,.\, \ddot{C}NH\,C_6H_5 \\ \ddot{C} \quad .\, CH \\ \ddot{N}\,C_6H_5 \end{matrix}$.

Diese leicht zu erkennende, von Zincke[1]) ausführlich beschriebene Verbindung bildet sich neben dem blauen Anilid beim Behandeln des Oxyds in essigsaurer Lösung mit Anilin. Man filtrirt die ausgeschiedenen blauen Krystallblättchen ab, fällt mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt anfangs aus Alkohol, dann aus Benzin um. Der Schmelzpunkt lag bei 189° und zeigte die Verbindung alle dem Dianilid zukommenden Eigenschaften.

537. Felix B. Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem chemischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 15. Dezember.)

Vor einiger Zeit[2]) berichtete ich über ein Oxydationsproduct des Sparteïns, welchem der Name

Oxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O$,

beigelegt wurde. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 84°, ist leicht löslich in kaltem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform; die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig und reducirt in der Hitze Fehling'sche Lösung.

Die einfachen Salze krystallisiren ausnahmlos sehr schön, am schwierigsten das Sulfat; die Halogensäure-Salze enthalten Krystallwasser, in welchem sie unter 100° schmelzen; etwas oberhalb 100° geben sie Wasser ab und werden wieder fest, um dann erst bei hoher Temperatur unscharf zu schmelzen.

Das Chlorhydrat krystallisirt je nach der Darstellung mit 4 oder mit 1 Mol. Krystallwasser:

Oxysparteïnchlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HCl + 4H_2O$, bildet sich bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung in grossen, wasserhellen Krystallen, die in trockner Luft verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 4H_2O$
Cl	10.056	9.96 pCt.

[1]) Diese Berichte XXV, 482.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1095.

Es giebt das Krystallwasser vollständig erst bei höherer Temperatur (160°) ab, erleidet dabei aber bereits partielle Zersetzung, die sich durch Färbung anzeigt:

0.1837 g verloren bei 160° 0.0406 g Wasser = 22.1 pCt. Wasser, während sich der Verlust für $4\,H_2O$ nur zu 20.2 pCt. berechnet.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HCl + H_2O$, bildet feine, weisse Nadeln, die erst oberhalb 230° schmelzen.

	Gefunden			Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HCl + H_2O$
C	59.74	59.50	—	59.52 pCt.
H	9.32	8.93	—	8.92 »
N	—	—	9.26	9.33 »

Oxysparteïnbromhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HBr + 2^1/_2\,H_2O$, krystallisirt bald nach dem Zusammengeben ziemlich concentrirter Lösungen der Componenten in schön ausgebildeten, wasserhellen Prismen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HBr + 2^1/_2\,H_2O$
Br	21.40	21.39 pCt.

Aus dem Filtrate scheiden sich beim Verdunsten des Wassers sehr leicht lösliche, grosse Krystalle $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HBr + 3^1/_2H_2O$ aus.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HBr + 3^1/_2H_2O$
Br	20.4	20.4 pCt.

Oxysparteïnjodhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HJ + H_2O$ bildet farblose Nadeln (aus Wasser), die sich im feuchten Zustande an der Luft gelb färben; es ist in Wasser schwerer löslich als die vorigen:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HJ + H_2O$
J	31.84	32.24 pCt.

Das Nitrat, $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HNO_3 + H_2O$, bildet aus Wasser grosse, durchsichtige Tafeln, die bei 202° sintern und bei 207° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HNO_3 + H_2O$
H_2O (bei 130°)	5.95	5.47 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,HNO_3$
N	12.9	13.5 pCt.

Jodmethylat, $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,CH_3J$. Uebergiesst man Oxysparteïn mit Methyljodid, so löst es sich auf und erstarrt darauf wieder zu gelblichen Warzen des Jodmethylats; dasselbe bildet aus Aether-Alkohol gelbliche Nadeln vom Schmp. 191—193° und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird die wässrige Lösung desselben mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, so erhält man nach dem Verdunsten das

Chlormethylat, $C_{15}H_{24}N_2O\,.\,CH_3Cl$,

in aus langen Nadeln radial zusammengesetzten Warzen, die sehr leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich sind.

Das Chloroplatinat, $C_{15}H_{24}N_2O . CH_3Cl . HCl . PtCl_4 + H_2O$, bildet sehr leicht lösliche, rubinrothe, durchsichtige Krystalle, die beim Erhitzen verwittern und bei 228—229° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{28}N_2OPtCl_6 + H_2O$
H_2O (bei 110°)	2.79	2.74	2.76 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{28}N_2OPtCl_6$
Pt	28.9	28.9 pCt.

Das Aurat bildet aus Wasser fettglänzende Blättchen, die bei 190—191° unter Zersetzung schmelzen.

Das Oxysparteïn ist eine sehr beständige Base; es verträgt, ohne sich zu verändern, vielstündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 250°; ebenso wird es durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung. Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf ca. 150° erfolgt indessen Wasserabspaltung; das Reactionsproduct wurde in Wasser eingetragen, alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt; es ging dabei eine schwer flüchtige, ölige Base über, die in Golddoppelsalz verwandelt wurde; dasselbe krystallisirte in Nadeln, die unter Zersetzung bei 160—161° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{22}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3$
C	20.21	19.82 pCt.
H	3.06	2.64 »

Die Ausbeute an der neuen Base war sehr schlecht und konnte weder durch längeres und höheres Erhitzen, noch durch Zusatz von Phosphorpentachlorid wesentlich erhöht werden.

Herr Dr. K. Hürthle hatte die Freundlichkeit, physiologische Versuche über die Wirkung des Oxysparteïns anzustellen, aus denen sich eine specifische Herzwirkung ergab. Hürthle fasst das Ergebniss seiner sehr eingehenden Untersuchungen dahin zusammen, dass »in Dosen, welche keine sichtbare Veränderung des Allgemeinbefindens veranlassen, das Oxysparteïn beim Hunde und beim Frosch eine Wirkung auf den Kreislauf ausübt; diese besteht in einer Erhöhung der Herzthätigkeit, bei welcher die vom einzelnen Schlage geleistete Arbeit vermehrt und trotz Abnahme der Pulszahl in den meisten Fällen auch die Gesammtarbeit des Herzens gesteigert ist«[1]).

Ich bin Herrn Dr. Hürthle für seine mühevollen Versuche zu herzlichstem Danke verpflichtet.

Dioxysparteïn, $C_{15}H_{26}N_2O_2$.

Bereits vor längerer Zeit[2]) habe ich die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Sparteïn studirt. Es wurde damals eine sauer-

[1]) Dr. K. Hürthle, Orientirungsversuche über die Wirkung des Oxysparteïns auf das Herz. Archiv für experim. Pathologie und Pharmokologie 1892, S. 141.

[2]) Diese Berichte XX, 2220.

stoffhaltige Base erhalten, die durch Gold- und Platindoppelsalze als ein Dioxysparteïn charakterisirt wurde. Die freie Base, die sehr begierig sich mit Kohlensäure verbindet, sowie einfache Salze konnten nicht rein erhalten werden. Es musste daher die Frage offen bleiben, ob dem Dioxysparteïn die Formel $C_{15}H_{26}N_2O_2$ oder $C_{15}H_{24}N_2O_2$ (cf. loc. cit.) zukommt. Die Entscheidung der Frage ist nunmehr geglückt, indem die Darstellung sowohl der freien Base als auch einfacher Salze gelungen ist und als Zusammensetzung des Dioxysparteïns $C_{15}H_{26}N_2O_2$ definitiv ergeben hat.

Die Darstellung geschah in früher geschilderter Weise; es mag hervorgehoben werden, dass das Dioxysparteïn das Endproduct der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Sparteïn ist, dass selbst bei monatelangem Stehen der Componenten keine andern Producte entstehen (cf. u.).

Die Lösung des Dioxysparteïns in überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd wird dann bei niederer Temperatur eingedunstet, so dass ein farbloser Syrup zurückbleibt; derselbe wird mit Alkohol ausgezogen und dieser Auszug mit reiner Brom- bezw. Jodwasserstoffsäure neutralisirt. Beim Verdunsten der Lösungen erhält man die resp. Salze in krystallisirter Form. Man presst scharf ab, löst in wenig Alkohol und fügt bis zur Trübung Aether hinzu: dann krystallisiren die Salze ausserordentlich schön.

Das Bromhydrat, $C_{15}H_{26}N_2O_2 . HBr$, stellt gut ausgebildete, farblose, durchsichtige Krystalle dar, die etwas hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 146—147° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O_2 . HBr$
C	51.64	51.84 pCt.
H	8.26	7.8 »
Br	23.4	23.05 »

Das Jodhydrat, $C_{15}H_{26}N_2O_2HJ$, bildet prachtvolle, grosse, wasserhelle Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 137° unter Bräunung glatt schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O_2 . HJ$
C	45.44	45.71	45.68 pCt.
H	7.01	—	6.86 »
J	32.38	—	32.33 »

Aus diesen Salzen wurde die freie Base in folgender Weise dargestellt: *Ihre concentrirte wässrige Lösung wurde mit Chloroform* durchgeschüttelt und mit carbonatfreiem Natronhydrat in concentrirter wässriger Lösung stark übersättigt und anhaltend durchgeschüttelt; nach völliger Klärung der beiden Schichten wurde die Chloroformlösung abgelassen und bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt; nach einiger Zeit begann die Ausscheidung von Krystallen; so-

bald dieselbe nicht mehr zunahm, wurde wieder bis zur Trübung Aether hinzugefügt und so fort, bis erneuter Aetherzusatz keine Trübung mehr erzeugte. Dann wurden die Krystalle abfiltrirt, mit Aether gewaschen und schnell bei mässiger Temperatur getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Dioxysparteïn stellt wasserhelle, durchsichtige Prismen dar, die bei 128—129° zu einer dunkeln, dicken Flüssigkeit schmelzen; beim Liegen an der Luft, sowie beim Erwärmen färben sich die Krystalle gelblich, sind aber trocken luftbeständig.

Von den Doppelsalzen ist das Chloroplatinat und das Aurat bereits früher (loc. cit.) beschrieben.

Mit Sublimat entstehen Salze verschiedener Zusammensetzung; analysirt wurde ein

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2O_2 . 2HCl . HgCl_2$, das in Wasser leicht löslich ist und daraus in aus langen Nadeln zusammengesetzten Warzen krystallisirt. Es schmilzt bei 193° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O_2.2HCl.HgCl_2$
C	29.55	29.7 pCt.
H	5.08	4.6 »

Trioxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O_3$.

Diese Base wird durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Oxysparteïn hergestellt. Die Darstellung entspricht vollkommen derjenigen des Dioxysparteïns aus Sparteïn. Indessen bleibt hier die Reaction bei dem Trioxysparteïn nicht stehen, vielmehr entstehen nebenbei stets starke Säuren, deren Isolirung, Trennung und Identificirung noch nicht zur Zufriedenheit gelungen ist.

Die Isolirung des Trioxysparteïns geschah als Chloroplatinat. Es wurde das Reactionsproduct eingedunstet, der farblose Rückstand mit Alkohol extrahirt, der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit salzsaurem Wasser aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt.

Trioxysparteïnchloroplatinat,
$(C_{15}H_{24}N_2O_3HCl)_2PtCl_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$,

krystallisirt aus Wasser in glänzenden, orangenen Nadeln und Prismen, die beim Erhitzen sich gegen 200° dunkel färben und allmählich zersetzen. Es löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer.

	Gefunden		Ber. für $(C_{15}H_{24}N_2O_3.HCl)_2PtCl_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$
H_2O (bei 105°)	6.51	5.97	6.11 pCt.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab:

	Gefunden						Berechnet für $(C_{15}H_{24}N_2O_3.HCl)_2PtCl_4$
C	37.6	37.37	37.35	37.30	—	pCt.	37.19 pCt.
H	5.66	5.43	5.62	5.46	—	»	5.17 »
Pt	—	—	—	—	20.18	»	20.04 »

Das Platindoppelsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus der Lösung des Chlorhydrates das

Golddoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2O_3 . HClAuCl_3$,

dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glanzlosen Spiessen, die, sehr langsam erhitzt, bei 136—137° zur dicken Flüssigkeit schmelzen (bei schnellerem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt höher). Es löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O_3 . HClAuCl_3$
C	29.46	29.08 pCt.
H	4.57	4.04 »
Au	31.31	31.66 »

Das Trioxysparteïn ist eine krystallisirte Base, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist; sie zeigte sich bisher sehr zerfliesslich, eine Eigenschaft, welche der reinen trocknen Base möglicher Weise nicht mehr zukommt. Die Salze mit den Halogensäuren krystallisiren aus Aether-Alkohol in langen Nadeln.

Weitere Mittheilungen folgen.

Breslau, im December 1892.

---

538. Max Kaehler: Ueber einen neuen Trockenschrank.

(Eingegangen am 14. December.)

Der neue Trockenschrank, Fig. 2, von den Dimensionen 30 : 30 : 45 cm, ist aus starkem Eisenblech gefertigt und mit Asbest bekleidet; derselbe kann durch Einlegen von 4 durchlöcherten Platten in 4 Räume getheilt werden. Als Heizmittel dient jede leuchtende oder nicht leuchtende Flamme (Küchenlampe, Schnittbrenner, Bunsenbrenner), welche innerhalb einer abgestumpften, oben geschlossenen, unten offenen Pyramide aus Messingblech (Heizkörper *AC*) steht. Zur Entfernung der Verbrennungsgase münden in die 4 Seiten der Metallpyramide 4 Messingröhren, welche innerhalb des Trockenraumes an den 4 Kanten des Schrankes entlang schliesslich aus diesem herausführen und dabei nur so viel Wärme behalten, um das Wasser dampfförmig zu erhalten. Eine weitere Wärmezufuhr findet durch Ausstrahlung der directen Heizfläche statt, ferner durch einen stetig aufsteigenden Luftstrom, der seine Wärme durch den Heizkörper *AC* und die Röhren *D*, seine Führung aber durch einen diese umgebenden Messingmantel erhält.

Indem die Verbrennungsgase durch diese Anordnung nicht in den Trockenraum gelangen, ist der aufsteigende heisse Luftstrom im Stande, eine ganz erhebliche Menge Wasserdampf aufzunehmen und fortzu-

führen. Auch ist die Temperatur in den einzelnen Räumen eine nahezu constante; sie nimmt nach oben zu gleichmässig ab. Mit Hülfe eines einfachen Bunsenbrenners erhält man Temperaturen von 110—160°.

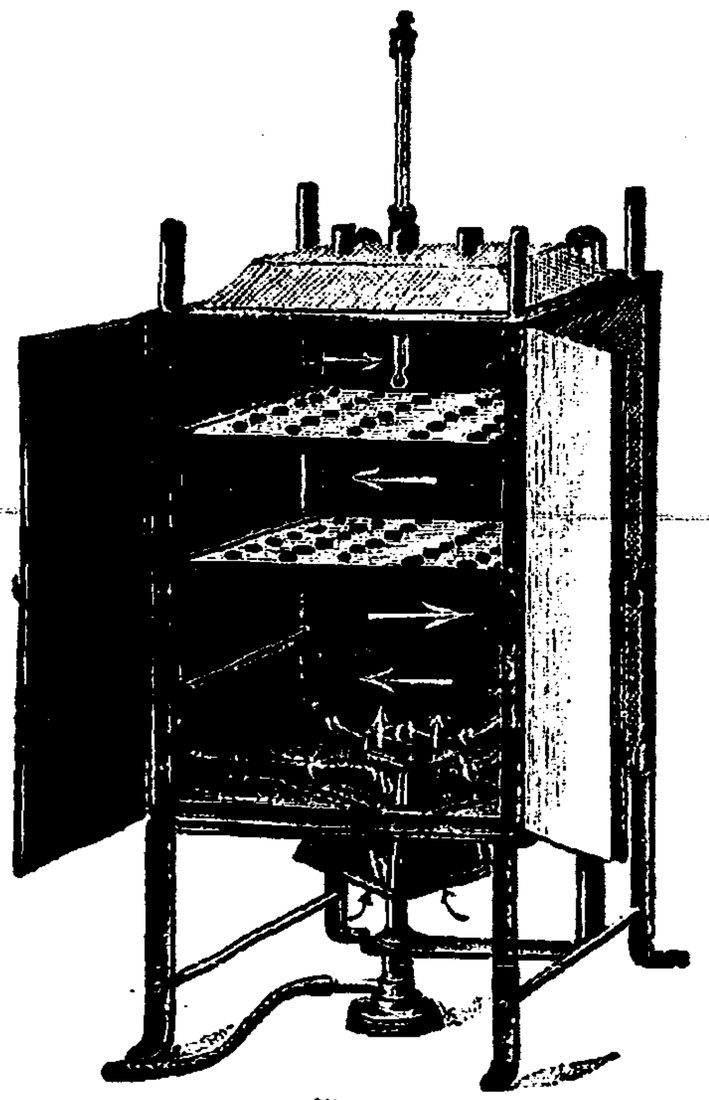


Fig. 1.

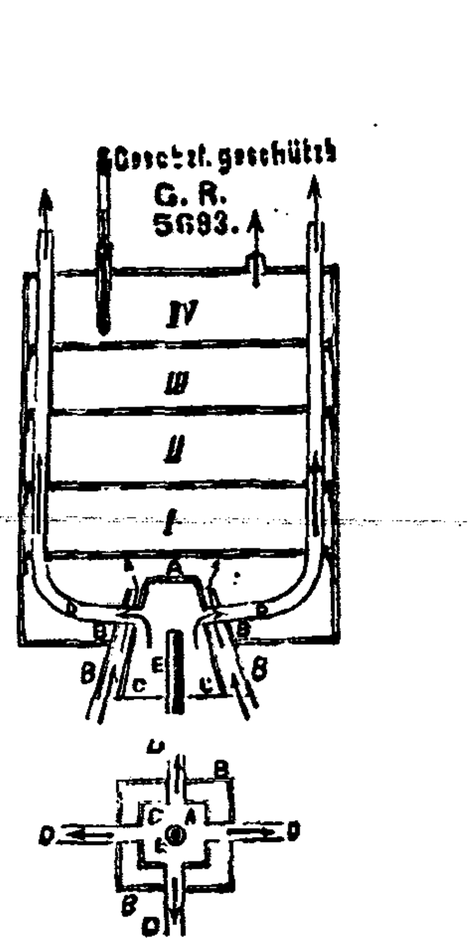


Fig. 2.

Nachstehende Tabelle zeigt die hierbei sich geltend machenden Verdampfungseffecte:

Beschickung:			Wasser verdampft:				
Raum I	Raum II	Raum III	Raum I	Raum II	Raum III	Summa Wasser	Zeit
80 g Asbest 150 g Wasser in Porzellanschale	4 Porzellanschalen à 50 g Wasser = 200 g Wasser	4 Porzellanschalen à 50 g Wasser = 100 g Wasser	150 g Wasser	150 g Wasser	70 g Wasser	370 g Wasser	3 Stunden

Es verdampften mithin in einer Stunde ca. 120 g Wasser; dabei fiel die Anfangstemperatur im Raum III von 100° auf 65°, um mit fortschreitender Verdampfung auf ca. 95° zu steigen.

Der neue Trockenapparat wird also mit Vortheil da Anwendung finden, wo unter Anwendung geringer Wärmemengen bei continuirlichem Gebrauche eine systematische Trocknung vorgenommen werden soll. Die Firma Max Kaebler & Martini, Berlin, fertigt den Apparat, der gesetzlich geschützt ist, in oben erwähnter und auch anderen Grössen an; Fig. 1 zeigt die Ausführung des Trockenschrankes für grössere Dimensionen (2thürig), während der hier beschriebene nur mit einer Thüre versehen ist.

Berlin, im Dezember 1892.

539. R. Anschütz und E. Parlato: Ueber den Oxomalonsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. December.)

Als es uns vor einiger Zeit gelang den Dioxybernsteinsäureäthylester darzustellen, sprachen wir am Schlusse unserer Mitteilung[1]) die Hoffnung aus, nunmehr auch den Oxomalonsäureäthylester, das nächst niedere CO-Homologe, fassen zu können. Dies gelang in der That. Zur Darstellung des Oxomalonsäureesters wurden 26 g bei 105° getrockneten mesoxalsauren Baryums, erhalten aus alloxansaurem Baryum, fein gepulvert mit absolutem Alkohol übergossen und der Alkohol unter äusserer Kühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach dreitägigem Stehen, während welcher Zeit häufig umgeschüttelt wurde, trennten wir die überstehende Flüssigkeit von dem entstandenen Chlorbaryum und beseitigten Salzsäure und Alkohol unter stark vermindertem Druck. Der Rückstand wird der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei unter 14 mm Druck bei 100 bis 101° (Badtemperatur 116°) 10 g eines hell grünlichgelben Oeles übergingen, das bei der Analyse folgende auf die Formel $C_7H_{10}O_5$ des Oxomalonsäureesters stimmende Werthe ergab.

	Ber. für $C_7H_{10}O_5$	Gefunden		
C	48.27	48.36	48.19	pCt.
H	5.75	5.97	5.90	»
O	45.98	—	—	»

Der Oxomalonsäureester besitzt eine ausgesprochen hell grünlichgelbe Farbe und stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch dar. Sein specifisches Gewicht ist: $d\,^{16}_{16} = 1.1358$.

[1]) Diese Berichte XXV, 1975.

Versetzt man den Oxomalonsäureester mit der äquimolecularen Menge Wasser, so bildet sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine farblose Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Der entstandene Körper löst sich in dem gleichen Gewicht Wasser bei schwachem Erwärmen auf und krystallisirt nach dem Erkalten langsam unverändert wieder aus. Aus Aether sowie aus Petroläther krystallisirt der Dioxymalonsäureester in gut ausgebildeten, bei 57° schmelzenden Krystallen. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Neigung des Oxomalonsäureesters, sich mit Wasser zu verbinden, ist ausserordentlich gross. Auf einem Uhrglas an der Luft sich selbst überlassen, verwandelt er sich in wenigen Stunden in den festen, bei 57° schmelzenden Dioxymalonsäureester, dessen Analyse nach dem Umkrystallisiren des Präparates aus Aether die folgenden Werthe ergab.

	Ber. für $C_7 H_{12} O_6$	Gefunden
C	43.75	43.81 pCt.
H	6.25	6.26 »
O	50.00	— »

Versucht man den Dioxymalonsäureester unter stark vermindertem Druck zu destilliren, so spaltet sich schon bei 40° Wasser ab und es entsteht Oxomalonsäureester, dessen Auftreten sich durch die ausgesprochene Gelbfärbung der vorher farblosen Flüssigkeit verräth. Um aber den Oxomalonsäureester bei diesem Versuch zu fassen, sind besondere Vorsichtsmaassregeln zweckmässig. Man erwärmt anfangs die Vorlage und schaltet zwischen Vorlage und Manometer ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr ein. Trotzdem wird anfangs der feste Aether in der Vorlage wieder gebildet, aber allmählich wird die kleine Menge in der Vorlage vorhandenes Wasser gebunden, man wechselt die Vorlage und erhält den reinen wasserfreien Oxomalonsäureester, der sofort eingeschmolzen werden muss.

Der Dioxymalonsäureester, den weder Deichsel noch Petrieff in festem Zustand erhalten konnten, ist übrigens schon vor uns von Conrad und Brückner aus Acettartronsäureester dargestellt und als Mesoxalsäureester bezeichnet worden. Von der Mesoxalsäure leiten sich nunmehr zwei neutrale Aethylester ab: der Oxomalonsäureäthylester und der Dioxymalonsäureäthylester. Der Name Mesoxalsäureester ist also nicht mehr eindeutig und deshalb wohl am zweckmässigsten zu vermeiden.

In ihrer lehrreichen Arbeit: »Ueber halogensubstituirte Malonsäureester« theilen Conrad und Brückner mit, dass sie das Einwirkungsproduct von Brom auf 110° warmen Acettartronsäureester nach dem Waschen mit Wasser destillirten. »Im luftverdünnten Raum

ging der grösste Theil zwischen 140—145° über. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedete das Oel etwa bei 220° (uncorrigirt)«.

»Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether konnte die Substanz rein erhalten werden. Sie schmolz bei 57°.« Es folgen die analytischen Zahlen, welche die Formel $C_7H_{12}O_6$ feststellen.

Nach unseren Erfahrungen über das Verhalten des Dioxymalonsäureesters beim Erhitzen zweifeln wir nicht daran, dass Conrad und Brückner auch den Oxomalonsäureester bereits unter Händen hatten. In der That ist nur sehr wenig Wasser nöthig, auf 5 g nur etwa 0.5 g, damit aus dem Oxomalonsäureester der Dioxymalonsäureester entsteht.

Wir haben nach Conrad und Brückner's Angaben den Acettartronsäureester bereitet, der unter 12 mm Druck bei 131° siedet (Badtemperatur 145°), und darauf etwas mehr als die äquimoleculare Menge Brom einwirken lassen. Nach Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung destillirten wir die braunroth gefärbte klare Flüssigkeit, statt sie zunächst mit Wasser zu behandeln, sofort unter vermindertem Druck. Es gingen zunächst Acetylbromid und gebromtes Acetylbromid über, dann unter 14 mm Druck bei 99—105° eine etwa beim Siedepunkt des Oxomalonsäureesters destillirende Hauptfraction, sowie schliesslich unveränderter Acettartronsäureester.

Der so dargestellte Oxomalonsäureester, wohl durch Spaltung von intermediär gebildetem Acetbromtartronsäureester entstanden:

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ C\overset{Br}{<}O.COCH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ CO \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + CH_3CO\,Br$$

war jedoch nicht rein; er enthielt eine merkliche Menge Brom. Aber beim Verweilen an der Luft zog er Wasser an und ging in Dioxymalonsäureester über, der nach Abpressen zwischen Fliesspapier und einmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Petroläther bei 57° schmolz. Aus einer grösseren Menge Dioxymalonsäureester, der aus unreinem Oxomalonsäureester dargestellt war, erhielten wir auf die oben beschriebene Weise ohne Schwierigkeit durch Destillation unter vermindertem Druck den reinen Oxomalonsäureester:

	Ber. für $C_7H_{10}O_6$	Gefunden
C	48.27	48.03 pCt.
H	5.75	5.69 »

Der Dioxymalonsäureester ist also nicht unzersetzt flüchtig und das vermeintliche allmähliche Erstarren des Destillates zu einem Krystallbrei beruht auf der Bildung des Dioxymalonsäureesters aus Oxomalonsäureester und Wasser.

In dem von uns nunmehr erhaltenen Oxomalonsäureäthylester liegt der erste flüchtige Mesoxalsäureabkömmling vor.

Die beiden Verbindungen Oxomalonsäureester und Dioxymalonsäureester verhalten sich zu einander wie Chloral und Chloralhydrat.

Die Untersuchung der beiden Mesoxalsäureester wird im hiesigen chemischen Institut fortgesetzt.

Bonn, November.

540. Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren I.

(Eingegangen am 26. November.)

Schon vor 30 Jahren hat Schützenberger [1]) das sogen. »essigsaure Chlor« $CH_3.COOCl$ entdeckt. Diese Entdeckung erregte ihrer Zeit grosses Aufsehen in der chemischen Welt; viele sahen in dem genannten Körper ein Analogon der Salze. Als besonders bemerkenswerth erschien, dass Chlor, ein negatives Element, an die Stelle der positiven Metalle getreten war. Ich dürfte wohl nicht irre gehen in der Annahme, dass gegenwärtig alle Chemiker das »essigsaure Chlor« als ein gemischtes Anhydrid der unterchlorigen Säure und der Essigsäure betrachten.

Vor einigen Jahren hat Sandmeyer [2]) Verbindungen erhalten, die ebenfalls zu den gemischten Anhydriden der unterchlorigen Säure gehören, nämlich die Ester $CH_3.O.Cl$ und $C_2H_5.O.Cl$. Diese Ester werden leicht erhalten durch einfaches Vermischen der wässrigen Säure mit den betreffenden Alkoholen.

Bei diesen Verbindungen von Schützenberger und Sandmeyer verdient ausser vielen anderen interessanten Eigenschaften eine ganz besondere Beachtung der Umstand, dass in ihnen das Chloratom als Radical der unterchlorigen Säure $HClO$ erscheint. Ebenso tritt ein Chloratom auch auf als Bestandtheil der Chloranhydride von Säuren, Alkoholen u. s. w. Es kann also eine beliebige Verbindung RCl entweder ein Chloranhydrid sein oder ein gemischtes Anhydrid der unterchlorigen Säure. Im ersteren Falle wird mit Wasser eine Zersetzung erfolgen nach der Gleichung: $RCl + H_2O = R.OH + HCl$, im zweiten Falle nach der Gleichung: $RCl + H_2O = RH + HOCl$. Die Entscheidung der Frage, ob ein gegebener Körper zur Klasse der Chloranhydride oder zu derjenigen der ge-

[1]) Ann. d. Chem. 120, 113.

[2]) Diese Berichte XIX, 857 und XVIII, 1767.

mischten Anhydride der unterchlorigen Säure gehört, bietet in vieler Hinsicht ein Interesse dar.

Es ist mir bisher gelungen nachzuweisen, dass viele, schon längst bekannte Körper zu den gemischten Anhydriden der unterchlorigen, unterbromigen und unterjodigen Säure gehören. Hierher gehören z. B. die Stickstoffverbindungen NCl_3, CH_3NBr_2, $(CH_3)_2NJ$ u. s. w. Der Chlorstickstoff wird in einigen Lehrbüchern als vollständiges Chloranhydrid der salpetrigen Säure betrachtet. Zufolge dieser Annahme müsste die Umsetzung mit Wasser nach der Gleichung verlaufen: $NCl_3 + 2H_2O = HO.NO + 3HCl$. Thatsächlich jedoch entsteht bei der Umsetzung des Chlorstickstoffs mit Wasser nicht Salzsäure, sondern unterchlorige Säure. Ausser den Halogen-Stickstoffen müssen wir zu derselben Gruppe der gemischten Anhydride auch einige halogensubstituirte Sulfone und Nitrokörper rechnen. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen bin ich gegenwärtig beschäftigt und hoffe darüber binnen Kurzem berichten zu können. Fürs Erste gehe ich über zur Beschreibung der Halogen-Stickstoffe, die als Amidanhydride oder Amide der unterchlorigen Säure und von deren Analogen erscheinen.

Amide der unterchlorigen Säure.

Bevor ich zur Beschreibung von Verbindungen dieser Art übergehe, schlage ich aus Rücksicht auf eine bequeme Terminologie vor, folgende Benennungen einzuführen: Für Chlor in den Anhydriden der unterchlorigen Säure Chloryl als Radical der unterchlorigen Säure, Bromyl für Brom und Jodyl für Jod unter denselben Bedingungen. Darnach wird die Verbindung $CH_3.CO.NHCl$ Chlorylacetamid genannt.

1. Chlorylsuccinimid, $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>NCl$, ist zuerst von Bender[1]) aus Succinimid und unterchloriger Säure erhalten worden. $C_2H_4(CO)_2NH + HClO = C_2H_4(CO)_2NCl + H_2O$. Bender widmet dem Succinchlorimid nur folgende Zeilen:

»Succinimid giebt den Körper $C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NCl$, der aus siedendem Benzol in grossen farblosen Krystallen erhalten wird, die bei 148° ohne Zersetzung schmelzen. Er bildet sehr leicht Succinimid zurück — durch Salzsäure, Alkalien u. s. w.« Die andern von Bender beschriebenen Chlorstickstoffe tauschen ihr Halogen sehr leicht gegen Wasserstoff aus. Ebenso verhält sich auch Chlorylsuccinimid. Eine derartig leichte Reducirbarkeit kommt ziemlich selten vor. Gewöhnlich ist zum Austausch von Chlor gegen H Wasserstoff in statu nascendi erforderlich. Beim Chlorsuccinimid genügt schon die Ein-

[1]) Diese Berichte XIX, 2273.

wirkung von Salzsäure oder von Alkalien, die doch gar keine reducirenden Eigenschaften besitzen. Ich erhielt das Chlorylsuccinimid nach der Vorschrift von Bender.

Die Ausbeute ist ganz bedeutend von der Concentration der Lösung und von der Temperatur abhängig. Je niedriger die Temperatur und je concentrirter die Lösung, um so besser ist die Ausbeute. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich gar kein Chlorylsuccinimid ab. Bei der Darstellung muss man einen sehr grossen Ueberschuss von unterchloriger Säure anwenden. Das Chlorylsuccinimid ist löslich in Benzol, leichter löslich in Essigäther, Essigsäureanhydrid und Aceton. Von den Reactionen des Chlorylsuccinimids ist am beachtenswerthesten seine oxydirende Wirkung.

Primäre und secundäre Alkohole werden durch Chlorylsuccinimid oxydirt, während Trimethylcarbinol nicht verändert wird [1]). Ich habe Chlorylsuccinimid aus siedendem Trimethylcarbinol umkrystallisirt. Bei der Oxydation spielt eine wichtige Rolle die Anwesenheit von Wasser. So wird z. B. aus einer wässrigen Lösung von Jodkalium durch Chlorylsuccinimid Jod ausgeschieden, während beim Versetzen einer Lösung von Chlorylsuccinimid in völlig trocknem Benzol mit getrocknetem Jodkalium keine Ausscheidung von Jod erfolgt; man braucht aber zu dieser Lösung nur eine äusserst geringe Menge Wasser hinzuzufügen, um eine sofortige Ausscheidung von Jod zu erzielen.

Gepulvertes Chlorylsuccinimid löst sich in kaltem Wasser nur sehr langsam; beim Erwärmen erfolgt die Lösung bedeutend rascher, wobei gleichzeitig der Geruch nach unterchloriger Säure auftritt.

Destillirt man die Lösung, so zeigt das Destillat sämmtliche Eigenschaften von verdünnter wässriger unterchloriger Säure. Alles dieses beweist, dass Chlorylsuccinimid durch Wasser zersetzt wird unter Bildung von unterchloriger Säure, was auch aus vielen andern Reactionen erhellt. Die wässrige Lösung des Chlorylsuccinimids besitzt bleichende Eigenschaften; beim Kochen mit Salzsäure wird Chlor frei; Jod wird zu Jodsäure oxydirt; ferner besitzt die Lösung gleich der freien unterchlorigen Säure chlorirende Eigenschaften; mit einem Wort, das Chlorylsuccinimid reagirt in Gegenwart von Wasser wie unterchlorige Säure. Die meiste Beachtung verdient die Reaction mit Jodkalium. Unterchlorige Säure oxydirt bekanntermaassen Jodkalium zu jodsaurem Kalium, wobei sie selbst zu Chlor reducirt wird, welches aus dem Jodkalium eine äquivalente Menge Jod frei macht. Versetzt man die Lösung mit einer Säure, so wird wieder eine gewisse Menge Jod frei gemacht, bis schliesslich in summa für je ein Mol. unterchloriger Säure ein Mol. Jod ausgeschieden ist. Aus der

---

[1]) Dies Verhalten kann man benutzen, um die tertiäre Natur eines Alkohols zu erkennen.

abgeschiedenen Menge des Jods lässt sich daher die Menge der in Reaction getretenen unterchlorigen Säure finden.

1. Angewandt 0.1687 g Chlorylsuccinimid. Das aus einer mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium [1]) ausgeschiedene Jod wurde mit einer Lösung von Natriumthiosulfat titrirt. 1 ccm der Lösung entsprach 0.005274 g Jod. Verbraucht wurden 61.12 ccm der Natriumthiosulfatlösung. Gefunden Jod: 0.3233 g. Dieselbe Jodmenge wird durch 0.06682 g unterchlorige Säure ausgeschieden. Die angewandte Menge Chlorylsuccinimid muss bei der Zersetzung nach der Gleichung $C_2H_4(CO)_2NCl + H_2O = C_2H_4(CO)_2NH + HClO$ 0.06650 g Jod ausscheiden. Es verläuft die Reaction also thatsächlich nach der angeführten Gleichung; denn aus den angeführten Daten haben wir:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4 . C_2O_2 . NCl$
Cl	26.71	26.59 pCt.

2. Angewandt 0.727 g Chlorylsuccinimid und eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Jodkalium. Verbraucht 26.4 ccm der Natriumthiosulfatlösung.

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.77	26.59 pCt.

Die Resultate stimmen in beiden Fällen mit einander überein: es ist daher gleichgültig, ob man die Lösung des Jodkaliums mit Salzsäure oder mit Essigsäure ansäuert, es hat jedoch die Essigsäure den Vorzug, dass die Lösung sich nicht an der Luft oxydirt und dass sich kein Jod ausscheidet.

Aus den oben angeführten Analysen geht hervor, dass ein Mol. $C_4H_4O_2 . NCl$ wie ein Mol. unterchloriger Säure reagirt, mithin muss der Zerfall des Clorylsuccinimids durch Wasser der Gleichung

$$C_2H_4(CO)_2NCl + H_2O = C_2H_4(CO)_2NH + HClO$$

entsprechen.

Alle angeführten Reactionen weisen darauf hin, dass das Chlorylsuccinimid ein Anhydrid oder Amid der unterchlorigen Säure ist. Es war, meiner Meinung nach, sehr interessant, zu untersuchen, ob das Chlorylsuccinimid unter gewissen Bedingungen nicht wie ein Chloranhydrid reagirt, oder mit andern Worten, ob es möglich ist, das Chlor im Chlorylsuccinimid gegen die Hydroxylgruppe, Amidogruppe oder verschiedene Radicale auszutauschen u. s. w. Die zahlreichen Versuche, welche ich in dieser Richtung unternommen habe, haben sämmtlich ohne Ausnahme zu einer verneinenden Antwort auf diese Frage geführt. Es unterscheidet sich das Chlorylsuccinimid also wesentlich von den Chloranhydriden, in welchen das Chlor leicht gegen OH, NH_2 u. s. w. ausgetauscht werden kann.

Es lässt sich leicht nachweisen, dass auch andere chlorsubstituirte Säureamide Anhydride (Amide) der unterchlorigen Säure sind. Bei

[1]) Dieses Gemisch hat Sandmeyer für die Analyse der Körper CH_3OCl, C_2H_5OCl angewandt. (Diese Berichte XIX, 860).

einigen, z. B. bei dem Chlorylacetamid, $CH_3 . CO . NHCl$, von Hofmann, wird dies bewiesen durch die Bildung von unterchloriger Säure unter dem Einfluss von Wasser, bei andern dadurch, dass sie durch Alkalien oder durch Salzsäure reducirt werden. Da an sich weder die Alkalien noch die Salzsäure reducirende Eigenschaften besitzen, kann die Reduction in diesem Falle nur durch Verseifung erklärt werden:

$$Ac . NHCl + H_2O = Ac . NH_2 + HOCl$$
$$HOCl + NaOH = H_2O + NaOCl \text{ oder}$$
$$HOCl + HCl = Cl_2 + H_2O.$$

An diesem Orte will ich weder andere hierher gehörende Verbindungen noch deren Reactionen beschreiben, sondern beschränke mich auf die Mittheilung, dass alle hierher gehörenden Verbindungen unter Bedingungen, welche der Verseifung günstig sind, wie unterchlorige Säure reagiren. Einige dieser Verbindungen werden durch Wasser oder wässriges Alkali in Folge ihrer Schwerlöslichkeit nur schwierig verseift. Um in solchem Falle die Reactionen der unterchlorigen Säure hervorzurufen, braucht man den Körper nur in verdünnter Essigsäure zu lösen.

Die Chlorderivate der Amine, $RNHCl$ und $RNCl_2$, reagiren ganz analog den Derivaten der Säureamide, d. h. auch sie geben die Reactionen der unterchlorigen Säure beim Verseifen mit verd. Schwefelsäure und besitzen chlorirende und oxydirende Eigenschaften. Mit einem Wort, zwischen den Reactionen dieser Körper und den Derivaten der Säureamide besteht eine vollkommene Analogie. Ein Unterschied liegt nur darin, dass die letzteren leichter verseift werden, als die Derivate der Amine. Ich habe die Jodmenge bestimmt, welche durch Dichloryläthylamid, $C_2H_5NCl_2$, aus einer mit Essigsäure angesäuerten Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzt wird.

Es erwies sich, dass für je 1 Atom Chlor im Dichloryläthylamid 2 Atome Jod freigemacht werden; dies entspricht der Wirkung von 2 Mol. unterchloriger Säure. Folglich entstehen bei der Einwirkung von Wasser auf $C_2H_5NCl_2$ 2 Mol. unterchloriger Säure.

1. Angewandt 0.0658 g $C_2H_5NCl_2$. Titer der Natriumthiosulfatlösung: 1 ccm entsprach 0.002705 g Jod. Verbraucht wurden 109.5 ccm, entsprechend 0.2962 g Jod, während nach der Theorie hätten 0.2932 g Jod gefunden werden müssen.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_5NCl_2$
Cl	62.90	62.28 pCt.

2. Angewandt 0.0743 g $C_2H_5NCl_2$. Verbraucht 122.8 ccm Natriumthiosulfatlösung, entsprechend 0.332 g Jod; die Theorie verlangt 0.331 g Jod.

	Gefunden	Berechnet
Cl	62.45	62.28 pCt.

Es erübrigt noch einige Worte über die Einwirkung von Alkalien auf Dichloryläthylamid zu sagen; wie bekannt entstehen hierbei Ammoniak und essigsaures Salz, $C_2H_5NCl_2 + 3KOH = K.C_2H_3O_2 + 2KCl + NH_3 + H_2O$. Die erste Phase der Reaction muss jedoch in einem Zerfall in Aethylamin und unterchlorige Säure bestehen, $C_2H_5NCl_2 + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + 2HOCl$. Wir wissen, dass bei der Oxydation von Aethylamin mit Chromsäuregemisch Aldehyd erhalten wird, es muss also auch die Bildung von Essigsäure in obiger Reaction durch die oxydirende Wirkung der unterchlorigen Säure auf Aethylamin erklärt werden. Die Oxydation erfolgt sehr leicht, da sie in einem alkalischen Lösungsmittel vor sich geht. Die unterchlorige Säure besitzt genau die für die Oxydation des Aethylamins zu Essigsäure erforderliche Quantität Sauerstoff, $2HOCl + 2KOH = 2KCl + 2H_2O + 2O$. — $C_2H_5.NH_2 + O_2 = CH_3.CO_2H + NH_3$.

Aehnliche Reactionen sind auch bei anderen Chlorylamiden bekannt; ich verweise auf die sehr interessanten Arbeiten von Lellmann[1]) und seinen Schülern über das Chlorylamid des Piperidins und von Berg[2]) über $(C_4H_9)_2NCl$ und $(C_5H_{11})_2NCl$.

N. Menschutkin hat gezeigt, dass zwischen der Bildung und Zersetzung der Ester einerseits und der Bildung und Zersetzung der Säureamide andererseits eine vollkommene Analogie herrscht. Diese Analogie muss auch für die Ester und Amide der unterchlorigen Säure Geltung haben. In der That bemerken wir bei den Einen und den Andern eine charakteristische Eigenschaft, das ist die Leichtigkeit, mit welcher sie entstehen. Um die Ester der unterchlorigen Säure zu erhalten, genügt es, die wässrige Lösung derselben mit dem betr. Alkohol zu versetzen. Mit gleicher Leichtigkeit bilden sich auch die Amide. Aus erklärlichen Gründen konnte ich die Bildung und Zersetzung der Unterchlorigsäureamide nicht quantitativ verfolgen, jedoch zeigen selbst die einfachen Beobachtungen, dass zwischen den Amiden der unterchlorigen Säure und den Amiden anderer Säuren völlige Analogie besteht. Für die Bildung und Zersetzung sowohl der Einen als auch der Andern existirt ein gewisser Grenzwerth, welcher abhängig ist von der Temperatur, der vorhandenen Menge Wasser und Säure u. s. w.

Diese Analogie zwischen der Bildung von Amiden der unterchlorigen Säure und den Amiden anderer Säuren hat mich veranlasst, auch nach anderen Analogien zu suchen. Bekanntlich benutzt man zur Darstellung von Acetanilid und Acetphenylhydrazid folgende Reactionen: $CH_3.CO.NH_2 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_5 + NH_3$, bezw. $CH_3.CO.NH_2 + C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_5NH.NH.CO.CH_3 + NH_3$,

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1924; XXII, 1000 und 1318.

[2]) Compt. rend. 114, 483 und 1379.

es ist die Acetylgruppe also befähigt, an die Stelle des Wasserstoffs eines andern Amins zu treten. Eine solche Reaction konnte möglicherweise auch bei den Amiden der unterchlorigen Säure statthaben. Diese Voraussetzung bestätigte sich. Chlorylsuccinimid und Imidokohlensäureester geben mit einander eine Reaction ein, bei welcher ein Ester der Chlorylimidokohlensäure erhalten wird:

$$C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NCl + (C_2H_5O)_2C:NH = C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NH$$

$$+ (C_2H_5O)_2C:NCl. - C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NH + CH_3.CO.NHCl. =$$

$$CH_3.CO.NH_2 + C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NCl - CH_3.CO.NHCl + (C_3H_7)_2NH$$

$$= CH_3.CO.NH_2 + (C_3H_7)_2NCl.$$

Ein solcher Austausch ist möglich bei Beobachtung gewisser chemischer und physikalischer Bedingungen. In manchen Fällen lässt sich eine Massenwirkung beobachten.

Die oben beschriebenen Reactionen sind sehr charakteristisch und wichtig; sie beweisen, dass wir es nicht mit Chloranhydriden von Alkoholen und Säuren zu thun haben, sondern mit echten Amiden der unterchlorigen Säure. Obige Reactionen können also dazu dienen, eine Entscheidung der Frage zu treffen, ob wir in einem gegebenen Körper ein Anhydrid der unterchlorigen Säure vor uns haben. Gesetzt, es handele sich um Chlorylacetamid. Dieses liefert mit Succinimid das Chlorylsuccinimid, welches, wie wir wissen, ein Anhydrid der unterchlorigen Säure ist; es folgt daraus, dass auch Chlorylacetamid ein solches Anhydrid ist.

Auf diese Weise habe ich aus Chlorylsuccinimid oder Chlorylacetamid und Aminen folgende Körper dargestellt: Dichloryläthylamid, $C_2H_5NCl_2$, Chloryldiäthylamid, $(C_2H_5)_2NCl$, Chlorylpiperidin, $C_5H_{10}NCl$, Chloryldipropylamid, $(C_3H_7)_2NCl$ und Chloryldiisobutylamid, $(C_4H_9)_2NCl$. Der letzte Körper ist vor Kurzem von Berg beschrieben [1]).

St. Petersburg, Universitätslaboratorium, Organische Abtheilung (Prof. N. Menschutkin).

[1]) Compt. rend. 114, 1379—1382.

541. E. W. Hilgard: Die Bildungsweise der Alkalicarbonate in der Natur.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Es ist merkwürdig, dass die Bildungsweise der altbekannten Handelsartikel Trona, Szekso, Kara, Reh, die vor Zeiten die einzige Quelle des »Mineralalkalis« bildeten, nicht schon längst einem eingehenden Studium unterworfen worden ist. Wir finden darüber nur Vermuthungen, die im Allgemeinen darauf hinauslaufen, dass in irgend einer Weise das Calciumcarbonat dabei betheiligt ist. Weder Bischoff, Daubrée noch Sterry Hunt, die Autoritäten der chemischen Geologie, sagen irgend etwas Wesentliches darüber; in den neuesten Handbüchern, so z. B. in Michaelis letzter Auflage von Graham-Otto's Handbuch der Chemie, ist sogar noch speciell die Möglichkeit einer solchen Reaction des kohlensauren Kalkes mit Alkalisalzen in Abrede gestellt. Leblanc, der Erfinder der Sodafabrikation, scheint auch, vielleicht aus Mangel an Gelegenheit, diese Frage nicht speciell in Angriff genommen zu haben.

Ich selbst wurde zu dem Studium derselben zuerst durch die Beobachtung veranlasst, die wohl Viele bei der Analyse von Mineralwasser auch gemacht haben. Es ist dies die häufige Gegenwart von Gypskrystallen in dem Verdampfungsrückstand, der dennoch auf Lackmuspapier stark alkalisch reagirt, und so die Gegenwart von Alkalicarbonaten anzeigt. Diese scheinbar unverträglichen Erscheinungen zeigen sich nicht nur, wenn in dem Wasser Erdcarbonate neben Alkalisulfaten gelöst waren, sondern auch wenn die Sulfate fehlen und sonach keine Gypsausscheidung stattfinden kann. Die Frage gewann weiteres Interesse durch das im Westen Nordamerikas so häufige und der Landwirtschaft so äusserst lästige Vorkommen von Ausblühungen des kohlensauren Natrons, dessen Beseitigung durch Gypsdüngung ich schon seit 12 Jahren empfohlen habe.

Unsere analytischen Handbücher schreiben vor, Calciumsalze durch Fällung mit Alkalicarbonat quantitativ zu bestimmen. Und doch hat schon 1826 Brandes (Schweigg. Journ. 46, 403) gelegentlich seiner Untersuchung des Pyrmonter Mineralwassers gezeigt, dass »Natronsalze in vielem (6—7000 Th.) Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalk kohlensaures Natron geben.«

Es ist hierbei zu bedenken, dass reines normales Natriumcarbonat weder in der Natur noch auch in unsern Laboratorien leicht zu finden ist. Alles der Luft ausgesetzte Alkalicarbonat, sei es in Lösung oder in festem Zustande, enthält einen Ueberschuss an Kohlensäure, der durch Kochen der Lösung nicht zu beseitigen ist; es muss geglüht werden, wenn man absolut normales Carbonat erhalten will.

So unbeständig das Bicarbonat des Natriums, so beständig ist das sogen. Sesquicarbonat. Wir müssen also in der Natur immer mit

übersaurem Alkalicarbonat rechnen; und eben hierin liegt die Erklärung der Bildung der natürlichen Alkalicarbonate aus Neutralsalzen, wie Glaubersalz und Kochsalz. Thatsächlich nämlich benutzte Brandes zur Auflösung seiner Materialien mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, legte darauf aber kein weiteres Gewicht.

Der Process vollzieht sich einfach durch die Wechselwirkung dieser Salze mit Calciumcarbonat in Gegenwart überschüssiger Kohlensäure. Es bildet sich so aus Glaubersalz und kohlensaurem Kalk, Gyps und zweifach kohlensaures Natron (Hydrocarbonat).

Es lässt sich dies am einfachsten durch Einleitung von Kohlensäuregas in eine Alkalisulfatlösung, die kohlensauren Kalk suspendirt enthält, zeigen. Diese Reaction wurde 1859 von Alex. Müller (Stockholm) angegeben; derselbe zog aber daraus, so viel ich weiss, keine weiteren Folgerungen.

Es lässt sich dies als Vorlesungsversuch, wie ich es schon seit vier Jahren thue, auch dadurch schlagend zeigen, dass man in das obige Magma Salzsäure tropft. Die so langsam entwickelte Kohlensäure bewirkt bald die Umsetzung, die sich durch Anwendung von Rothkohltinctur als Indicator am besten zeigen lässt, indem man das Filtrat erhitzt.

Man könnte nun glauben, dass in diesem Fall die Reaction durch die Schwerlöslichkeit des gebildeten Gypses beeinflusst werde, wie dies ja häufig der Fall ist. Aber die Umsetzung geht auch mit Kochsalz vor sich, so dass das höchst lösliche $CaCl_2$ mit $NaHCO_3$ in Lösung bleibt.

Ich habe nun den Vorgang durch meine Assistenten, Adolph Weber und M. Jaffa, quantitativ untersuchen lassen. Es wurden dabei Alkalisulfatlösungen von fortschreitender Concentration der Einwirkung von feinem gefälltem Calciumcarbonat im Kohlensäurestrom ausgesetzt; es zeigte sich, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction binnen 40 Minuten beendet war. Die Lösung wurde dann unter Luftabschluss filtrirt und mit dem gleichen Volum hochgrädigen Alkohols vermischt, wodurch der Gyps nebst dem von der Kohlensäure gelösten Calciumcarbonat ausgefällt wurde; das Filtrat zeigte nur eine Spur von Kalk. Es wurde dann durch Titrirung mit Normalschwefelsäure die Menge des gebildeten Alkalicarbonats bestimmt. Ausserdem wurde auch ein Theil der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit titrirt; ein anderer auf dem Dampfbade eingedampft und in dem löslichen Theil des Rückstandes die Säurebindung bestimmt, um den Rückgang der Umsetzung unter solchen Umständen zu messen und festzustellen, ob der Process zur Darstellung der Soda im Grossen Anwendung finden könne. Die Tabelle bringt einen Theil der erlangten Resultate vor Augen.

Wechselwirkung zwischen K_2SO_4, $CaCO_3$ und H_2CO_3.

Gramme pro Liter	0.25	0.50	0.75	1.00	1.10	1.25	1.50	1.75	2.00	4.00	8.00
Säurebindung, ccm Normal H_2SO_4 . . .	2.875	5.75	8.63	11.50	11.80	13.10	15.00	17.40	17.80	23.20	24.70
Gebildetes $KHCO_3$: Procente möglichen Maximums	100.00	100.00	100.00	100.00	93.28	91.12	86.90	86.43	77.39	50.43	26.85
Gebildetes $KHCO_3$: Absolutes Gewicht	0.393	0.587	0.881	1.173	1.204	1.387	1.531	1.764	2.816	2.367	2.520
Gebildetes $KHCO_3$: Dasselbe nach dem Abdampfen	0.060	0.100	0.120	0.140	0.160	0.190	0.200	0.210	0.239	0.250	0.260

Wechselwirkung zwischen Na_2SO_4, $CaCO_3$ und H_2CO_3.

Gramme pro Liter	0.27	0.50	0.75	0.80	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	4.00	8.00
Säurebindung, ccm Normal H_2SO_4 . . .	3.521	7.05	10.57	10.60	12.58	15.60	18 04	18.60	19 30	24.10	25.20
Gebildetes $NaHCO_3$: Procente möglichen Maximums	100.00	100.00	100.00	99.53	89.22	88.44	85.29	75.32	68.43	42.73	22.36
Gebildetes $NaHCO_3$: Absolutes Gewicht	0.296	0.592	0.889	0.890	1.057	1.290	1.515	1.562	1.621	2.024	2.117
Gebildetes $NaHCO_3$: Dasselbe nach dem Abdampfen	0.035	0.054	0.084	0.108	0.113	0.134	0.168	0.183	0.223	0.252	0.259

Es ist hieraus ersichtlich, dass bei dem Kaliumsalz die Umwandlung bis zur Menge von 1 g pro Liter noch vollständig war, aber schon bei 1.10 g nicht mehr; dass aber bis zu 4 g pro L die absolute Menge des gebildeten Alkalicarbonates noch rasch zunimmt, dann aber bei 8 g um wenig mehr.

Bo dem Natriumsalz hört die vollständige Umsetzung schon bei 0.80 g pro L auf; auch ist in den verdünnten Lösungen die Umsetzung quantitativ etwas höher als beim Kalium, also umgekehrt als man es den Atomgewichten nach erwarten sollte. Bei 1.50 g pro L ist das Gewicht der gebildeten Carbonate fast gleich; dann macht sich der Einfluss der Atomgewichte geltend, so dass das absolute Gewicht des gebildeten Natriumsalzes nun kleiner wird als das des Kaliumsalzes und über 4 g pro L nur ganz wenig mehr zunimmt. Bei 8 g pro L stehen die absoluten Gewichte genau in dem Verhältniss der Moleculargewichte, und nehmen quantitativ kaum mehr zu.

Es sind ferner noch in der Tabelle die Resultate des Abdampfens der wässrigen Filtrate des mit Wasser behandelten Magmas gegeben, um den dabei stattfindenden Rückgang der Umsetzung zu beobachten. Es zeigt sich, dass hierbei im Durchschnitt $^9/_{10}$ der gebildeten Carbonate rückwärts in Sulfate übergehen, auf Kosten des anfänglich gebildeten und in der Auflösung gebliebenen Gypses. Es ist unzweifelhaft, dass wenn die Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet wird, diese Rückbildung wenig oder gar nicht stattfindet. Bei alledem zeigt es sich, dass der Process für die Darstellung der Soda im Grossen bei der bedeutenden Verdünnung (sage $^1/_5$ pCt.) nicht praktisch anwendbar sein würde.

Aber in der Natur hat sich die Abdampfung solcher Lösungen bei niedriger Temperatur in den ariden Regionen oft in sehr grossem Maassstabe vollzogen: so in Arabien, Egypten und am Nordrande der Sahara im Allgemeinen, sowie in der Aralo-Caspischen Niederung, in der Wüste Gobi, und in Nevada und Utah in Nordamerika. Laufend findet dieselbe auch in dem Culturlande der ariden Region statt, und übt einen oft sehr weitgreifend schädlichen Einfluss auf die Bewirthschaftung der künstlich bewässerten Böden, sowohl im nordwestlichen Indien wie im westlichen Nordamerika, von den Felsengebirgen bis zur pacifischen Küste. Die Auswitterung der Salze ist die natürliche Folge unzulänglichen Regenfalles, welcher zur Auslaugung der von der Gesteinsverwitterung gebildeten Salze nicht zureicht, sondern dieselben nur etwa 1 m tief in den Untergrund führt, aus welchem sie durch die Oberflächenverdunstung wieder aufsteigen und sich in der trocknen Jahreszeit als Efflorescenzen ansammeln.

Dass während des Verweilens im Boden sich unter dem Einfluss der kohlensäurereichen Luft und des Calciumcarbonates jene Umsetzung der Alkalisalze vollziehen kann, versteht sich von selbst; es versteht

sich auch, dass sie je nach der grösseren oder geringeren Intensität der Kohlensäureentwicklung und der Concentration der Lösung, mehr oder weniger vollständig sein wird. Daher findet man, je nach dem Reichthum des Bodens an organischen Substanzen, ein sehr verschiedenes Verhältniss zwischen dem Natriumcarbonat einerseits und dem Kochsalz und Glaubersalz andererseits. Das erstere steigt oft bis 80 pCt. und mehr, meist aber nur auf 25—35 pCt. Hieraus erklärt sich die so äusserst wechselnde Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Salze, der Trona und des Szekso.

Was das zu dieser Umsetzung nöthige Calciumcarbonat betrifft, so habe ich in einem kürzlich an das Amerikanische Landwirthschaftsministerium gerichteten Bericht ausführlich die Thatsache erörtert, dass der kohlensaure Kalk überall in den Böden der ariden Region zu mehreren Procenten im Ueberschuss enthalten ist. Dass dies so sein muss, ergiebt sich aus der Betrachtung, dass wenn selbst die sehr löslichen Alkalisalze aus den Böden der ariden Region nicht ausgelaugt werden können, dies a fortiori auch für den kohlensauren Kalk gelten muss. Jedenfalls habe ich diese Thatsache durch die Vergleichung vieler Hunderte von amerikanischen Bodenanalysen festgestellt; dasselbe Verhältniss findet man in Asien und in Afrika, wo aride Bedingungen herrschen.

Dass die berührte Auswitterung der Alkalisalze grosse Länderstrecken sowohl in der alten wie in der neuen Welt culturunfähig macht, ist bekannt. Weniger bekannt ist, dass die in solchen Klimaten für die Bewirtbschaftung nöthige Bewässerung dieses Uebel vermehrt, und mit der Zeit lange bebautes Land culturunfähig machen kann, eine Erfahrung, die sowohl in Amerika als in Indien zu einer schmerzlichen geworden ist. Ich habe in meinem Wirkungskreis in Californien die hierher gehörigen Erscheinungen eingehend untersucht, und wie zu erwarten stand, gefunden, dass wo das kohlensaure Natron in den Alkaliauswitterungen in irgend bedeutender Menge vorhanden ist, ein viel geringerer Salzgehalt des Bodens ausreicht, um den Erfolg der Bewirthschaftung zu gefährden, als wenn nur neutrale Salze, wie die Chloride oder Sulfate gegenwärtig sind, Denn das kohlensaure Natron zerfrisst nicht nur direct die Pflanze an der Wurzelkrone, sondern »verpuddelt« auch den Boden durch seine bekannte Einwirkung auf die Thonsubstanz, so dass derselbe zuweilen jeder Beackerung unfähig wird. Ueberdies löst das Natriumcarbonat auch die Humussubstanz auf; daher der Name »schwarzes Alkali« in Amerika, »Kara« in Arabien.

Es ist nun in vielen Fällen die Zerstörung des Natriumcarbonats durch Umsetzung völlig hinreichend, um diese Uebelstände zu beseitigen, sodass die betreffenden Ländereien der Cultur zugänglich werden oder bleiben. Diese Neutralisirung wird, wie oben bemerkt,

meiner Vorschrift gemäss seit mehreren Jahren in Californien mit dem besten Erfolg im Grossen ausgeführt, durch Anwendung von Gyps. Dass eine solche Operation in einem Lande, wo sonst Düngung kaum noch an der Tagesordnung ist, Fuss fassen konnte, beruht theils auf dem hohen Werth des bewässerten Landes als solchem, theils auf der Thatsache, dass überhaupt die Böden der ariden Region im Allgemeinen eine viel höhere Fruchtbarkeit besitzen, als die der regenreichen Länder, wo die auswitternden Mineralbestandtheile durch den Regen laufend ausgelaugt werden. Die einschlagenden Beweise für diese These habe ich ausführlich in der oben berührten Schrift besprochen; als oberflächlichen Beleg gebe ich hier nur zwei Analysen der Auswitterungssalze die in dem grossen Californischen Längsthale vorkommen.

Alkalisalze aus dem San Joaquinthal, Californien.

K_2SO_4	3.25	12.53
Na_2SO_4	20.91	
NaCl	12.21	2.48
$NaHPO_4$	1.87	5.19
$NaNO_3$	16.40	
Na_2CO_3	27.02	40.40
$(NH_4)_2CO_3$	1.27	
$MgSO_4$		1.01
Organische Stoffe und Wasser	17.07	38.09
	100.00	100.00

Es zeigen sich also hier in ausgiebiger Weise die wichtigsten Pflanzennährstoffe angehäuft; und so ist es wohl begreiflich, dass es sich bezahlt, solche Ländereien der Cultur zugängig zu machen, beziehungsweise zu erhalten. Culturgeschichtlich ist es auch noch interessant, hierin wenigstens eine theilweise Erklärung der Bevorzugung regenarmer, wenn auch bewässerungsbedürftiger Länder für die ältere Civilisation Asiens und Afrikas, und selbst Europas zu finden. Es ist klar, dass voraussichtlich deren Fruchtbarkeit, sowohl der Intensität als der Dauer nach, grösser sein muss, als bei denen der regenreichen Klimate. Aber es folgt daraus auch, dass wenn man die Alkalisalze durch Drainirung und Auslaugen beseitigen wollte, ein wesentlicher Theil der Bodenkraft dabei verloren gehen würde. Es ist also diese Auswaschung des Bodens durchaus nicht an sich wünschenswerth. Es liegt auf der Hand, dass durch das Gypsen des Alkalibodens nicht nur das kohlensaure Natron in relativ unschädliches Glaubersalz umgewandelt, und die die Beackerung des Bodens beeinträchtigende Verpuddlung aufgehoben, sondern auch die gelöste Phosphorsäure als Tricalciumphosphat niedergeschlagen, sowie die aufgelöste Humussubstanz unlöslich gemacht, und so beide Bestandtheile dem Boden erhalten bleiben. Es sollte also in

jedem Fall der Gyps vor dem Auslaugen des Bodens in Anwendung kommen.

Aber es ist auch klar, dass die Unschädlichmachung des Natriumcarbonats durch Gypsen durch die Umsetzung, welche den Hauptgegenstand dieses Vortrags bildet, in gewissem Maasse beeinträchtigt wird.

Es ergiebt sich a priori, dass wegen rascherer Kohlensäurebildung diese Beeinträchtigung in feuchtem, humusreichem Boden am grössten sein wird; und die Erfahrung bestätigt diese Voraussetzung vollkommen. Schon von Natur ist das kohlensaure Natron in niedrigen Lagen vorherrschend; und gerade hier ist auch die neutralisirende Wirkung des Gypses weniger kräftig und ausdauernd. Ich setze daher das Studium der Reaction fort, um wo möglich auch diese Schwierigkeit zu beseitigen.

Dass auch andere Basen als die der Calciumgruppe derselben Wechselwirkung fähig sind, liegt nahe, und ich habe die Thatsache im Fall der Magnesia constatirt. Der ganze Gegenstand bedarf zu seiner Erläuterung noch längeren Studiums; doch was die Frage der vorherrschenden Bildungsweise des »Mineralalkalis« in der Natur betrifft, so kann diese wohl schon jetzt als erledigt betrachtet werden.

Dass übrigens die betreffende Reaction auch im Bezug auf Gesteinsbildung, Gesteinszersetzung und Gangbildung bedeutsam sein muss, liegt auf der Hand. Die Leichtlöslichkeit der amorphen Kieselsäure in Alkalicarbonatlösungen ist bekannt und ich habe das häufige Vorkommen des Natriumsilicates in den Wässern derariden Region schon vielfach constatirt und die Bildung von Achatgeoden und Zeolithen unter deren Einfluss direct beobachtet. Wie stark zersetzend solche alkalische Lösungen unter dem Einfluss höherer Temperatur und Druckes auf Gesteine und Mineralien wirken, bedarf kaum der Erwähnung; wie dadurch zahlreiche bisher unerklärte Gesteinsumwandlungen und Pseudomorphosen ihre Erklärung finden können, liegt auch auf der Hand. Die bei der besprochenen Umsetzung mitwirkenden Verbindungen — Calciumcarbonat, Natriumchlorid, Natriumsulfat und freie Kohlensäure — sind ja fast allgegenwärtig in der uns bekannten Erdkruste; und demnach ist zweifellos jener Umsetzungsprocess einer der allgemeinsten, deren Mitwirkung in der chemischen Geologie zu berücksichtigen ist.

542. A. Wohl: Zur Kenntniss des Diazobenzols.

(Eingegangen am 15. December.)

Das letzte Heft der Berichte enthält S. 3505 eine vorläufige Mittheilung v. Pechmann's, der bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkal. *p*-Diazotoluollösung eine krystallisirte Benzoylverbindung erhielt, die er als Nitrosobenztoluidid $C_7H_7N(NO)COC_6H_5$ anspricht.

Dies veranlasst mich, kurz über die folgenden Versuche zu berichten, die seit einiger Zeit im Gange sind und sich auf die Constitution des Diazobenzols beziehen.

Curtius[1]) hat gezeigt, dass das Diazobenzolkalium und Diazobenzolsilber von Griess keineswegs die Zusammensetzung haben, welche die Formeln $C_6H_5N_2OK$ bezw. $C_6H_5N_2OAg$ verlangen und dass also wirkliche Metallsalze des Diazobenzols bisher nicht bekannt sind.

Das krystallisirte sog. Diazobenzolkalium erhielt Griess[2]) durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in conc. Kalilauge und Concentriren der Flüssigkeit durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Die anderen Salze wurden daraus durch doppelte Umsetzung hergestellt. Curtius weist darauf hin, dass es von vorn herein nicht zu erwarten war, dass eine Diazobenzolverbindung bei einer so gewaltsamen Operation unverändert bleiben würde und hat in der That eine beständige Stickstoffentwicklung während des Erwärmens der stark alkalischen Lösung beobachtet.

Da verschiedentliche Versuche, auf anderem Wege zu einem unzersetzten krystallisirten Diazobenzolkalium zu gelangen, nicht zum Ziele führten, versuchte ich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das gelöste Diazobenzolkalium eine dem Salz entsprechende Benzoylverbindung zu erhalten. Verfährt man hierbei nach der für Alkohole und Amine von Baumann gegebenen Vorschrift, wendet also überschüssiges Alkali an und schüttelt bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches, so wird lediglich Benzanilid gebildet, das durch Zersetzungsproducte des Diazobenzols braun gefärbt ist. Weitere Versuche zeigten, dass die primär entstandene Verbindung gegen überschüssiges Alkali und Wärme sehr empfindlich ist, dass dieselbe aber auch bei Gegenwart von überschüssigem Alkali erhalten werden kann, wenn man unter Kühlung das Schütteln nur so lange fortsetzt, bis sich die ölige Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt; darin sind dann noch erhebliche Mengen unzersetzten Benzoylchlorides vorhanden, welche mit der Benzoylverbindung des Diazobenzols emul-

[1]) Diese Berichte XIX, 3033.

[2]) Ann. d. Chem. 137, 54.

sionirt sind und dieselbe dadurch vor der zersetzenden Wirkung des Alkalis schützen. Wird ausserdem der Alkaliüberschuss immer in mässigen Grenzen gehalten, so beträgt die Ausbeute 30—35 pCt. der Theorie auf angewendetes Anilin.

Man verfährt zweckmässig folgendermaussen: 9.3 g Anilin werden in 30 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.7) und 100 ccm Wasser gelöst, mit 7.0 g Natriumnitrit, gelöst in 25 ccm Wasser, in der Kälte diazotirt und in eine Lösung von 14 g Kalihydrat in 100 ccm Wasser langsam und unter Kühlung hineingegossen. Dazu lässt man 25 ccm Benzoylchlorid (das Doppelte der theoret. erforderlichen Menge) mit einem Male zufliessen und schüttelt unter zeitweisem Einstellen in das Kühlwasser, bis die alkalische Reaction eben verschwindet; alsdann wird von Neuem eine Lösung von 7 g Kalihydrat im 50 ccm Wasser in kleinen Antheilen zugegeben und weiter geschüttelt, bis die ölige Masse an die Oberfläche steigt. Die Flüssigkeit wird mittels der Saugpumpe filtrirt und mit Wasser nachgewaschen, wobei der grösste Theil des unzersetzten Benzoylchlorides mit abgesaugt wird. Den auf dem Filter verbleibenden Rückstand befreit man am besten vom Rest des anhängenden Benzoylchlorides durch Aufstreichen auf poröse Thonteller, reibt dann mit wenig Aether und Alkohol an, saugt mittels der Pumpe ab und wiederholt dies zweimal.

Die so erhaltene Benzoylverbindung bildet schwach gelbliche Nädelchen, ist leicht löslich in Aether und krystallisirt beim Verdunsten desselben in Nädelchen aus; etwas weniger leicht löslich ist sie in Alkohol, wird beim Erwärmen der Lösungen unter Gasentwicklung zersetzt und verpufft lebhaft, wenn sie trocken erwärmt wird. Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz bei 67° und verpufft darauf. An der Luft, auf einem offnen Uhrglase aufbewahrt, verwandelt sich dieselbe innerhalb 2—3 Tagen glatt in Benzanilid, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in den charakteristischen Blättchen (Schmp. 160—161°) erhalten und durch eine Stickstoffbestimmung identificirt wurde (gef. 7.45 pCt. N, ber. 7.1 pCt.); der Rückstand zeigte vor dem Umkrystalliren direct einen Schmelzpunkt von 159°. In einem geschlossenen Wägegläschen sammeln sich in dem Raume über der nicht ganz trockenen Substanz rothe Dämpfe von Stickstoffoxyden. Die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure oder Schwefelammonium, beides in alkohol. Lösung, führt auch bei Anwendung berechneter Mengen (für die Bildung eines Hydrazines) und guter Kühlung glatt zum Benzanilid.

Phenylhydrazin löst die Verbindung unter Erwärmung und spaltet sie dabei ebenfalls in Benzanilid und salpetrige Säure; von Anilin wird sie ohne Zersetzung gelöst und durch verdünnte Essigsäure wieder unverändert abgeschieden.

Die Stickstoffbestimmung ergab auf die Formel $C_6H_5N_2OCOC_6H_5$ stimmende Werthe (gef. 12.4 pCt. N ber. 12.4 pCt. N). Da in allen Fällen Benzanilid und salpetrige Säure als Spaltungsprodukte auftreten, ist die Benzoylverbindung des Diazobenzols ohne Zweifel als Nitrosobenzanilid, $C_6H_5N(NO)COC_6H_5$, aufzufassen. Diesbezügliche weitere Versuche sind mit Rücksicht auf die obengenannte Veröffentlichung v. Pechmann's abgebrochen worden.

Ferner habe ich versucht, durch Umsetzung einer verdünnten alkalischen Diazobenzollösung mit Silbernitrat zum Silbersalz zu gelangen. Es wurden 0.93 g Anilin in 10 ccm doppeltnormaler Salpetersäure gelöst, mit 0.7 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser unter Kühlung diazotirt und in 10 ccm abgekühlte doppeltnormale Kalilauge hineingegossen; hierzu wurde eine Lösung von 1.5 g Silbernitrat hinzugegeben. An der Eintrittstelle zeigt sich beim Eingiessen der Silberlösung eine Dunkelfärbung von intermediär gebildetem Silberoxyd, die aber sofort verschwindet und in eine gelblichgraue amorphe Fällung, das Silbersalz des Diazobenzols, übergeht. Der Niederschlag ist in Wasser völlig unlöslich und enthält die ganze Menge des angewandten Silbers, da im Filtrat durch Salzsäure nicht die geringste Trübung hervorgerufen wird; derselbe löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, beim Erwärmen tritt starke Gelbfärbung und der Geruch nach Nitrophenol auf.

Zur Reinigung wird der Niederschlag mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, dann um Spuren von Diazoamidobenzol und Zersetzungsproducte des Diazobenzols zu entfernen, mit etwas Alkohol und so lange mit Aether gewaschen, bis derselbe farblos abläuft. Die Verbindung erscheint dann nach dem Trocknen grauweiss und zeigt eine der Formel $C_6H_5N_2OAg$ entsprechende Zusammensetzung (gef. 46.6 pCt. Ag, ber. 47.1 pCt. Ag; gef. 11.9 pCt. N, ber. 12.2 pCt.). Das trockne Salz explodirt ganz ausserordentlich leicht unter Abscheidung kohlenstoffhaltigen Silberschwamms; es genügt mitunter schon leises Kratzen mit einem Spatel, um den gesammten Inhalt eines Uhrglases zu verpuffen. Im Schmelzröhrchen tritt die Verpuffung bei 118° ein mit scharfem Knall und unter Zertrümmerung des Becherglases; von warmem Wasser (über 65°) wird das Salz unter Braunfärbung zersetzt. In allen diesen Punkten weicht das aus verdünnter alkalischer Diazobenzollösung erhaltene Silbersalz von den von Griess dargestellten ab, welches nach seiner Beschreibung sehr beständig ist und erst bei höherer Temperatur verpufft. Die Frage wird durch eine vergleichende Untersuchung der beiden auf verschiedenen Wegen erhältlichen Silbersalze wie der entsprechenden anderen Metallsalze weiter verfolgt werden.

Mit überschüssigem Jodäthyl reagirt das aus alkalischer Diazobenzollösung erhaltene Silbersalz sehr leicht schon in der Kälte; beim

Verdunsten des überschüssigen Jodäthyls hinterbleibt ein gelbes stickstoffhaltiges Oel, das nicht mehr explosiv und mit Wasserdampf leicht flüchtig ist; ich hoffe hierüber bald näher berichten zu können.

Berlin, II. chem. Institut der Universität.

---

543. N. Rosenberg: Ueber einige Derivate der bei 216° C. schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. December.)

Behufs genauer Charakterisirung der bei 216° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure habe ich einige Derivate dargestellt, zu deren Veröffentlichung eine Notiz des Herrn Hosaeus[1]) mich veranlasst. Seit längerer Zeit nämlich bin ich mit einer Reihe von Versuchen — allerdings nach einer ganz anderen Richtung hin — beschäftigt, bei welchen ich mich als Ausgangsmaterial der genannten Säure bediente.

β-Oxynaphtoësäureester, $C_{10}H_6(OH)CO_2C_2H_5$.

Diese Verbindung erhielt ich nach der für die Darstellung der Ester üblichen Methode durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure. Das in Wasser gegossene ölige Reactionsproduct, welches nach Verlauf von 8—10 Stunden krystallinisch erstarrt war, wusch ich mit verdünnter Natronlauge und kohlensaurem Natron aus. Die Ausbeute war eine fast quantitative.

Die neue Verbindung ist selbst in kochendem Wasser und in kohlensauren Alkalien nahezu unlöslich; schwierig löslich in verdünntem kalten Alkohol, dagegen sehr leicht in heissem Eisessig und in absolutem heissen Alkohol. Aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt erwies sich die Verbindung als ein Aggregat von sternförmig gruppirten Nädelchen. Diese lösten sich leicht auf in Aetzalkalien, in Aceton, Benzol, Chloroform; schwer in Petroläther.

Der β-Oxynaphtoësäureäthyläther lässt sich ohne Zersetzung destilliren; eine Bestimmung des Siedepunktes ergab 290—291° C. bei gewöhnlichem Luftdrucke. Sein Schmelzpunkt liegt bei 85° C. In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung hervor. Beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er wieder in seine Componenten.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_3$	Gefunden
C	72.22	72.08 pCt.
H	5.56	5.53 »

[1]) Diese Berichte XXV, 3215.

β-Oxynaphthoësäureamid, $C_{10}H_6(OH)CO.NH_2$.

5.0 des vorher beschriebenen β-Oxynaphthoësäureäthylesters erhitzte ich mit dem fünffachen Volumen gesättigten alkoholischen Ammoniaks sechs Stunden lang im Einschlussrohre bei 170° C. Das Reactionsgemisch, welches hellroth gefärbt war und schmutzig grün fluorescirte, goss ich nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols und Ammoniaks in Wasser. Es schied sich das Amid momentan aus, welches aus wenig verdünntem Alkohol durch Kochen mit Thierkohle umkrystallisirt, bei 185° C. schmolz.

Der neue Körper ist kaum löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig. Aus letzterem fällt er in schönen, wohl ausgebildeten Krystallen wieder heraus. Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden
C	70.59	70.08 pCt.
H	4.81	5.10 »
N	7.49	7.89 »

β-Oxynaphthoësäuremethylanilid, $C_{10}H_6(OH)CON(CH_3)C_6H_5$.

10.5 g β-Naphtholcarbonsäure schmolz ich mit 6 g Monomethylanilin zusammen und trug Phosphortrichlorid in kleinen Portionen ein. Die Reaction ging schon in der Kälte vor sich. Ich erhitzte nun das Reactionsproduct auf dem Wasserbade so lange, bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfand. Darauf digerirte ich dasselbe mit alkoholischer Natronlauge und filtrirte. Im Filtrate fiel auf Zusatz von concentrirter Salzsäure das β-Oxynaphthoësäuremethylanilid — allerdings mit β-Oxynaphthoësäure noch verunreinigt — flockig aus. Behufs Entfernung dieser kochte ich den abgesogenen Niederschlag mit kohlensaurem Natron. Den in letzterem unlöslichen getrockneten Rückstand — β-Oxynaphthoësäuremethylanilid — krystallisirte ich aus Eisessig unter Zuhülfenahme von Thierkohle mehrere Male um. Der Schmelzpunkt lag bei 150°.

Von Aceton, Benzol, Chloroform wird das Präparat schon in der Kälte mit Leichtigkeit aufgenommen, etwas schwieriger von Alkohol und Eisessig, so gut wie gar nicht von Petroläther. Die Lösungen zeigen eine schwach grüne Fluorescenz. Während es in kohlensauren Alkalien unlöslich ist, löst es sich in alkoholischer Natronlauge ziemlich leicht. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv grün.

	Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$	Gefunden
N	5.05	5.22 pCt.

544. M. Dennstedt: Einwirkung des Propylalkohols auf Pyrrol.

(Eingegangen am 22. December.)

Zur Vervollständigung meiner früheren Arbeiten über die Darstellung der Homologen des Pyrrols durch Destillation des Pyrrols mit Alkoholen über mässig erhitzten Zinkstaub möchte ich in Kürze über meine Erfahrungen bei der Destillation von Pyrrol mit Propylalkohol wie folgt berichten:

Bei Anwendung des Propylalkohols ist die Ausbeute an höheren Pyrrolen eine bedeutend geringere als bei Anwendung des Methyl- und Aethylalkohols; durch sorgfältiges Fractioniren lassen sich folgende Fractionen isoliren:

1.	vom Siedepunkt	173 — 175°
2.	» » »	185 — 187°
3.	» » »	205 — 210°
4.	» » »	270 — 280°
5.	» » »	300 — 310°.

Die Hauptmenge war in den ersten beiden Fractionen von annähernd gleicher Grösse enthalten.

Fraction 1 vom Siedepunkt 173—175° zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung eines C-Propylpyrrols, $C_7H_{11}N$, frisch destillirt helles, am Licht sich schnell gelb färbendes Oel von dem charakteristischen Geruch der höheren Pyrrole.

Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu erhaltende C-Acetylverbindung, bei ca. 270° siedend, war selbst in der Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen, durch Einwirkung von Benzaldehyd wurde das aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirende C-Propylcinnamylpyrrol vom Schmelzpunkt 148 — 150° erhalten. Das N-Acetylpropylpyrrol ist ein dunkelgelb gefärbtes, etwas dickflüssiges, bei ca. 245° siedendes Oel.

Leitet man in die eitelätherische Lösung des C-Propylpyrrols trockenes Salzsäuregas, so setzt sich das salzsaure Salz des Dipropyldipyrrols in Gestalt eines bräunlichen, mit wenigen hellen Krystallen durchsetzten glasartigen Körpers ab. Aus der wässrigen, mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung dieses Salzes erhält man nach einigem Stehen ein Dipropylindol als dunkelgefärbtes Oel von schwachem Indolgeruch, in der Kältemischung nicht erstarrend, bei ca. 305° siedend. Das Pikrat, dunkelroth gefärbte Krystallnadeln, schmilzt bei 98 — 100°.

Fraction 2 vom Siedepunkt 185—187° zeigt ebenfalls die Zusammensetzung $C_7H_{11}N$ und die Eigenschaften eines C-Propylpyrrols. Die N-Acetylverbindung siedet bei ca. 250°, die C-Acetylverbindung

bei ca. 275°, die letztere erstarrte ebenfalls nicht in der Kältemischung. Das entsprechende C-Propylcinnamylpyrrol krystallisirt aus Alkohol in derben, stark glänzenden Würfeln und schmilzt bei 161—162°. Das aus dem salzsauren Dipropyldipyrrol zu erhaltende Dipropylindol sott bei ca. 290°, erstarrte nicht im Kältegemisch und zeigte sehr deutlich den unangenehmen Skatolgeruch.

Fraction 3 vom Siedepunkt 205 — 210° erwies sich als ein C-Dipropylpyrrol $C_{10}H_{17}N$. Die N-Acetylverbindung sott bei 250 bis 260°, die nicht erstarrende C-Acetylverbindung bei 270—280°.

Die letzten beiden Fractionen, bei 270 — 280° und bei 300—310° siedend, zeigten sich isomer, aber nicht identisch mit dem aus dem Acetonpyrrol erhaltenen Mesitylpyrrol und Phoronpyrrol von ähnlichen Siedepunkten. Den aus den letzteren gewonnenen Reductionsproducten analoge Verbindungen konnten jedoch nicht erhalten werden.

545. Georg Bornemann: Ueber einige Laboratoriumsgeräthe aus Aluminium.

(Eingegangen am 21. December.)

Das Aluminium findet bereits bedeutende Anwendung in der Grosstechnik bei der Verarbeitung des Eisens und zur Herstellung wichtiger Legirungen. Ebenso wird es zu verschiedenen Gebrauchs- und Schmuckgegenständen verarbeitet, nicht immer in einer seinen Eigenschaften entsprechenden Weise. Verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften des Aluminiums machen aber auch seine Benutzbarkeit im chemischen Laboratorium wahrscheinlich. Es sind dies die folgenden:

1. das niedrige specifische Gewicht (2.56 — 2.67);

2. die hohe specifische Wärme (nach Richards zwischen 0 und 100° 0.227 und zwischen 0 und 625° 0.2533), welche von keinem zu Geräthen verarbeitbaren Metall auch nur annähernd erreicht wird;

3. die Luftbeständigkeit.

Aluminium wird also geeignet sein zur Herstellung von leichten Gewichten, Wagebalken, Wägeröhren, Luftbädern, Ringen, Klemmen, Metalltheilen in Schwefelwasserstoffzimmern, auch zu Wasserbädern, Heizapparaten u. s. w. In manchen Fällen können noch von Bedeutung sein: die Hämmerbarkeit, Giessbarkeit, Zugfestigkeit und Elasticität des Aluminiums, sowie sein gutes Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität, auch seine chemische Beständigkeit in vielen Fällen. Ungeeignet erscheint es überall da, wo Temperaturen über 400—500°

zur Anwendung kommen, wo Schwere eine wesentliche Bedingung ist, und wo es mit Laugen oder stärkeren Säuren dauernd in Berührung bleiben würde.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, diese Punkte angesichts der Thatsache festzustellen, dass man jetzt beginnt, das Aluminium auch für Laboratoriumszwecke heranzuziehen. Die folgenden Zeilen sollen über einige Geräthe aus Aluminium berichten, welche für das Laboratorium besimmt sind.

1. **Luftbad aus Aluminium.** Zur Verfügung standen 2 Luftbäder aus Aluminium und drei aus Kupfer; die Maasse waren die folgenden:

A) aus Kupfer, lackirt: 22 × 15 × 15 cm. Blechstärke 0.6 mm;

B) aus Kupfer, nicht lackirt: 22 × 15 × 15 cm. Blechstärke 0.6 mm;

C) aus Kupfer, lackirt: 25 × 15 × 15 cm. Blechstärke 0.8 mm;

D) aus Aluminium, blank: 25 × 15 × 15 cm. Blechstärke 0.7 mm;

E) aus Aluminium, matt: 25 × 15 × 15 cm. Blechstärke 0.9 mm.

A und B sind also gleich gross, ebenso C, D und E. Die Versuche wurden so angestellt, dass die zu vergleichenden Luftbäder entweder gleichzeitig durch gleiche Brenner und mit gleich grosser Flamme geheizt wurden, oder dass die Luftbäder nach einander auf dieselbe Flamme kamen, zuletzt noch einmal das erste, um zu beobachten, ob es noch in gleicher Weise geheizt wurde wie zu Anfang des Versuchs. In mehreren Fällen wurde die Temperatur gleichzeitig in verschiedenen Höhen des Luftbades bestimmt, auch die Temperatur der Luft in 4 cm Abstand vor dem Mittelpunkte der Thüre gemessen. Von den ausgeführten 20 Versuchsreihen seien zwei als Beispiele und im Auszuge gegeben:

Temperatur in ° C nach Verlauf von:	Luftbad A	Luftbad D	Unterschied in ° C.
1 Min.	30	—	—
3 «	71	87	16
3.5 «	82	100	18
4.25 «	100	122	22
5.4 «	121	150	29
6 «	132	164	32
7 «	144	174	30
7.5 «	150	180	30
10 «	164	194	30
14 «	166	200	34
28 «	168	205	37
Das Thermometer stand in der Mitte.			
Beim Maximum:			
Oben:	162	200	38
Unten:	195	217	22
Unterschied:	33	17	16

Temperatur in ° C nach Verlauf von:	Luftbad C Temperatur oben	Luftbad C Temperatur aussen	Luftbad E Temperatur oben	Luftbad E Temperatur aussen	Unterschied der Temperaturen oben
0	24	24	26	26	2
3 Min.	42	26.9	90	26.5	48
3.5 «	44	27.4	100	27.2	56
5 «	55	28.9	130	28.0	75
6 «	61	29.9	150	28.2	89
10 «	88	33.0	190	29.1	102
12 «	100	34.5	200	29.2	100
15 «	106	35.4	210	29.3	104
28 «	121	37.2	210	29.3	89
Beim Maximum					
Unten:	140	—	217	—	77
Unterschied:	19	—	7	—	12
Temperaturen bei der Abkühlung:					
Nach 2 Min.	110	—	188	—	78
« 3 «	105	—	172	—	67
« 4 «	100	—	158	—	58
« 5 «	95	—	145	—	50
« 6 «	90	—	130	—	40
« 8 «	81	—	110	—	29
« 9 «	75	—	100	—	25
« 11 «	62	—	88	—	26

Es ist beim Vergleich der Zahlen zu bedenken, dass der Inhalt von A kleiner ist als der von D oder C und also die Erwärmung von A schneller erfolgen muss als die von C. Alles Uebrige ist wohl ohne Weiteres verständlich. Aus allen Versuchsreihen ergab sich, dass dieselbe Flamme das Aluminiumluftbad schneller anheizt und auf eine höhere Temperatur bringt, als ein gleich grosses Kupferluftbad. Auch ergab sich, dass die Temperaturzunahme für aufeinanderfolgende gleiche Zeiträume bei dem Luftbad aus Aluminium gleichmässiger ist als für Kupfer. Die höhere Temperatur zeigte sich stets am Boden des Luftbades; der Temperaturunterschied zwischen unten und oben war sehr wechselnd (hauptsächlich je nach der Geschwindigkeit der Erhitzung), jedoch in der Regel bei Aluminium kleiner als bei Kupfer. Die Temperatur in etwa 4 cm Abstand vom Luftbad war zwischen 100 und 200°, bei Kupfer um 6—8° höher als bei Aluminium. Das Aluminiumluftbad giebt nach Entfernung der Flamme in demselben Zeitabschnitt mehr Wärme ab als das Kupferluftbad, bleibt aber dennoch länger auf höherer Temperatur, weil es eine höhere Anfangstemperatur hatte. Die Abkühlung scheint übrigens beim Kupfer etwas gleichmässiger zu erfolgen. Irgend welche chemische Veränderung des Aluminiumbleches während der sich durch zehn Monate erstreckenden und fast täglichen Benutzung des Aluminiumluftbades (erst D, in dem letzten Monat ausschliesslich E) war nicht zu bemerken. An der

Heizstelle hatte sich nur ein ganz schwacher weisslicher Anflug gebildet. Eine Abblätterung, wie beim Kupfer, trat nie ein. Ebenso ist ja die chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Schwefelwasserstoff bekannt. Von sauren Dämpfen schien das Blech nicht angegriffen zu werden, ausser von Salzsäure. Es ist aber selbstverständlich, dass man nicht grössere Mengen von Säure in einem Luftbade verdampfen wird. Ich glaube, dass Luftbäder aus Aluminium in den meisten Fällen denen aus Kupfer vorzuziehen sind.

2. Wasserbad aus Aluminium. Das von mir geprüfte Wasserbad fasste 1.75 L Wasser und als stärkste zulässige Füllung etwa 1 L. Der obere Durchmesser betrug 18 cm, die Tiefe des halbkugeligen Wasserbades 9 cm. Das Wasserbad hatte einen fest aufsetzbaren und 6 einzulegende Ringe, als Verschluss des letzten einen Deckel und endlich zum bequemen Anfassen zwei Henkel, ebenfalls aus Aluminium. Das Gesammtgewicht betrug 192 g. Bei einem ersten Versuche wurden nach und nach 3 L Wasser (aus der Wasserleitung) verdampft, zusammen in $9^1/_4$ Stunden, wobei zweimal völlig bis zur Trockne eingedampft wurde. Bei einem zweiten Versuche wurden in gleicher Weise 3 L Wasser in $14^1/_4$ Stunden, bei einem dritten Versuche endlich 6 L Wasser in 15 Stunden verdampft. Bei Fall 3 blieb jedoch das völlige Eindampfen vermieden. In allen drei Fällen wurde das Wasser aus dem Bade ausgegossen, mit destillirtem Wasser nachgespült und mit dem Pinsel der feine gelbliche bis bräunliche Schlamm beseitigt, der sich am Bleche festgesetzt hatte. Die qualitative Analyse ergab, dass der Schlamm aus wenig Thonerde mit viel Carbonaten von Kalk und Magnesia, Spuren von Eisen und organischen Verunreinigungen, also in der Hauptsache aus Stoffen bestand, die dem Wasser entstammen. Auch das Filtrat vom Schlamme enthielt nur Spuren von Aluminiumsalz, dagegen Kalk und Magnesia, Salz- und Schwefelsäure. Sonach war das Aluminium nur sehr schwach von dem kochenden Wasser angegriffen worden. Quantitativ ergaben sich bei dem Versuch 2: 0.0605 g bei 100—110° getrockneter Schlamm und bei Versuch 3 sogar nur 0.1137 g davon. Das Innere des Wasserbades war in der Tiefe goldig braun und nach dem oberen Wasserstande zu schwärzlich gefärbt, dabei stellenweise rauh geworden. Auf der Aussenseite hatten sich während des Heizens in der Heizzone weisse Ausblühungen, fast warzenartig, gebildet, die mehrfach abgespült und angesammelt wurden. Die Analyse ergab dass sie aus Thonerde und schwefelsaurer Thonerde bestanden (vielleicht basisch schwefelsaurer Thonerde), also dem Gehalte des Leuchtgases an Schwefelwasserstoff und der bei der Verbrennung entstehenden Schwefelsäure zuzuschreiben waren. Nach dem Abspülen und Abreiben zeigte das Wasserbad aussen einen weissen Kreis, in der Mitte davon eine gelbweisse matte Ablagerung von Thonerde, die sich nicht

einfach beseitigen liess. Gewichtsveränderung des Wasserbades war nicht eingetreten. Dass am Wasserbade die geheizte Stelle Oxydation erlitt, am Luftbade nicht, ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Wasserbad beim Anheizen aussen beschlägt und sich somit die Wirkung von Sauerstoff, schwefliger Säure, Wasser und Hitze vereinigen. Auch die meist grössere Flamme, deren ich mich beim Heizen des Wasserbades bediente, wird bei der Veränderung des Metalls an der Heizfläche Schuld tragen. Immerhin ist, wenigstens bei bisher etwa drei Wochen andauerndem wiederholten Gebrauche noch keinerlei bedenkliche Abnutzung festzustellen, so dass man wohl Wasserbäder aus Aluminium zum Gebrauche in Laboratorien empfehlen kann.

3. Ringe, Klemmen, Sandbäder, Schornsteine, Dreifüsse, Tiegel und Wärmtrichter aus Aluminium. Alle die genannten Geräthe sind erst kürzere Zeit von mir in Gebrauch genommen worden, so dass ich ein abschliessendes Urteil über ihre Brauchbarkeit noch nicht abgeben, sondern nur meine bisherigen Erfahrungen mittheilen möchte. Ringe und Klemmen haben den grossen Vorzug, dass sie metallisch blank bleiben oder doch durch einfaches Putzen stets wieder gereinigt werden können; es fällt also die Nothwendigkeit eines Lacküberzugs weg, die bei eisernen Klemmen wenigstens vorhanden ist. Der Ring, welchen ich besitze, wurde bei allen Arbeiten mit dem Luftbad E und mit dem Wasserbade benutzt. Er bedeckte sich auf seiner Oberseite an einigen Stellen mit Ausblühungen von Thonerde, die leicht beseitigt werden konnten, blieb aber darunter blank und glatt. Das Sandbad wog 34 g und behielt dieses Gewicht auch trotz mehrfacher sorgloser Benutzung. Dabei zeigte es weder innen noch aussen merkliche Veränderung. Gleichwohl wird man bei seiner Verwendung eine Steigerung der Temperatur bis zur beginnenden Rothgluth vermeiden müssen, wie die mit dem Tiegel gemachte Erfahrung lehrt. Derselbe schmolz bei der ersten Benutzung (Trocknen von Kupferoxyd für die Elementaranalyse) durch, weil die Erhitzung sich bis zur dunklen Rothgluth gesteigert hatte. Nach J. Pionchon schmilzt Aluminium zwischen 580 und 628°, wird aber vorher körnig und bröcklig wie feuchter Sand. Wahrscheinlich erweicht dabei das Aluminium, denn mein Tiegel zeigt eine unter der Last des Kupferoxyds erfolgte Ausbauchung nach unten und tiefe Eindrücke des mit Thonröhren überzogenen Drahtdreiecks, während das Gewicht vor und nach dem Erhitzen nicht sehr verschieden war: vorher 34.6854 g, nachher 34.7236 g. Die Zunahme muss auf Oxydation geschoben werden, da das Kupferoxyd leicht und vollständig herausgeschüttet werden konnte.

Besondere Vorzüge des Dreifusses und der Brenneresse vermag ich nicht anzuführen, doch auch keine Nachtheile. Den Wärm-

trichter konnte ich leider nicht mit einem gleichartigen aus Kupfer vergleichen. Er hielt die Temperatur des eingegossenen heissen Wassers lange hoch (z. B. Anfangstemperatur 77°, nach 20 Minuten 64°, nach 30 Minuten 57°, nach 1 Stunde 45°; oder: Anfangstemperatur 80°, nach 8 Minuten 75°, nach 23 Minuten 66°, nach 68 Minuten 49°) und ermöglichte die Filtration von geschmolzenem Talg in bequemer Weise.

Schlussbemerkung. Das Luftbad D wurde der Kgl. Höheren Gewerbschule von den Herren Paul Netto und Max. Netto im Februar 1892 geschenkt und seit dieser Zeit von mir benutzt. Alle übrigen Geräthe aus Aluminium stellte mir die Fabrik chemischer Apparate der Hrn. Max Kaebler und Martini in Berlin in dankenswerther Weise zur Verfügung, von welcher Firma dieselben zu beziehen sind. Trockenschränke und Wasserbäder sind ihr gesetzlich geschützt. Die Firma stellt diese wie die anderen angeführten Geräthe fabrikmässig her und zwar zu einem verhältnissmässig niedrigen Preise. Die Reinigung aller Aluminiumgeräthe erfolgt übrigens leicht und zweckmässig mit verdünnter heisser Seifenlösung.

Zum Schlusse sei mir gestattet, auf eine Seite der Aluminiumgeräthe hinzuweisen, die allerdings mit ihrer Verwendbarkeit nichts zu thun hat, nämlich auf die ästhetische. Es unterliegt keinem Zweifel, dass alle diese Geräthe vor kupfernen oder eisernen sich durch ihr sauberes Aussehen vortheilhaft auszeichnen und wohl auch nie in dem Grade unansehnlich werden dürften, wie jene oft schon nach kurzem Gebrauche.

Chemnitz, December 1892. Technische Staatslehranstalten.

546. M. Schöpff: Ueber einige Xanthonderivate und das *o*-Kresotinsäureanhydrid.

[Mittheilung aus dem technolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. December.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XXV, 1892) hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass gewisse Derivate des Xanthons durch Einwirkung von Ammoniak in die entsprechenden Acridonderivate übergeben würden. Die Carbonsäuren des Xanthons schienen mir zur Durchführung dieser Reaction am geeignetsten, da gerade diese Verbindung in der Pyronreihe, zu welcher ja auch das Xanthon gerechnet werden kann, so ausserordentlich leicht mit Ammoniak reagiren, indem das Sauerstoffatom des Pyronkernes durch die Imidgruppe ersetzt wird. Die bisher noch nicht bekannten Carbon-

säuren des Xanthons sollten durch Oxydation aus den homologen Xanthonen entstehen, von denen bereits einige dargestellt worden sind.

Osc. Weber beschrieb vor Kurzem[1]) das 3-Methylxanthon, das bei 176° schmolz und durch Destillation des Phenyläthers der 1, 4, 3-Oxytoluylsäure (*m*- oder γ-Kresotinsäure) gewonnen war. Er erwähnt in seiner Abhandlung, dass das einzige noch bekannte Methylxanthon flüssig sei. Bereits vor längerer Zeit hatten nämlich schon Graebe und Feer[2]) ein Methylxanthon bei der Destillation von Salicylsäure-*p*-kresyläther erhalten; sie geben aber für dieses den Schmelzpunkt 105° an, so dass die Angabe Weber's auf einem Irrthum beruhen muss.

Einige Dimethylxanthone wurden nach der zweiten für die Herstellung der Xanthone in Betracht kommenden Methode durch Destillation homologer Salicylsäuren mit Essigsäureanhydrid erhalten. Bistrzycki und v. Kostanecki[3]) gewannen so aus *p*-Homosalicylsäure (*p*- oder α-Kresotinsäure) ein bei 143° schmelzendes Dimethylxanthon, Osc. Weber[4]) aus *m*-Homosalicylsäure (1, 4, 3-Oxytoluylsäure) ein 3, 6-Dimethylxanthon, das bei 166° schmolz.

Da es mir darum zu thun war, eine Carbonsäure des Xanthons zu erhalten, deren Carboxylgruppe sich in der *o*-Stellung zu dem Aethersauerstoffatom befand und dadurch einen lockernden Einfluss auf dasselbe ausüben konnte, so war keines der vorher erwähnten Xanthone zu verwerthen. Ein für meine Zwecke geeignetes Xanthon musste aus der *o*-Homosalicylsäure (*o*- oder β-Kresotinsäure) entstehen.

Nach den Erfahrungen, die Graebe und Feer bei der Destillation des Salicylsäure-*p*-kresyläthers gemacht hatten, sollte aus dem *o*-Kresotinsäurephenyläther[5]) nach der folgenden Gleichung:

$$2\,CH_3 . C_6H_3{<}^{OH}_{CO} . O . C_6H_5 = CH_3 . C_6H_3{<}^{O}_{CO}{>}C_6H_4 + C_6H_5 . OH + CH_3 . C_6H_4 . OH + CO_2$$

Methylxanthon neben Phenol und Kresol entstehen. Dies ist allerdings der Fall; die Ausbeute lässt aber sehr zu wünschen übrig, da in grösserer Menge ein anderer Körper entsteht, der sich als Dimethylxanthon erwies.

[1]) Diese Berichte XXV, 1745.
[2]) Diese Berichte XIX, 2612.
[3]) Diese Berichte XVIII, 1988.
[4]) loc. cit.
[5]) Dieses, wie auch die zu den folgenden Versuchen benutzten Salole hat die Firma Dr. F. von Heyden Nachfolg. in Radebeul bei Dresden nach der in dem D. R.-P. 43713 und 46756 angegebenen Methode für mich gütigst hergestellt, wofür ich hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

4-Methylxanthon: Beim Erhitzen des genannten Aethers destillirte zunächst ein Gemenge von Phenol und *o*-Kresol über. Nach dem Abdestilliren der Phenole stieg der Siedepunkt sehr schnell über 300° und es ging ein gelblich braunes, schnell erstarrendes Oel über, das aus Alkohol umkrystallisirt bei 143—146° schmolz. Bei weiterem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt höher und höher, bis endlich ein bei 171 — 72° *constant* schmelzender Körper erhalten wurde, der bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

		Methylxanthon verlangt	Dimethylxanthon
C	80.63	80.00	80.36 pCt.
H	5.42	4.76	5.36 »

Dieses Resultat sprach mehr für das Vorhandensein eines Dimethylxanthons, welche Annahme sich auch durch Vergleichung mit dem auf andere Weise erhaltenen Product bestätigte. Der bei mehrfachem Umkrystallisiren allmählich ansteigende Schmelzpunkt deutete indessen auf die Anwesenheit eines zweiten Körpers hin, der sich in Alkohol leichter löste und infolgedessen in der Mutterlauge hinterblieb. Durch Zusatz von verdünnter Natronlauge und Wasser zur Mutterlauge fiel ein weisser Körper aus, der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Da das Dimethylxanthon gleichfalls, wenn auch bedeutend schwerer, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wurde diese Operation mehrfach wiederholt und schliesslich ein bei 105° schmelzender Körper erhalten, der folgende procentische Zusammensetzung hatte:

	Gefunden	Ber. für $CH_3 . C_6H_3<^{O}_{CO}>C_6H_4$
C	80.37	80.00 pCt.
H	5.21	4.76 »

Wenn auch die bei der Analyse erhaltenen Zahlen keinen genügenden Anhalt für die Anwesenheit eines Monomethylxanthons geben, da der Unterschied in der proc. Zusammensetzung der beiden in Frage kommenden homologen Xanthone ein zu geringer ist, so zweifle ich doch nicht, dass hier das 4-Methylxanthon vorliegt. Es bildet farblose Nadeln, die bei 105° schmelzen und bei 350—55° sieden; es löst sich leicht in Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig, weniger leicht in Petroleumäther. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb und zeigt die charakteristische bläulichgrüne Fluorescenz der Xanthone.

4,5-Dimethylxanthon: Zum Vergleich mit dem aus *o*-Kresotinsäurephenyläther erhaltenen Dimethylxanthon und um ein einheitliches Product zu erhalten, verwendete ich zur Herstellung dieses Xanthons den *o*-Kresotinsäure-*o*-kresyläther.

50 g dieses Aethers wurden in einem Fractionskolben zum Sieden erhitzt, sodass das sich bildende *o*-Kresol langsam in die Vorlage tropfte. Diese wurde gewechselt, nachdem die theoretisch berechnete

Menge Kresol übergegangen war. Der Siedepunkt stieg dann sehr rasch und die Hauptmenge destillirte bei 350—360° über. Das in der Vorlage erstarrende Destillat bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Nadeln und zeigte den Schmelzpunkt 171—172°, wie das vorher erhaltene Product. Die Ausbeute betrug 65 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Die Destillation der *o*-Kresotinsäure mit Essigsäureanhydrid, welche ich zunächst zur Darstellung dieses Dimethylxanthons benutzte, hatte insofern ein interessantes Resultat, als dabei das Auftreten eines Anhydrids der *o*-Kresotinsäure beobachtet wurde, worauf ich bereits in einer Fussnote[1]) gelegentlich einer früheren Mittheilung hingewiesen habe.

15—20 g *o*-Kresotinsäure wurden in einer ca. 150 ccm fassenden Retorte ungefähr 3 Std. unter Rückfluss mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht. Nachdem dieses und die gebildete Essigsäure abdestillirt waren, färbte sich die stark aufschäumende Masse dunkler und es destillirte in den Retortenhals ein fester, in Alkohol sehr schwer löslicher Körper über, welcher auf diese Weise von dem dann folgenden, hellgelb gefärbten Oel getrennt wurde. Dieses erstarrte sehr bald zum grossen Theil und wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei eine erhebliche Menge *o*-Kresol (Sp. 188°) überging. Der nach dem Abdestilliren des Kresols hinterbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildete Nadeln, die bei 171—172° schmolzen und auf Dimethylxanthon stimmende Zahlen lieferten. Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden
C	80.36	79.97 pCt.
H	5.36	5.46 »

Die Menge des in Alkohol schwer löslichen Körpers ist sehr gering und scheint von der Art der Destillation abhängig zu sein; bei verschiedenen Destillationen konnte er überhaupt nicht gefasst werden. Infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol lassen sich die Verunreinigungen leicht entfernen; er bildet nach dem Auskochen mit Alkohol ein schweres, krystallinisches, weisses Pulver, das bei 224 bis 225° schmilzt. Eine Elementaranalyse lieferte C = 71.43 pCt., H = 4.68 pCt., woraus für O = 23.89 pCt. folgt. Es berechnet sich hieraus ein Verhältniss C : H : O = 4 : 3 : 1, welches genau auf das Anhydrid der Kresotinsäure passt. Dieses verlangt entsprechend der Formel $C_8H_6O_2$: C = 71.64 pCt., H = 4.48 pCt., O = 23.88 pCt. Dass in der That ein Anhydrid vorliegt, zeigt das sonstige Verhalten dieses Körpers. In kohlensauren Alkalien ist er selbst beim Kochen so gut wie unlöslich, beim Kochen mit Aetzalkalien geht er langsam

[1]) Diese Berichte XXV, 1982.

in Lösung. Auf Zusatz einer Säure fällt aus dieser ein weisser Niederschlag, der umkrystallisirt den Schmelzpunkt der *o*-Kresotinsäure, 163°, hat. Das *o*-Kresotinsäureanhydrid ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer oder unlöslich, nur Benzol und namentlich Chloroform nehmen es beim Erwärmen leichter auf. Aus letzterem Lösungsmittel wurde es in sechsseitigen Prismen erhalten. Die Löslichkeit in Benzol war zu gering, um die Moleculargrösse des Anhydrids durch die Schmelzpunktserniedrigung des Benzols zu ermitteln. Dies gelang indessen leicht durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung mit Hülfe des Beckmann'schen Apparates.

Moleculargew. . . . 265 255.

Aus diesen Bestimmungen folgt, dass für das Kresotinsäureanhydrid die Formel $(C_8 H_6 O_2)_2$ anzunehmen ist, denn der einfachen Formel würde ein Moleculargewicht 134 entsprechen.

Von Anschütz[1]) wurde kürzlich ein Anhydrid der *o*-Kresotinsäure beschrieben, das durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf diese Säure in Toluol- oder Xylollösung erhalten war und bei 293 bis 295° schmolz. Wenn schon der um 70° abweichende Schmelzpunkt darauf hinweist, dass hier zwei verschiedene Anhydride der Kresotinsäure vorliegen, so wird dies durch die von Anschütz in Gemeinschaft mit Schroeter[2]) ausgeführte Bestimmung des Moleculargewichts ihrer Verbindung unzweifelhaft gemacht. Sie fanden nämlich eine Zahl, welche dem Vierfachen der einfachen Formel entsprach. Die Vermuthung Anschütz's, dass die Kresotinsäuren nur eine dem Tetrasalicylid oder dem Polysalicylid entsprechende Verbindung bilden können, erscheint daher wenigstens für die *o*-Kresotinsäure nicht zutreffend. Das Auftreten eines Anhydrids bei der Destillation einer Säure der Salicylsäurereihe mit Essigsäureanhydrid ist für die Erklärung dieser Reaction von Bedeutung, insofern als hierdurch die Ansicht von Perkin sen., der diese Darstellungsmethode entdeckte[3]) und als Zwischenproduct der Xanthonbildung das Anhydrid der betreffenden Säure annahm, eine weitere Bestätigung gefunden hat[4]).

Die Entstehung eines Anhydrids bei dieser Reaction könnte dadurch erklärt werden, dass zwei Moleküle Acetylkresotinsäure, welche jedenfalls zunächst bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids gebildet wird, Essigsäure abspalten. Es ist möglich, dass man mit Hülfe dieser Reaction zu einer Synthese der Anhydride der Salicylsäure gelangen wird, um so eher, da Kraut[5]) durch Erhitzen von

[1]) Ann. d. Chem. **273**, 90.

[2]) ibid. S. 99.

[3]) Diese Berichte XVI, 339.

[4]) cf. auch Rich. Meyer und Herm. Hoffmann, diese Berichte XXV, 2120, Fussnote [2]).

[5]) Ann. d. Chem. **150**, 13.

Acetylsalicylsäure auf 140—170° bezw. 230—240° Salicylosalicylsäure bezw. Trisalicylosalicylsäure erhalten hat. Es spaltete sich bei seinen Versuchen nur Essigsäureanhydrid ab, demgemäss sind seine Verbindungen nur Anhydrosäuren und keine wahren Anhydride. Vielleicht tritt die Bildung der letzteren durch Hinzufügung eines wasserentziehenden Mittels ein.

4.5-Xanthondicarbonsäure, $CO_2H.C_6H_3<^{O}_{CO}>C_6H_3.CO_2H$, wurde durch Oxydation des vorher beschriebenen Dimethylxanthons mit Kaliumpermanganat erhalten. Aus der nach sechsstündigem Kochen entfärbten Flüssigkeit fiel nach dem Abfiltriren des Braunsteins und nach der Einengung des Volumens auf Zusatz einer Säure die Xanthondicarbonsäure in weissen Flocken aus. Schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether aus und lässt diesen verdunsten, so scheidet sich die Säure in schönen, weissen, verfilzten Nadeln ab, die bei 285° noch nicht schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und schwacher, bläulichgrüner Fluorescenz. Eine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	63.38	62.83 pCt.
H	2.82	3.07 »

Da die Ausbeute an dieser Säure ausserordentlich schlecht war, suchte ich noch auf andere Weise eine Carbonsäure des Xanthons zu erhalten. Gaultheriasalol, $C_6H_4(OH)CO.O.C_6H_4.CO_2.CH_3$, sollte bei der Destillation ähnlich wie der Salicylsäurekresyläther neben Phenol und Salicylsäuremethyläther Xanthoncarbonsäuremethyläther liefern. Es destillirte zunächst bei 218 bis 220° ein Oel über, das sich als fast reiner Salicylsäuremethyläther erwies; dann folgte ein öliger, alsbald erstarrender Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig durch seinen Schmelzpunkt 173° und durch die Analyse als Xanthon erkannt wurde.

Da diese Methode nicht zum Ziele führte und mir sonst nicht genügende Mengen von Xanthoncarbonsäure zur Verfügung standen, musste ich von weiteren Versuchen, durch Einwirkung von Ammoniak auf jene Säure zu Acridonderivaten zu gelangen, vorläufig abstehen.

547. J. Tcherniac: Zur Geschichte des Rhodanacetons.

(Eingegangen am 11. December.)

Gegen meinen rein sachlich gehaltenen Beitrag zur Geschichte des Rhodanacetons[1]) hat Hr. Hantzsch unter dem gleichen Titel eine Erwiderung erscheinen lassen[2]), welche keine einzige neue Thatsache, dagegen aber viele unrichtige Behauptungen enthält. Es wäre ganz überflüssig, dieselben im Einzelnen zu widerlegen. Die Eingeweihten wissen recht wohl, auf welcher Seite die »Entstellung des Sachverhaltes« und die »Verdrehung der Thatsachen« zu finden sind, und für die der Sache ferner Stehenden mag meine Versicherung gelten, dass, wie aus der Litteratur erhellt, von allen den incriminirenden Behauptungen des Hrn. Hantzsch gerade das Gegentheil richtig ist.

Hr. Hantzsch hat mich dazu noch unrichtig citirt. In dem genau nach Arapides dargestellten Präparat habe ich 24.09 Procent Schwefel gefunden, nicht 27.12, wie Hr. Hantzsch irrthümlich behauptet, und zu einer directen Bestimmung nach meinem quantitativen Verfahren war das Arapides'sche Präparat überhaupt viel zu unrein.

Die Aeusserung des Hrn. Hantzsch, dass meine »recht zeitraubende Arbeit« ihm nicht im Verhältniss zu der Wichtigkeit des Gegenstandes zu stehen scheine, ist eine Verurtheilung für ihn selbst, wie ich sie nicht hätte härter aussprechen können; denn nur durch seine Berichtigungen bin ich zu jener mühsamen Arbeit gezwungen worden.

548. J. Tcherniac: Methyloxythiazol, Darstellung und Eigenschaften.

Die Darstellung des Methyloxythiazols, jener Substanz, welche Hantzsch und Weber aus dem Rhodanaceton durch wasserfreie Soda »herausgesalzt« haben[3]), musste so lange eine rein empirische bleiben, als die chemische Seite des Vorganges ganz ungeahnt, und die Soda nur als ein beliebiges Aussalzungsmittel des im rohen Rhodanaceton irrthümlicher Weise bereits vorhanden angenommenen Methyloxythiazols betrachtet war. Die eigenthümliche »Verbesserung resp. Vereinfachung«, welche Arapides vorgeschlagen hat[4]), und die darin besteht, dass man das Rhodanaceton vor dem »Aussalzen« mit

[1]) Diese Berichte XXV, 2607.
[2]) Diese Berichte XXV, 3282.
[3]) Diese Berichte XX, 3127.
[4]) Ann. d. Chem. 249, 22.

verdünnter Salzsäure kochen soll, war auch nicht gerade dazu angethan, die Darstellung zu erleichtern. Dazu kommt noch der Umstand, dass in Folge des angewandten Verfahrens die Gesammtmenge der harzigen Verunreinigungen mit dem Methyloxythiazol in den ätherischen Extract übergehen und die weitere Reinigung ausserordentlich erschweren musste. So erklärt es sich, dass das Methyloxythiazol bis jetzt in »nicht gerade befriedigender Ausbeute« und »in grösserer Menge nur schwer rein zu erhalten« war[1]). Im Zustande vollendeter Reinheit scheint der Körper überhaupt noch nicht dargestellt worden zu sein, wenn man aus der Beschreibung, welche seine Entdecker von ihm gegeben haben, den richtigen Schluss ziehen darf.

Sobald es mir gelungen war, die wahren Bedingungen der Methyloxythiazolbildung aufzufinden und aus dem vermeintlichen »Aussalzen« eine allen alkalischen Substanzen dem Rhodanaceton gegenüber gemeinschaftliche Reaction[2]) zu entwickeln, bin ich daran gegangen, die Darstellung des Methyloxythiazols auf einer sicheren Basis zu gründen, und theile nun die erhaltenen Resultate mit.

Zunächst hat es sich herausgestellt, dass die Anwendung von Bicarbonaten statt Soda ein leichter zu reinigendes Product und in besserer Ausbeute liefert; das aus dieser Beobachtung hervorgegangene Verfahren möge durch die Zusammenstellung der Daten einer grösseren Operation erläutert werden:

125 g Rhodanaceton von 98 pCt. wurden in 1700 g Wasser von 22° gelöst[3]), wobei ein nur geringer Rückstand zurückblieb, die Lösung mit 32 g reinen doppeltkohlensauren Natrons versetzt und von Zeit zu Zeit bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Die gelb und trüb gewordene Flüssigkeit entwickelte tagelang Kohlensäure und schied langsam eine ölige Substanz aus, welche allmählich verharzte. Als die Lösung nach 5 Tagen wieder klar geworden war, wurde sie vom harzigen Rückstand durch ein Filter abgegossen, auf 45° erwärmt und mit 20 g reiner Thierkohle langsam und unter Schütteln versetzt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 249, 22–24.

[2]) In seiner letzten Auslassung spricht Hr. Hantzsch von einer »von ihm entdeckten, von Tcherniac übersehenen Reaction«. Wenn Hr. Hantzsch damit die von mir entdeckte und von ihm übersehene Sodareaction meint, so irrt er sich ganz und gar. Die Reaction habe ich entdeckt, nicht er; was Hrn. Hantzsch einzig gehört, das ist das Aussalzen.

[3]) Meine Versuche, das Rhodanaceton ohne Zusatz eines Lösungsmittels zu verarbeiten, haben bis jetzt keinen günstigen Abschluss gefunden. Versetzt man Rhodanaceton mit seinem anderthalbfachen Gewichte 20procentiger Kaliumbicarbonatlösung und schüttelt von Zeit zu Zeit, so erstarrt das Oel nach einigen Tagen durch reichliche Oxythiazolbildung; bis jetzt aber habe ich noch nicht die unerwarteten Schwierigkeiten, welche die Reinigung des Rohproductes bietet, überwinden können.

Nach mehreren Stunden wurde die Flüssigkeit filtrirt, in den nebenbei abgebildeten Extractionsapparat[1]) gebracht und durch zehnstündige Behandlung mit siedendem Aether ausgezogen. Aus dem übersättigten ätherischen Extract schieden sich beim langsamen Erkalten schöne Krystalle aus, welche, nach dem Auswaschen mit etwas Aether, die Hauptmenge des Productes (41 g) in völlig reinem Zustande darstellten.

Die ätherische Mutterlauge hinterliess nach dem Abtreiben des Aethers einen rothbraunen, mit Oel getränkten Rückstand (24 g), aus welchem durch Behandlung mit 150 g Wasser bei 60—70° eine weitere Menge (10 g) von etwas weniger reinen Krystallen erhalten wurde. Im Ganzen ergaben also die 125 g Rhodanaceton 51 g krystallisirten Methyloxythiazols, also, abgesehen von der geringen Menge welche in den Mutterlaugen zurückblieb, 41.63 pCt. der theoretischen Ausbeute[2]).

Wenn man eine grössere Menge rohen Oxythiazols zu reinigen hat, so verfährt man am besten so, dass man die Substanz in den

---

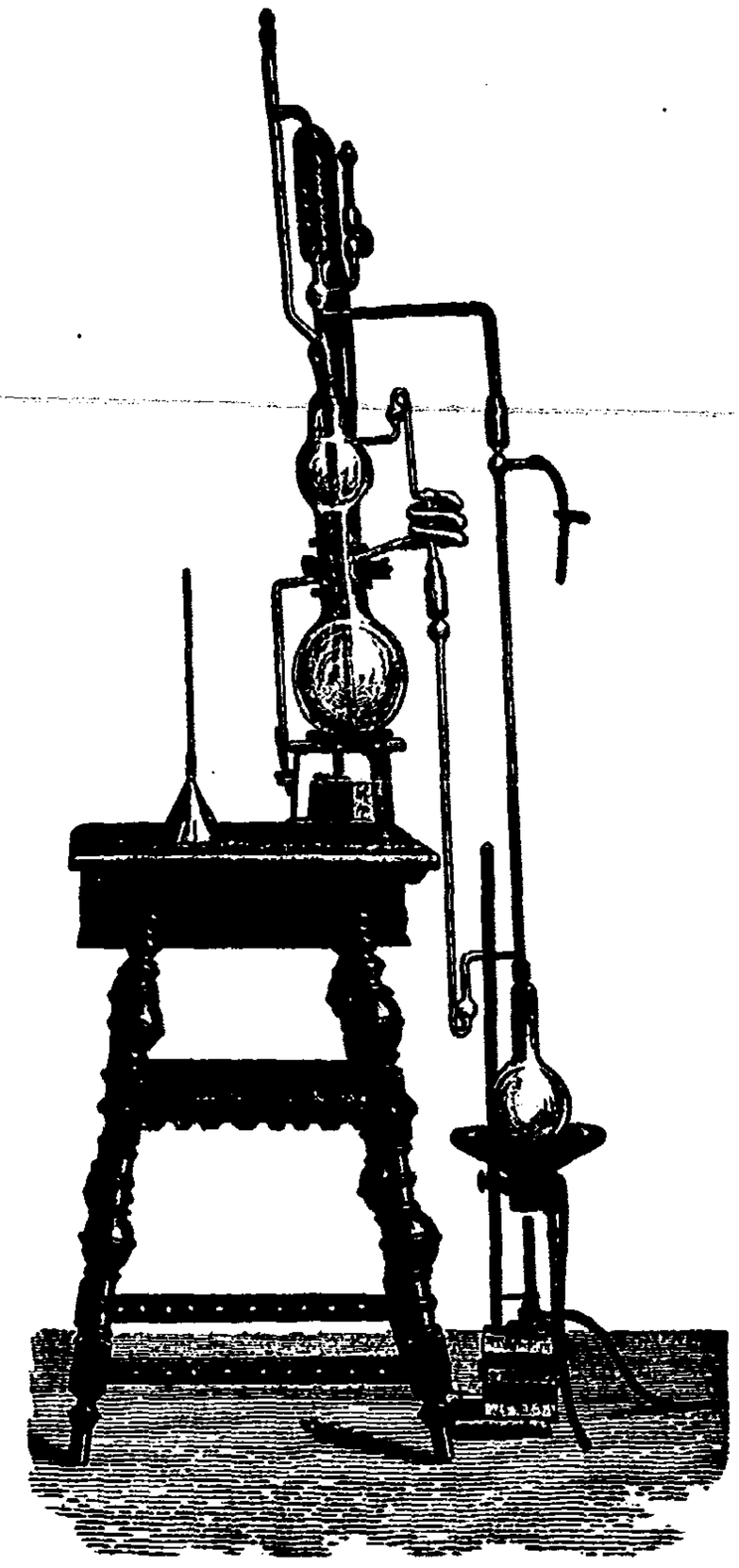
[1]) Dieser Apparat, der sich von den gewiss sehr interessanten Combinationen G. Neumann's (s. diese Berichte XVIII, 3061) in vielen wesentlichen Punkten unterscheidet, gestattet es, grosse Flüssigkeitsmengen continuirlich im raschesten Tempo und mit sehr wenig Aether erschöpfend auszuziehen; er ist bei mir wochenlang in fast unausgesetztem Betrieb geblieben und hat dabei, trotz seiner scheinbaren Zerbrechlichkeit, keinen nennenswerthen Schaden erlitten.

Der Apparat besitzt 4 Verbindungen, nämlich: 3 Schliffe und einen Quecksilberverschluss, der sich unter der Spirale findet; letztere dient zur Klärung der Emulsion von Lösung und Aether, und erfüllt ihren Zweck in sehr befriedigender Weise. Der sphärische Theil des grossen Ballons hält 2 Liter, und wird vollständig mit der zu extrahirenden Flüssigkeit gefüllt; der Aether (2 bis 300 g) wird bei zusammengestelltem Apparate mittelst des Stöpselrohres durch einen Trichter eingeführt, bis eine gewisse Menge durch die Spirale hindurch in den kleinen Ballon (von 500 cc Inhalt) übergelaufen ist. Man erhitzt den Aether im Wasserbad und sorgt durch reichlichen Zusatz von Platinschnitzeln für das hier sehr wesentliche regelmässige Sieden. Sowohl der Aetherdampf als der condensirte Aether haben die ganze Flüssigkeitscolonne zu durchstreichen, was eine erschöpfende Extraction in möglichst kurzer Frist sichert.

Der Apparat ist mir in vorzüglicher Ausführung von Hrn. Glasbläser Kramer von hier geliefert worden und kann von demselben bezogen werden.

[2]) Wie aus den Ausbeuten ersichtlich ist, wird annähernd die eine Hälfte des Rhodanacetons als Methyloxythiazol wiedergefunden, während die andere Hälfte zum grossen Theile, unter Bildung einer noch nicht erforschten, leicht verharzenden Substanz verbraucht wird. Ich werde vielleicht später die Gelegenheit haben, der naheliegenden Vermuthung, welche dieses scheinbar bimoleculare Verhalten des Rhodanacetons erweckt, näher nachzuforschen.

Trichter eines Extractionsapparates für feste Substanzen bringt, zunächst im Aetherdampf hält, bis der zurückfliessende Aether wenig gefärbt erscheint, den Siedekolben dann mit frischem Aether beschickt und die Substanz nun bis zur vollständigen Lösung extrahirt. Die weitere Bearbeitung ergiebt sich aus dem Vorhergehenden.



Die Entdecker des Methyloxythiazols[1]) beschreiben dasselbe als weisse Nädelchen vom Schmp. 98° (96° nach Arapides), welche

[1]) Diese Berichte XX, 3127.

nicht nur in Alkohol und Aether, sondern auch in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es kann nicht befremden, dass ich bei der verbesserten Methode und der grösseren Menge Substanz, die mir zu Gebote stand und eine gründlichere Reinigung ermöglichte, zu etwas abweichenden Resultaten gelangt bin.

Das reine Methyloxythiazol[1]) krystallisirt aus Wasser in büschel- oder rosettenförmig vereinigten, vollkommen luftbeständigen Nadeln; schöner und heller erhält man es beim langsamen Erkalten seiner übersättigten ätherischen Lösung, in derben glasglänzenden Nadeln oder Prismen, die bei 105—106° schmelzen und gegen 97—98° wieder zu erstarren anfangen. Die reine Substanz ist nicht weiss, sondern hell crèmefarben; sie verräth dadurch ihre Abstammung vom Rhodanaceton, welchem im Zustande vollendeter Reinheit dasselbe lichte Crême zukommt.

In Wasser ist das Methyloxythiazol ziemlich schwer löslich; 1 Th. der reinen Substanz braucht, im Mittel von mehreren Bestimmungen, 39.66 Th. Wasser von 17° zur Lösung; die geringste Verunreinigung erhöht die Löslichkeit sehr bedeutend.

Auch im kalten Aether ist das Methyloxythiazol ziemlich schwer löslich, leichter in warmem. Es löst sich mässig leicht in Schwefelkohlenstoff, in kaltem Chloroform und heissem Benzol, aus dem es sich beim Erkalten in schönen Krystallen ausscheidet. In Petroläther ist es sehr schwer löslich.

Eine Molecularbestimmung nach Raoult (Lösungsmittel Eisessig) bestätigte die einfache Formel C_4H_5SNO, welche die Zahl 114.84 verlangt; gefunden wurde 110.62.

Ich habe die Absicht, die Anwendung meiner Alkalireaction auf andere Rhodanketone auszudehnen[2]).

Freiburg i. Br., den 5. December 1892.

---

[1]) Durch mehrfache Krystallisation aus Aether gereinigt; eine Schwefelbestimmung ergab 27.86 statt 27.85 pCt. Schwefel.

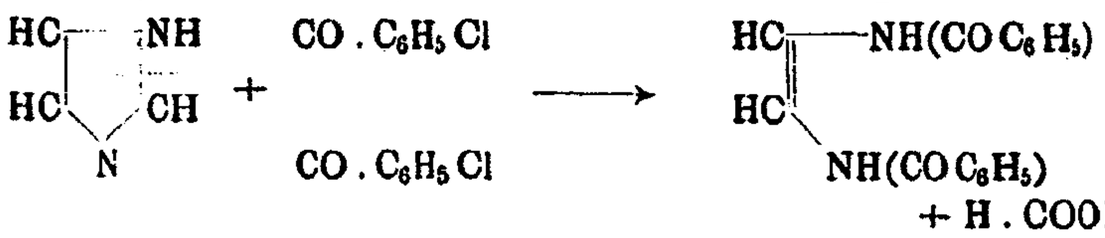
[2]) Ich benutze diese Gelegenheit, um eine, wenn auch unerhebliche Unterlassung, welche ich bei der Beschreibung der Darstellung des Rhodanacetons begangen habe, hier richtig zu stellen. Das Reactionsproduct von Chloraceton und Rhodanbaryum muss vor dem ersten Aetherzusatz mit Wasser, und zwar 20 pCt. des angewandten Rhodanbaryums, versetzt werden.

549. Eug. Bamberger und B. Berlé: Ueber Dibenzoyldiamidoäthylen.

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

(Eingegangen am 29. December).

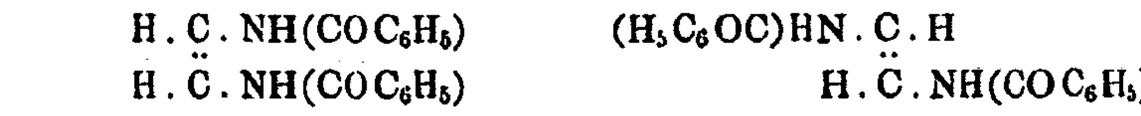
Wir haben vor etwa Jahresfrist mitgetheilt, dass Glyoxalin unter der gemeinsamen Wirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge in (Dibenzoyl-) Diamidoäthylen und Ameisensäure zerlegt wird:



Bei Verarbeitung grösserer Mengen Glyoxalin beobachteten wir, dass neben dem in theoretischer oder doch so gut wie theoretischer Menge entstehenden Dibenzoyldiamidoäthylen vom Schmelzpunkt 202 bis 203° eine zweite Substanz gebildet wird, deren Quantität indess so gering war, dass aus 30 g Glyoxalin nicht mehr wie 1—2 mgr. isolirt werden konnten. Glücklicher Weise gelang es in der Folge, diesen Nebenkörper aus dem verhältnissmässig leicht zugänglichen Hauptproduct durch kurzes Erwärmen mit Eisessig in ansehnlicherer Menge herzustellen.

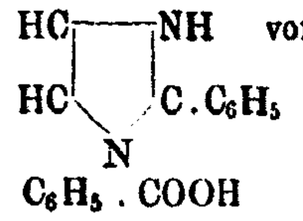
Beide Substanzen besitzen dieselbe procentische Zusammensetzung und dasselbe (ebullioskopisch bestimmte) Moleculargewicht. Wir bezeichnen sie daher als α- resp. β-Dibenzoyldiamidoäthylen. Die nicht unerheblichen physikalischen und chemischen Unterschiede, welche dieselben in starrem Zustande zeigen, bleiben auch in ihren Lösungen bestehen. Scheidet man sie aus letzteren ab, so werden sie in unverändertem Zustand — jede mit ihren specifischen Eigenschaften — zurückerhalten.

Diese Verhältnisse haben uns zu der Ueberzeugung gebracht, dass hier zwei stereomere Dibenzoyldiamidoäthylene vorliegen, deren Isomerieverhältniss demjenigen der Maleïn- und Fumarsäure entspricht:



Daraus erklärt sich auch die Thatsache, dass die Bildung isomerer Spaltungsproducte nur beim (monocyclischen) Glyoxalin, nicht aber bei den (bicyclischen) Benzimidazolen beobachtet werden konnte.

[1]) Diese Berichte XXV, 278.

Dem Einwand, dass in einer unsrer beiden Substanzen das metamere Phenylglyoxalinbenzoat  vorliegt, begegneten wir durch den Nachweis, dass weder der *a*- noch der *β*-Körper bei (5 Minuten dauerndem) Erwärmen mit alkoholischem Kali irgendwie verändert wird.

Näheres über diese (als Ergänzung unserer früheren Notiz mitgetheilten) Dinge findet man in einer ausführlichen (an die Redaction von Liebig's Annalen eingeschickten) Abhandlung.

550. F. Röhmann: Ueber die Verzuckerung von Stärke durch Blutserum.

(Eingegangen am 29. Dezember.)

Durch die Untersuchungen von M. Bial (vergl. diese Berichte XXV, Ref. 912) ist gegenüber den bisherigen unsicheren und schwankenden Angaben zum ersten Mal in einwandsfreier Weise gezeigt worden, dass das Serum des Blutes und der Lymphe ein Enzym enthält, welches unter Ausschluss jeder Bakterienwirkung die Fähigkeit besitzt, Stärke in einen reducirenden Zucker überzuführen. Aus dem Verhalten, welches eine Stärkelösung nach andauernder Einwirkung von Blutserum und hierauf erfolgter Entfernung des Eiweisses in Bezug auf ihr Reductions- und Drehungsvermögen zeigt, sowie aus der vollkommenen Vergährbarkeit des Zuckers mit Hefe schliesst M. Bial, dass der Zucker, welcher durch das Enzym des Blut- und Lymphserums aus der Stärke gebildet wird, Traubenzucker ist. Es unterscheide sich hierdurch dieses Ferment von anderen saccharificirenden Fermenten, unter deren Einfluss bekanntermaassen aus der Stärke Maltose und nur bei langer Einwirkung kleine Mengen von Traubenzucker entstehen. Während ausserdem bei den letzteren neben Maltose fast die gleiche Menge Dextrin gebildet wird, findet M. Bial Dextrine in wesentlicher Menge nur, wenn die Verzuckerung noch nicht ihren Höhepunkt erreicht hat.

Es schien mir von Werth, die bei dieser Saccharification entstehenden Producte zu isoliren und einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Die Darstellung des Zuckers gelingt leicht und sicher in folgender Weise: 100 g Kartoffelstärke werden mit 5 Liter Wasser verkleistert und nach dem Abkühlen mit 1 Liter Rinderblutserum und

zur Verhinderung der Bakterienwirkung mit 100 ccm einer 10procentigen alkoholischen Thymollösung versetzt. Dieses Gemisch bleibt 24 Stunden bei 32° C. im Brutofen stehen. Zur Entfernung des Eiweisses wird die Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag der Globuline sich eben wieder zu lösen beginnt. Ein Tropfen der Flüssigkeit färbt rothes Lakmoïdpapier eben noch schwach blau. Kocht man jetzt die Flüssigkeit auf, so scheidet sich das Eiweiss aus und man erhält eine schnell filtrirende wasserklare Flüssigkeit. Dieselbe wird auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft und mit absolutem Methylalkohol versetzt. Man erhält eine Fällung, auf die wir später noch zurückkommen und eine methylalkoholische Lösung. Letztere wird wieder zum Syrup abgedampft und dieser in das mehrfache Volumen Methylalkohol eingetragen. Der hierbei entstehende geringe Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat wird verdunstet. Das so erhaltene Methylalkoholextract erstarrt in einigen Tagen zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und zweimal aus Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse ergab für eines von den verschiedenen in dieser Weise dargestellten Präparaten folgende Werthe: Die über Chlorcalcium bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 95° C. 2.08 pCt., bei weiterem vorübergehenden Erhitzen auf 110° noch eine geringe Menge, im Ganzen 2.37 pCt. Wasser. Sie enthielten Chlor.

Aus der Titrirung mit Silbernitrat berechnete sich ein Gehalt von 13.56 pCt. Chlornatrium. Für $2\,C_6H_{12}O_6\,.\,ClNa + {}^1/_2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2.10	2.37 pCt.
$ClNa$	13.68	13.56 »

Die Elementaranalyse für die kurze Zeit bei 110° getrocknete Substanz ergab einen Gehalt von 5.82 pCt. Wasserstoff und 34.54 pCt. Kohlenstoff. $2\,C_6H_{12}O_6\,.\,ClNa$ erfordert 5.73 pCt. Wasserstoff und 34.40 pCt. Kohlenstoff.

Die Bestimmung des Reductionsvermögens mittelst einer frischbereiteten Kupferkaliumcarbonatlösung nach Ost und die Bestimmung des Drehungsvermögens im Soleil-Ventzke'schen Apparat ergaben Werthe, die zu der Annahme stimmten, dass die lufttrockenen Krystalle 84.22 pCt. Traubenzucker enthielten. Eine Lösung der Krystalle vergohr mit Hefe. Das aus der ursprünglichen saccharificirten Flüssigkeit nach dem Enteiweissen dargestellte Osazon schmolz bei 203° C., sein Stickstoffgehalt betrug 15.34 pCt. Phenylglycosazon erfordert 15.64 pCt. Stickstoff.

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass aus dem Stärkekleister unter dem Einfluss von Blutserum in der That Traubenzucker entsteht. Er scheidet sich bei dem oben geschilderten Ver-

fahren als Traubenzuckerchlornatrium aus. In einem mit 110 g lufttrockener Stärke angestellten Versuche betrug die Ausbeute 40 g.

Um festzustellen, ob und in welchem Umfange im Verlaufe des Saccharificationsprozesses Maltose entsteht, wurde derselbe in bestimmten Zeiten nach seinem Beginn unterbrochen. Die fermentirte Flüssigkeit wurde enteiweisst und mit Knapp'scher Lösung titrirt. Unter der Annahme, dass das Reductionsvermögen nur von Traubenzucker herrühre, wurde sie nach dem Einengen mit der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium versetzt und im kochenden Wasserbade etwa ein und eine halbe Stunde erhitzt. Der gesammte Niederschlag, welcher sich nach dem Abkühlen ausgeschieden hatte, wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf seinen Gehalt im Stickstoff untersucht. Er enthielt nach drei und einer halbstündigen Saccharification 12.75 pCt. Stickstoff, nach zwölfstündiger 14.76 pCt. und nach vierundzwanzigstündiger Saccharification 15.34 pCt. Stickstoff. Es deutet dies darauf hin, dass im Beginn der Fermentation neben dem Phenylglycosazon noch stickstoffärmere Osazone (Maltosazon?) vorhanden sind, dass aber die Flüssigkeit nach Ablauf der Saccharification fast nur Traubenzucker enthält.

Die Dextrine, welche sich bei der Fermentation bilden, wurden theils aus dem, wie oben beschrieben, durch Methylalkohol erzeugten Niederschlage, theils aus dem methylalkoholischen Filtrate gewonnen.

In ersterem sind sie verunreinigt mit nicht zur Saccharification gelangter Stärke und den geringen Mengen des bei der Coagulation in Lösung gebliebenen Eiweisses. Man kann beides gleichzeitig entfernen, wenn man den Niederschlag in Wasser löst und mit Tannin versetzt. Man filtrirt nach vierundzwanzigstündigem Stehen ab und fällt aus dem Filtrate durch Aethylalkohol die Dextrine aus. Dieselben sind aber, wie die Rothfärbung mit Natronlauge zeigt, mit Tannin verunreinigt, von dem sie sich auch durch oft wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol nicht vollständig befreien lassen. Es empfiehlt sich deswegen mehr in folgender Weise zu verfahren. Der durch Methylalkohol erzeugte Niederschlag wird in Wasser gelöst und mit Aethylalkohol versetzt, bis ein abfiltrirbarer Niederschlag entsteht. Hierdurch wird zunächst lösliche Stärke beseitigt. Das Filtrat wird zur Verjagung des Alkohols mit Wasser auf dem Wasserbade abgedampft und nach dem Abkühlen mit Salzsäure und Phosphorwolframsäure versetzt. Es entsteht ein relativ geringer Niederschlag, welcher noch Spuren von Eiweiss und anderen Substanzen mit niederreisst. Er wird durch ein Faltenfilter abfiltrirt. Um die Salzsäure möglichst schnell unschädlich zu machen, wird das Filtrat in dem Maasse als es filtrirt mit Barytwasser bis zur Braunfärbung von Curcumapapier versetzt. Das gesammte Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure von Baryt befreit, erhitzt und filtrirt. Diese Flüssigkeit enthält nun-

mehr neben Salzen nur noch Dextrine und Zucker. Sie wird auf dem Wasserbade concentrirt, mit verdünnter Salzsäure bis zur Rothfärbung von blauem Lakmoïdpapier angesäuert und nicht weniger als 48 Stunden in fliessendem Wasser dialysirt. Die dialysirte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft, mit 94 pCt. Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird noch einmal in wenig Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt, die Fällung wird mit Alkohol und wasserfreiem Aether gewaschen, abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet (Dextrin I). In ganz entsprechender Weise wurde das im Methylalkoholextract enthaltene Dextrin gewonnen, nachdem zuvor der Methylalkohol durch Abdampfen mit Wasser entfernt worden war. (Dextrin II).

Je nachdem man nun die Saccharification früher oder später, z. B. drei, zehn oder vierundzwanzig Stunden nach dem Zufügen des Serums zum Stärkekleister unterbricht, enthält der durch Methylalkohol erzeugte Niederschlag in verschiedener Menge, erstens lösliche Stärke (sie wird bei dem ersten Fällen mit Aethylalkohol [s. o.] mehr oder weniger vollständig entfernt), zweitens ein Dextringemisch, das sich mit Jod braun färbt und das ich deshalb als Porphyrodextrin zu bezeichnen vorschlage und drittens Dextrine, die sich mit Jod nicht färben, Achroodextrin. Das sogenannte Erythrodextrin ist nicht ein Gemenge von löslicher Stärke und Achroodextrin (solche Gemische färben sich in jeglichem Verhältnisse nur blau), sondern im Gemenge von löslicher Stärke und Porphyrodextrin, je nach dem Ueberwiegen des einen oder anderen Bestandtheils erhält man Lösungen, die sich mit Jod rothblau bis blauroth färben.

Das aus dem Methylalkoholextract erhaltene Dextrin färbt sich mit Jod nicht, besteht also nur aus Achroodextrinen.

Die in obiger Weise erhaltenen Dextringemische drehen je nach ihrer Zusammensetzung die Ebene des polarisirten Lichtes mehr oder weniger nach rechts und zeigen ein grösseres oder geringeres Reductions- und Gährungsvermögen. Das Drehungsvermögen des aschefreien, trockenen Dextringemisches I schwankte zwischen α_D + 186 bis 179; das des Dextrins II betrug α_D + 166 bis 158, 100 Theile von Dextrin I reducirten, als ob sie enthielten 6.9 bis 14.2 Theile Traubenzucker, in entsprechender Weise Dextrin II 22.9 bis 35.9.

Erhitzt man etwa 10 ccm einer $^1/_2$ bis 2 proc. Lösung im kochenden Wasserbade mit 0.5 g salzsaurem Phenylhydrazin und 0.8 g essigsaurem Natrium, so scheidet sich beim Erkalten nur ein äusserst spärlicher Niederschlag ab, welcher, wie die mikroskopische Betrachtung zeigt, neben amorphen Massen und undeutlichen krystallinischen Schollen spärliche kleine Drusen oder auch garbenförmig angeordnete Krystallaggregate enthält.

Dextrin I gährte mit Hefe nur wenig, Dextrin II stark.

551. Ossian Aschan: Zur Kenntniss der Hexahydrobenzoësäure.

(Eingegangen am 29. December.)

In dem 17. Hefte dieser Berichte[1]) ist von Markownikow eine Mittheilung über Hexahydrobenzoësäure, von ihm »Heptanaphtensäure« genannt, erschienen, welche mich zu der Publication folgender Zeilen veranlasst.

Markownikow macht, und wie es scheint, nachdrücklich, auf die Unterschiede aufmerksam, welche zwischen meinen früheren[2]) und den jetzt von ihm mitgetheilten Angaben über die Schmelz- und Siedepunkte der Hexahydrobenzoësäure und einiger ihrer Derivate bestehen. Auch mir ist dieser Umstand aufgefallen, doch scheinen mir die Differenzen zu unbedeutend, um nur darauf die Annahme einer Isomerie der von ihm und mir auf verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen zu begründen. Die meisten Bestimmungen beziehen sich nämlich auf eine höhere Temperatur, wobei die Schwierigkeiten, einen genauen und gewissenhaften Vergleich der benutzten Thermometer (es wurden solche von Anschütz angewandt) mit Normalthermometern anzustellen, fast unüberwindlich sind. Im vorliegenden Falle scheint die Annahme, dass die Abweichungen auf der Benutzung und Handhabung verschiedener Instrumente beruhen, deshalb besonders zutreffend, da es sich um einen constanten Unterschied in gleichem Sinne, welcher ca. 2° beträgt, handelt.

Differenter zeigt sich die von Markownikow erhaltene Hexahydrobenzoësäure in einer anderen Hinsicht, nämlich in ihrem auffallenden Verhalten gegen Kaliumpermanganat. Hierüber äussert er sich in folgender Weise. »Eine sehr verdünnte Chamäleonlösung wird von der alkalischen Lösung der Säure so schnell entfärbt, dass ein Unterschied mit der Benzoleïnsäure (Tetrahydrosäure) nur dann beobachtet werden kann, wenn man die Reaction mit beiden Säuren nebeneinander macht.«

Da die Kaliumpermanganatprobe von Baeyer, welche eine ausgedehnte und allgemein anerkannte Anwendung zur Diagnosticirung der organischen Körper, besonders der Säuren, als gesättigt oder ungesättigt erhalten hat, in diesem Falle versagen sollte, so habe ich das Verhalten der von mir dargestellten Hexahydrobenzoësäure zu Chamäleonlösung nochmals geprüft, und zwar mit einer sehr verdünnten Lösung des Reagens gearbeitet.

Es wurden 0.1 g der Säure, deren Reinheit durch die Analyse controllirt war[3]), in 1 ccm Sodalösung (10 pCt.) und 2 ccm Wasser

---

[1]) Diese Berichte XXV, 3355.
[2]) Ann. d. Chem. **271**, 231.
[3]) Ann. d. Chem. **271**, 262.

aufgelöst und die Lösung zuerst mit 1 Tropfen $^1/_{100}$ norm. Kaliumpermanganatlösung (auf $^1/_{100}$ norm. Oxalsäurelösung eingestellt) versetzt; erst nach 23 Minuten trat Entfärbung ein. Dieselbe Probe wurde nun weiter mit 1 ccm derselben Lösung, also mit einer Menge von 0.00032 g Kaliumpermanganat gemischt. Trotz des verschwindend kleinen Zusatzes war die Lösung noch nach $11^1/_2$ Stunden gefärbt. Eine gleiche Probe von Δ^2-Tetrahydrosäure wurde nebenan ganz in derselben Weise behandelt; sie zeigte auch nach weit grösseren Zusätzen immer eine so momentane Entfärbung, dass eine Schätzung der Entfärbungszeit unmöglich war. Aus dem Versuch geht unzweideutig hervor, dass sich die Baeyer'sche Kaliumpermanganatprobe auch in dem geschilderten Falle bewährte.

Die von mir dargestellte Säure zeigt somit ein anderes Verhalten als die Markownikow'sche Substanz. Sehr interessant finde ich die letztgenannte auch darin, dass sie allmählich bei wiederholter Behandlung mit Kaliumpermanganat ihre Reactionsfähigkeit mit diesem Agens verliert. Markownikow sagt darüber, dass sich die alkalische Lösung »bei ziemlich grosser Quantität der Säure und Anwendung starker Chamäleonlösung anfänglich nach einigen Secunden und dann nach und nach langsamer entfärbt«.

Es scheint mir indess die von Markownikow angewandte Methode zur Reinigung der Substanz, Destillation und Auspressen der durch Abkühlung erhaltenen Krystalle, keine glücklich gewählte, da die ungesättigte Säure, welche neben der völlig hydrirten Verbindung entsteht, aller Wahrscheinlichkeit nach die Δ^1-Tetrahydrosäure, welche einzig gegen Alkalien bei höherer Temperatur beständig ist, darstellt und ihr Schmelzpunkt (29°) fast vollständig mit dem der Hexahydrosäure (28°) zusammenfällt. Ich glaube, dass man eben die Kaliumpermanganatmethode zur Reinigung der Hexahydrosäure benutzen muss, um sie vollständig von den ungesättigten Säuren trennen zu können, wie es Baeyer bei der Reinigung der Hexahydrophtalsäuren gemacht hat.

Die Hydrirung der Benzoësäure mit Natriumamalgam geht nach Markownikow bedeutend langsamer von statten, als von mir angegeben. Ich weise in dieser Hinsicht auf eine frühere Publication hin[1]). Die Reinheit des Quecksilbers spielt, wie schon damals hervorgehoben, einen beschleunigenden Einfluss auf die Reaction, und die angegebene Zeit bezieht sich auf die Anwendung eines sehr reinen Amalgams. In den Fällen, wo ich kein so reines Quecksilber anwandte, hat sich die Beendigung des Processes ziemlich verzögert.

In der Mittheilung wird weiter betont, dass die von mir angewandte Δ_2-Tetrahydrosäure Benzoësäure enthielt; dieser Umstand war

[1]) Diese Berichte XXIV, 1864.

mir wohl bekannt und er ist von mir selbst wiederholt betont worden [1]). Was ich aber über die Einheitlichkeit derselben Säure gesagt habe, bezieht sich auf die Abwesenheit von isomeren Säuren in der undestillirten Substanz, und das glaube ich auch durch die Darstellung und Untersuchung des Amides und des Dibromides dargethan zu haben. Wenn Markownikow in der destillirten Substanz andere Säuren erhalten haben will, so sind seine Angaben darin mangelhaft, dass die Darstellung wohlcharakterisirter Derivate derselben unterblieb; sollten sie sich als richtig herausstellen, so würden meine Resultate dadurch nicht berührt. Eine mehrmalige Destillation einer so leicht veränderlichen Substanz wie die Δ_2-Tetrahydrosäure kann leicht mehr oder weniger durchgreifende Veränderungen oder Umlagerungen herbeiführen. Ich habe selbst auf ihre Umlagerung bei der Destillation in ein indifferentes Oel früher hingewiesen [2]).

Was die Umwandlung der Δ_2-Tetrahydrosäure in Benzoësäure bei dem Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure betrifft, so ist sie weniger auffallend, als es beim ersten Betrachten scheint. Sie ist eine secundäre Reaction, welche auf der Einwirkung des bei dem Hauptprocesse der weiteren Hydrirung der Tetrahydrosäure auftretenden freien Jods beruht. Die Umwandlung der Terpene in Cymol, einiger Campherarten in Carvacrol u. s. w. stellten ganz analoge Reactionen dar.

Es liegt jetzt auch eine Neubestimmung des Krystallwassers in dem Calciumsalze der Hexahydrosäure vor; von Markownikow wurde dasselbe zu 5 Molekülen, von mir zu 4 Molekülen bestimmt. Die zwei Präparate, worauf sich meine früheren Angaben bezogen, waren aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zuerst an der Luft zur Gewichtsconstanz liegen lassen, bevor die Bestimmung vorgenommen wurde. Markownikow liess sein Salz, das aus Wasser umkrystallisirt war, nur eine Stunde an der Luft und nachher im Exsiccator bis zum constanten Gewicht liegen. Die neue Bestimmung zeigt Folgendes:

Ber. für $(C_4H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$ — 23.43 pCt. Krystallwasser, gef. 21.56 pCt. [3])
» » $(C_2H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$ — 19.70 » » » 20.04 » [4])

Ob nun der Ueberschuss an Wasser, welcher nach dem einstündigen Liegen an der Luft über der Menge, die erst im Exsiccator oder beim Erhitzen entweicht, an dem Salz constatirt werden konnte, wirklich auf dem Vorhandensein noch eines Moleküles Krystallwasser beruht, oder ob es sich um mechanisch adhärirende Feuchtigkeit

---

[1]) Ann. d. Chem. 271, 236, 248, 261.
[2]) Ann. d. Chem. 271, 236.
[3]) Abgepresst und 1 Stunde an der Luft getrocknet.
[4]) An der Luft bis zum constanten Gewicht getrocknet.

handelt, lasse ich unentschieden. Allerdings lässt sich dieses »Molekül« schwerlich bestimmen, da es schon gleichzeitig mit der übrigen Feuchtigkeit entweicht.

Einige andere Umstände, zum Beispiel die Oxydirbarkeit der Δ_2-Tetrahydrosäure durch die Luft und das specifische Gewicht des Methylesters, habe ich, wegen Mangel an Material, noch nicht Gelegenheit gehabt von Neuem zu prüfen. Falls es sich hier wirklich um nicht zutreffende Angaben handelt, wird es mir angelegen sein, dieselben zu berichtigen, und bin ich in dem Falle Markownikow für die Hinweise auf dieselben aufrichtig dankbar.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, 22. December 1892.

---

552. Ossian Aschan: Ueber die in den Erdölen aus Baku vorkommenden Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. December.)

Im Folgenden möchte ich eine Zusammenstellung der Resultate, die aus den früher[1]) mitgetheilten Ergebnissen der Untersuchung über das oben genannte Thema hervorgehen, in aller Kürze mittheilen. Ich bemerke zugleich, dass ich die Arbeit keineswegs als völlig abgeschlossen betrachte, dass ich aber dieselbe, wegen einer brieflichen Reclamation seitens des Hrn. Markownikow, welcher die am leichtesten zugänglichen Säuren dieser Reihe zuerst isolirt hat und die weitere Bearbeitung derselben in Anspruch nimmt, wenigstens vorläufig aufzugeben gedenke. Wenn die Arbeit also in Folge dieser Umstände, nicht den wünschenswerthen Abschluss erhalten hat und die wirkliche Natur der Naphtensäuren noch verborgen bleibt, sehe ich mich doch zu dieser Publication veranlasst, um meine Ansicht in dieser Hinsicht klarzulegen und etwaigen Missverständnissen[2]) vorzubeugen. Am Schlusse dieser Mittheilung sind schliesslich einige weitere Versuche beschrieben, welche theils älteren, theils jüngsten Datums sind.

Als die Untersuchung begonnen wurde, war die Ansicht ziemlich verbreitet und wohl auch allgemein angenommen: 1) dass die Naphtensäuren Derivate der Naphtene und zwar die Carbonsäuren derselben darstellten, was zuerst Markownikow ausgesprochen hat[3]); 2) weil

[1]) Diese Berichte XXIII, 867; XXIV, 2710; vergl. auch XXIV, 1864 und 2617.

[2]) Vergl. Zaloziecki, Chemiker-Zeitung 1892, 905.

[3]) Journ. d russ. phys.-chem. Gesellsch. 1883, (1), 237 und 307.

die Naphtene nach verschiedenen aus dem Moskauer Laboratorium stammenden Experimenten als Hexahydrobenzole aufgefasst wurden, dass die entsprechenden Naphtensäuren mit den hexahydroaromatischen Monocarbonsäuren identisch seien; dieser Satz ergiebt sich als logischer Schluss aus den oben angegebenen Prämissen und ist von Krämer und Böttcher angedeutet worden[1]), wenn auch nicht gerade ausgesprochen; ich selbst habe in dem ersten Theile der Untersuchung, welche sich hauptsächlich auf die Reindarstellung der niedriger siedenden Naphtensäuren bezog, auf die Wahrscheinlichkeit dieser hypothetischen Anschauungsweise hingewiesen.

Die weitere Bearbeitung des Materials bezweckte nun die experimentelle Begründung resp. Richtigstellung eben dieser Annahme. Das Ziel wollte ich in folgender Weise erreichen: 1) durch Ueberführung einer Naphtensäure in den zugehörigen Kohlenwasserstoff und die Vergleichung desselben mit dem entsprechenden Naphten; 2) durch die synthetische Darstellung einer hexahydrirten aromatischen Monocarbonsäure einen Vergleich mit der Naphtensäure derselben Zusammensetzung zu bewerkstelligen.

Erstens erhielt ich, diese Gedanken verfolgend, bei der Reduction der Heptanaphtencarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, welcher gesättigt war und demnach zu der Polymethylenreihe gehörte, was weiter durch Bestimmung der Molecularrefraction bestätigt wurde; seine physikalischen Eigenschaften stimmten mit denen des Octonaphtens von Markownikow (Siedepunkt 119°) so gut überein, dass ich nicht an der Identität der beiden Kohlenwasserstoffe zweifeln konnte, um so weniger, da ich aus dem erhaltenen Körper durch Oxydation mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure erhielt, welche sich, allerdings mit schlechter Ausbeute, in ein wohlcharakterisirtes *m*-Xylolderivat, das Trinitro(*m*)xylol vom Schmelzpunkt 180° verwandeln liess, ebenso wie Markownikow das Octonaphten in denselben Körper verwandelte. Durch diesen Befund schien die Zusammengehörigkeit der niedrigeren Naphtensäuren mit den Naphtenen bewiesen, was ich auch ausgesprochen habe.

Um so mehr mussten die Ergebnisse überraschen, welche aus dem synthetischen Theil der Untersuchung hervorgingen. Nachdem es mir gelang, die völlige Hydrirung der Benzoësäure durchzuführen und die Hexahydrobenzoësäure[2]), $C_7H_{12}O_2$, darzustellen, zeigte es sich, dass dieser Körper mit der von mir aus dem Naphtensäuregemenge isolirten Hexanaphtencarbonsäure, die man als das nächst-

[1]) Diese Berichte XX, 599.

[2]) Die Hexahydrobenzoësäure war inzwischen auch von Hrn. Markownikow dargestellt worden; vergl. diese Berichte XXV, 370.

niedrigere Homologe der Heptanaphtencarbonsäure ansehen musste, nicht identisch war; die physikalischen Constanten wichen nämlich erheblich von einander ab.

Dieser Widerspruch konnte nun darauf beruhen, dass die aus dem Erdöl erhaltenen beiden Säuren $C_8H_{14}O_2$ und $C_7H_{12}O_2$ nicht homolog wären, sondern verschiedenen Polymethylenreihen angehören könnten. Indess läset der Umstand, dass die beiden Naphtensäuren ein ganz ähnliches chemisches Verhalten zeigen, dass ihre Derivate, wie die charakteristischen Calcium- und Baryumsalze und die Amide äusserlich zum Verwechseln ähnlich sind, und schliesslich, dass sie in einem und demselben natürlich gebildeten Material vorkommen, kaum einen Zweifel über ihre nahe Verwandtschaft.

Eher bin ich nunmehr geneigt, die Ansicht, die Naphtensäuren seien Derivate der Naphtene, soweit diese Kohlenwasserstoffe[1]) als ausschliesslich aus den Hexahydrobenzolen bestehend angenommen werden, zu verlassen, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil es nicht möglich war, die Hexahydrobenzoësäure in dem Naphtensäuregemisch aufzufinden.

Da der Siedepunkt des Methylesters der genannten Säure nunmehr bekannt war, nahm ich nämlich den Versuch vor, diesen Körper aus dem Gemenge der Naphtensäureester womöglich zu isoliren. Es stand mir von dem früheren Theil der Arbeit ein besonders geeignetes Material zum Gebot, nämlich die um 180° siedende Zwischenfraction, welche bei der Isolirung der beiden Naphtensäuren $C_7H_{12}O_2$ und $C_8H_{14}O_2$ zurückgeblieben und demnach schon vielfach durchfractionirt war.

Nach weiterer 15maliger Destillation wurden 22 g eines bei 178—181° ziemlich constant siedenden Methylesters erhalten. Die daraus isolirte Säure (16 g) zeigte den Siedepunkt 228—231° (Quecks. im Dampf), und konnte also Hexahydrobenzoësäure (Siedep. 232 bis 233°) enthalten; im Uebrigen glich sie überaus den Naphtensäuren, entfärbte eine Bromlösung nicht und war gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung beständig.

Ich versuchte zuerst die Abscheidung durch Ausfrieren zu bewerkstelligen, und hierzu wurde die während des letzten Winters zeitweise herrschende starke Winterkälte benutzt. Eine Probe wurde erst während 24 Stunden einer Temperatur von —15° bis —18° ausgesetzt; es fand keine Ausscheidung statt. Jetzt wurden einige Krystalle fester Hexahydrosäure zugeführt und bei etwa derselben Temperatur stehen gelassen; nach weiteren 24 Stunden hatten sich die zugesetzten Krystalle aufgelöst, es schied sich aber auch jetzt nichts Festes ab.

---

[1]) Die benutzten Benennungen: Naphten und Naphtensäuren beziehen sich hier wie auch im Folgenden auf die niedrigeren Homologen dieser Reihen.

9 g der Säure wurde nun in das Amid übergeführt, nämlich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid, Abdestilliren des Phosphoroxychlorids und Eintröpfeln des über 160° siedenden farblosen Oeles in bei 0° gesättigtes alkoholisches Ammoniak unter Abkühlen. Das nach dem Abdampfen des Alkohols zurückgebliebene und mit kaltem Wasser ausgewaschene Amid wurde einer fractionirten Krystallisation aus kochendem Wasser unterzogen; es war anzunehmen, dass das Amid der Heptanaphtensäure als in Wasser schwerer löslich zuerst auskrystallisiren würde, während das leichter lösliche Hexahydrobenzamid, falls es vorhanden war, in den Mutterlaugen zu suchen war. Es bot auch keine Schwierigkeit, eine grössere Menge des Naphtensäureamides, welches aus Aether-Ligroïn umkrystallisirt den Schmp. 133° zeigte, zu erhalten; dagegen war es unmöglich, aus den leichter löslichen Antheilen einen Körper mit den Eigenschaften des Hexahydrobenzamides (Schmp. 184°) zu isoliren. Diese Fractionen besassen theilweise eine butterartige Consistenz. Der Schmelzpunkt lag regelmässig unter 100° und unter dem Mikroskop zeigten dieselben kein einheitliches Aussehen.

Die noch restirenden 4 g der Säure wurden in ammoniakhaltigem Wasser aufgelöst und in sechs Portionen mit je 0.88 g in Wasser gelösten Silbernitrats ausgefällt, die Fractionen des Silbersalzes scharf abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, auf Porcellan gestrichen und schliesslich im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die Analysen ergaben:

	Berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$	Berechnet für $C_8H_{13}O_2Ag$	Gefunden					
Ag	45.96	43.42	40.49	42.08	42.33	43.00	42.43	42.79 pCt.

Auch dieser Versuch führte also zu dem Ergebniss, dass keine Hexahydrobenzoësäure, $C_7H_{12}O_2$, in der verarbeiteten Säure vorhanden war, denn sonst hätte die letzte Fraction höhere Zahlen ergeben, wie die für Heptanaphtencarbonsäure berechneten. Eigenthümlicher Weise zeigt sich dagegen diese Säure durch eine höher moleculare verunreinigt.

Wenn nun die Naphtensäuren aus Säuren der Hexahydrobenzoëreihe beständen, so musste es befremden, wenn das niedrigste Glied, die Hexahydrobenzoësäure selbst, unter denselben fehlen würde. Die zu den beschriebenen Versuchen angewandte Menge war aus einer sehr grossen Quantität ursprünglich verarbeiteter roher Naphtensäure (circa 100 kg [1])) herausfractionirt; es hätte sich fast alle Hexahydrosäure in dieser Fraction ansammeln und, wenn vorhanden, wenigstens theilweise isoliren lassen müssen, nachdem ihre Eigenschaften erkannt worden waren. Da nun keine Spur der Säure erhalten werden konnte,

[1]) Diese Berichte XXIII, 869.

ist der Schluss berechtigt, dass die niedrigeren Naphtensäuren mit den hexahydroaromatischen Säuren nicht identisch sind und somit keine Hexamethylenderivate darstellen.

Diesem Schluss steht, wie schon hervorgehoben, der Umstand entgegen, dass die Heptanaphtensäure, $C_8H_{14}O_2$, bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 220—240° einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} lieferte, der die Eigenschaften des Octonaphtens, welcher von Markownikow als mit Hexahydro-*m*-xylol identisch angesehen wird, mit guter Uebereinstimmung zeigte; man konnte demnach die genannte Säure als Hexahydro-*m*-toluylsäure ansprechen.

Folgende Erwägungen scheinen indess die Beweiskräftigkeit dieses Befundes zu beeinträchtigen. Erstens musste, mit Bezugnahme auf die Eigenschaften der bekannten Homologen, die Hexahydro-*m*-xylylsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper sein und auch einen höheren Siedepunkt besitzen, als die Heptanaphtencarbonsäure, die dazu noch flüssig ist und auch bei starkem und langwierigem Abkühlen nicht erstarrt. Hierzu kommt, dass die Reduction bei einer hohen Temperatur ausgeführt worden, bei welcher das Eintreten anderer Lagerungsverhältnisse innerhalb des Moleküls schon möglich ist. Aehnliche von Umlagerungen begleitete Reactionen sind bekannt; so zeigt z. B. die von Wreden beobachtete Bildung des Tetra- und Hexahydro-*m*-xylols bei der Behandlung der Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure eine ebenso eigenthümliche und dabei ziemlich leicht verlaufende Umwandlung eines Tetramethylensystemes in ein Hexamethylensystem.

Der beobachtete Widerspruch könnte aber auch scheinbar sein, und zwar wäre derselbe durch die folgenden Erwägungen erklärlich, welche die Naphtene selbst betreffen. Diese Kohlenwasserstoffe sind durch verschiedene Reactionen in Derivate des Benzols umgewandelt, doch ist es niemals gelungen, diese Umwandlungen mit einer auch nur annähernd quantitativen Ausbeute zu bewerkstelligen. Es ist die Einheitlichkeit der Naphtene keineswegs bewiesen. Sie können auch Gemenge mehrerer Isomeren darstellen, welche sich durch die Verschiedenheit der in ihnen enthaltenen Polymethylenkerne unterscheiden. So könnte z. B. der Naphtenkohlenwasserstoff C_8H_{16}, ausser dem Dimethylhexamethylen (Hexahydroxylol), $C_6H_{10}(CH_3)_2$, dessen Vorkommen darin nachgewiesen worden ist, ein Trimethylpentamethylen, $C_5H_7(CH_3)_3$, oder ein Tetramethyltetramethylen, $C_4H_4(CH_3)_4$, u. s. w. enthalten, um nur die methylirten Abkömmlinge verschiedener Polymethylenkerne anzugeben. Es ist ausserdem wahrscheinlich, was die Annahme auch plausibel macht, dass der Siedepunkt und das spec. Gewicht die einzigen bis jetzt allgemeiner angewandten physikalischen Merkmale, wodurch die Naphtene unterschieden werden, bei diesen so ähnlich aufgebauten

Kohlenwasserstoffen keine grossen Differenzen aufweisen würden. Es drängt sich mit einem Wort die Frage auf, warum die Naphtene ausschliesslich aus den in Bezug auf Beständigkeit weniger bevorzugten Hexamethylenhomologen, in deren Molekülen eine Spannung vorhanden ist, bestehen sollten, während z. B. die beständigeren Pentamethylenderivate fehlen. Eine Ursache könnte in der Annahme gesucht werden, die Naphtene seien secundäre Bildungen, die sich durch Hydrirungsprocesse aus ursprünglich entstandenen Benzolkohlenwasserstoffen ableiten. Indessen wird die Theorie von Engler immer mehr und mehr wahrscheinlich, wonach das Erdöl bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur gebildet worden, welche die Entstehung des Benzols und seiner Homologen durch pyrogene Reactionen nicht mehr zulässt; dieselben sind also eher als secundäre Producte einer Oxydation der Naphtene selbst zu betrachten.

Wären isomere Kohlenwasserstoffe aus anderen Polymethylenreihen in dem russischen Erdöl vorhanden, so wären sie kaum von den Hexamethylenderivaten durch fractionirte Destillation zu trennen; in diesem Falle *müssen* die *somit isolirten Kohlenwasserstoffe Mischungen* sein. Es ist an dieser Stelle daran zu erinnern, dass die Siedepunkte und spec. Gewichte der niedrigeren Naphtene in der That mit denen der entsprechenden Hexahydrobenzole nicht ganz übereinstimmen.

Die oben gemachte Annahme würde die Entstehung eines Kohlenwasserstoffs C_8H_{16}, der die Eigenschaften des Octonaphtens aufweist, aus einer Säure $C_8H_{14}O_2$, auch wenn diese keine hexahydroaromatische wäre, erklären. Andererseits würde damit auch die auffällige Erscheinung, dass die Naphtensäuren zu einer anderen Reihe gehören als die in demselben natürlichen Material vorkommenden Naphtene, in einer natürlicheren Beleuchtung dastehen.

Um aber den hypothetischen Grund zu verlassen, steht es nach meiner Ansicht fest, dass die Naphtensäuren zu einer anderen Polymethylenreihe als die Naphtene gehören — falls die letztgenannten ausschliesslich als Hexamethylenderivate (Hexahydrobenzole) aufgefasst werden.

Die von mir schon vor etwa einem Jahre ausgesprochene Ansicht [1]), dass die Hexahydrobenzoësäure mit Hexanaphtencarbonsäure nicht identisch, sondern isomer ist, hat Hrn. Zaloziecki [2]) zu einer Publication veranlasst, worin er unter Anderm nach einer ausführlichen Darlegung zu der eigenthümlichen Behauptung kommt, dass die Existenz von Isomeren der Hexahydrobenzoësäure unmöglich wäre, nachdem nachgewiesen, dass sie nur in einer einzigen geometrischen Modification darstellbar war. Eine flüchtige Berechnung

[1]) Diese Berichte XXIV, 2618.
[2]) Chemiker-Zeitung 1892, S. 905.

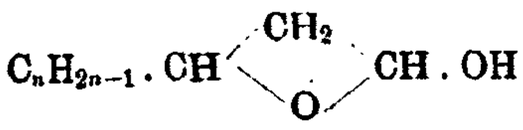
hat nun ergeben, dass wenigstens 17 structurisomere Säuren $C_7H_{12}O_2$ von dem Polymethylentypus, nämlich 8 Monocarbonsäuren der Trimethylen-, 7 der Tetramethylen- und 3 der Pentamethylenreihe möglich sind; vielleicht lässt sich diese Anzahl bei genauerer Durchsicht noch vermehren. Man hat also für die mit der Hexahydrobenzoësäure isomere Hexanaphtencarbonsäure unter vielen möglichen Formeln die Wahl zu treffen.

Hr. Zaloziecki weist im Gegentheil, auf die angebliche Nichtexistenz dieser Isomeren sich stützend, nochmals auf seine Theorie hin, die Naphtensäuren seien sogenannte »Lactoalkohole«. Da er dabei auch die von mir bearbeiteten Säuren, also die mit niedigerem Kohlenstoffgehalt, zu dieser eigenthümlichen Körperklasse rechnet, sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Die wichtigsten Reactionen, welche einen Körper als ein Carboxylderivat charakterisiren, sind die folgenden: Röthen des feuchten Lakmuspapiers; Salzbildung mit Carbonaten unter Austreiben der Kohlensäure; Esterbildung durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf seine alkoholische Lösung; Bildung eines Chlorides bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid; Esterbildung unter starker Wärmeentwicklung beim Mischen des Chlorids mit absolutem Alkohol; Bildung eines Amides bei der Einwirkung des Chlorides auf Ammoniumcarbonat, alkoholisches Ammoniak und auf wässriges Ammoniak; Bildung eines Nitrils aus dem Amid durch Wasserabspaltung; Uebergang des Amides in ein Amin unter Kohlendioxydabspaltung bei der Einwirkung von alkalischer Bromlösung. — Alle diese Reactionen sind bei den von mir untersuchten Naphtensäuren ausgeführt worden. Nun wird gefragt: Ist der Schluss berechtigt, dass die letztgenannten Verbindungen wirkliche Carbonsäuren darstellen? Ich glaube, jedermann wird die Antwort bejahend abgeben.

Nicht so Hr. Zaloziecki. Für ihn sind diese Reactionen keine Beweise. Die Umwandlung des Säureamides in ein Amin »kann jedoch«, um ein Beispiel zu geben, »durch eine Tautomerie dieser Verbindungen erklärt werden«.

Gegen Einwände dieser Art wird allerdings jede weitere Argumentation aussichtslos; doch muss hervorgehoben werden, dass, wenn den Naphtensäuren die von Zaloziecki gegebene Constitution[1]):



zukäme, sie, gleich anderen Oxyden der Fettreihe, ziemlich leicht, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoffsäure unter Aufnahme von Salzsäure und Spaltung der Oxydbindung reagiren

[1]) Diese Berichte XXIV, 1808.

müssten. Bei den niedrigeren Naphtensäuren tritt keine Einwirkung ein, selbst nicht beim Erhitzen mit dem Agens auf 250°. Andererseits müssten die nach der obigen Formel constituirten Körper leicht mit Kaliumpermanganat reagiren, weil sie Alkohole sind; die Naphtensäuren zeigen sich indess in dieser Hinsicht ganz beständig.

Zuletzt sei noch über den Verlauf der Oxydation der Heptanaphtencarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$, berichtet, welche Operation diesmal mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorgenommen wurde. Bei einer früheren Gelegenheit[1]), wobei Salpetersäure als oxydirendes Agens angewandt wurde, hatte ich gefunden, dass keine andere Fettsäure als Essigsäure bei der Oxydation gebildet wird und dass die unter den Producten derselben auftretende ölige, wasserunlösliche Säure nichts anderes als unveränderte Heptanaphtensäure darstellt; ausserdem wurde Kohlensäure, Oxalsäure und eine nicht krystallisirbare, wasserlösliche Säure mehrwerthiger Natur erhalten. Da Herr Zaloziecki[2]) behauptet, er habe bei der Oxydation seiner Säuren höhere Fettsäuren erhalten, was er als Beweis für ihre Natur als »Lactoalkohole« gelten lassen will, so hatte es ein gewisses Interesse, die Oxydation einer niedrigeren Naphtensäure nochmals und unter Anwendung grösserer Mengen und desselben Oxydationsmittels, wie das von dem genannten Autor angewandte, zu wiederholen.

4 g reiner Heptanaphtensäure wurden ca. 3 Tage mit 200 g Kaliumbichromat, 300 g Schwefelsäure und 1600 g Wasser (die von Zaloziecki angewandten Mengen) gekocht, bis die Reaction beendet war; es fand während derselben eine reichliche Kohlensäureentwicklung statt. Nachher wurde mit Wasserdampf destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte, das Destillat mit Natron neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingeengt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und die ölige abgeschiedene Schicht unter vorsichtigem Umschütteln in Aether aufgenommen. Die separirte Aetherlösung wurde wiederholt im Separator mit neuen Mengen Wasser ausgeschüttelt, diese Portionen gesammelt, mit der früher abseparirten wässrigen Schicht vereinigt und von neuem Wasserdampf in diese Flüssigkeit eingeleitet. Das sauer reagirende Destillat, worin keine Oeltropfen mehr zu sehen waren, wurde jetzt mit Soda genau neutralisirt und eingedampft. Man erhielt einen zu undeutlichen, hygroskopischen Nadeln erstarrenden Rückstand, der 3.5 g wog und die Essigätherreaction ganz deutlich gab; seine wässrige Lösung wurde in 5 gleich grossen Fractionen mit Silbernitrat gefällt. Es fiel schon beim ersten Zusatz ein in deutlichen platten Prismen krystallisirender

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2714.

[2]) Chemiker-Zeitung 1892, 906.

Niederschlag aus; die übrigen Fractionen sahen ganz ähnlich aus. Nach dem Absaugen, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen im Exsiccator, wobei Graufärbung eintrat, wurden bei der Analyse folgende Zahlen erhalten:

Ber. für $C_2H_3O_2Ag$		Gefunden				
Ag	64.67	64.10	64.57	64.54	64.57	64.18 pCt.

Das Salz bestand also ausschliesslich aus essigsaurem Silber.

Aus der ätherischen Lösung, welche die öligen, mit Wasserdampf flüchtigen Säuren enthielt, wurde der Aether verdampft und der Rückstand destillirt. Das Thermometer stieg sehr rasch bis auf 230°, und bis auf 237° gingen nur einige Tropfen über; bei dem Siedepunkt der Heptanaphtencarbonsäure, 237—239° (Quecksilber im Dampf), destillirte die ganze Menge über, und in dieser Weise wurden 13 g der ursprünglichen Säure zurückerhalten. 3 g dieser Säure wurden mit der berechneten Quantität Silbernitrat in 4 Fractionen ausgefällt, die bei der Analyse den unten angegebenen Silbergehalt aufwiesen:

Ag	43.02	43.32	43.39	43.12 pCt.

Für heptanaphtencarbonsaures Silber, $C_8H_{13}O_2.Ag$, berechnet sich Ag = 43.37 pCt. Die ölige Säure bestand demnach aus unangegriffenem Ausgangsmaterial.

Die nach der ersten Destillation zurückgebliebene Chromalaunlösung wurde eingeengt und von auskrystallisirten unorganischen Salzen getrennt. Aether nahm daraus eine Säure auf, welche stark sauer reagirte und in Wasser leicht löslich war. Nach etwa 12maligem Ausschütteln wurde die Aetherlösung vereinigt, filtrirt und der Aether abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser aufgelöst, von Spuren eines Oeles abfiltrirt und nachher über Schwefelsäure hingestellt. Nach einigen Tagen krystallisirte eine Säure in grossen Rhomboëdern aus; als ihre Menge nicht mehr zunahm, wurde sie von der dicken Mutterlauge auf porösen Platten befreit und von Neuem aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die Säure schmolz jetzt bei 180—181°, sublimirte ohne Zersetzung unter Verbreitung des stechenden Geruches, welchen Bernsteinsäure bei dem Erhitzen abgiebt. Die Identität des Productes mit dieser Säure wurde durch die Darstellung des in kochendem Wasser fast unlöslichen, charakteristischen Baryumsalzes bewiesen. Das Salz war wasserfrei: 0.2144 g gaben nach 3stündigem Erhitzen auf 130° nur 0.0005 g ab; die Baryumbestimmung ergab:

Ber. für $C_4H_4O_4.Ba$		Gefunden
Ba	54.15	53.99 pCt.

Hieraus geht hervor, dass Bernsteinsäure bei der Reaction gebildet wird; ausserdem entsteht eine in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirende Säure, welche nicht gereinigt und identificirt werden

konnte. Auch Oxalsäure ist in der Oxydationsflüssigkeit vorhanden, obwohl nur spurenweise; sie wurde in derselben qualitativ nachgewiesen.

Irgend eine Formel für die Heptanaphtencarbonsäure auf dieses Ergebniss der Oxydation zu gründen, wäre aussichtslos, da sowohl Essigsäure und Kohlensäure, wie Bernsteinsäure und Oxalsäure häufig bei Oxydationen auftreten. Nur kann man aus der Bildung der Essigsäure schliessen, dass wenigstens eine tertiär gebundene Methylgruppe in ihrem Moleküle vorhanden ist. Das Fehlen höherer Fettsäuren unter den Producten der Oxydation zeigt, dass keine längere offene Kette in der Heptanaphtencarbonsäure vorkommt.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, im December 1892.

---

553. C. Schall: Notiz über Brasilinmethyläther[1]).

(Eingegangen am 19. December.)

Auf Grund der Alkaliunlöslichkeit des von Hrn. Dralle und mir zuerst dargestellten Brasilinmethyläthers, sowie da es nicht gelang denselben noch höher zu methyliren oder zu acetyliren, hielten wir denselben für Brasilin mit vollständig alkylirten Hydroxylgruppen. Wir waren durchaus berechtigt, deren vier anzunehmen, da vollständig analysirte Tetracetylderivate des Brasilins vorlagen (diese Berichte XVII, 685; XVIII, 1139; XXII, 1552).

Trotzdem fielen uns die zu niedrigen Procentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff auf, die wir bei Verbrennung unseres Methyläthers erhielten. Da der letztere leicht verschmiert (l. c. XXIII, 1430), so wurde zunächst als Ursache jener zu niedrigen Zahlen an eine schwer zu entfernende Beimengung sauerstoffreicherer Abkömmlinge des Aethers gedacht.

Die (l. c. XX, 3365) angeführten Analysenresultate stimmen besser auf die Formel $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$ eines Trimethyläthers, welche 69.51 pCt.[2]) Kohlenstoff und 6.11 pCt. Wasserstoff verlangt.

Aber sämmtliche, bisher dargestellte Derivate des Methyläthers zeigen mit wenigen Ausnahmen bessere Uebereinstimmung gegenüber den ermittelten Procenten bei Annahme von drei statt vier Methoxylen.

Die für Dibromtetramethylbrasilin berechneten 32.00 pCt. Brom (l. c. XXII, 1433) stimmen mit den gefundenen Zahlen weniger als die 33.15 pCt. Brom, welche ein Dibromtrimethylbrasilinäther $= C_{16}H_9Br_2O_5(CH_3)_3$ fordert.

[1]) Diese Berichte XX, 2365.

[2]) l. c. XXI, 3013 steht in Folge eines Druckfehlers 69.15 pCt. Kohlenstoff statt 69.51 pCt.

Bei dem Dibromdibromid = $C_{16}H_6Br_2O_5(CH_3)_4Br_2$ (l. c. XXI, 3015) und bei dem essigsäurehaltigen Monobromdibromid[1]) (l. c. XXII, 1432), welche beide nicht umkrystallisirbar, stimmen die Resultate der Analyse weder auf drei noch vier Methoxyle gut. Dieses sind die erwähnten Ausnahmen.

Bei dem essigsäurehaltigen Dibromdibromid (l. c. XXII, 1433) weisen dagegen die gefundenen Werthe direct auf drei Methoxyle hin, da die Formel $C_{16}H_7Br_2O_5(CH_3)_3Br_2 + 2(C_2H_4O_2)$ verlangt 35.80 pCt. Kohlenstoff, 2.84 pCt. Wasserstoff, Brom (Gesammt) 45.45 pCt., Brom (abspaltbar) 22.73 pCt. und Krystallessigsäure 8.52 pCt.

Damit sind alle Derivate unseres Brasilinmethyläthers bis auf die Monobromverbindung (l. c. XXI, 3014)[2]) besprochen. Hier war der Wasserstoffgehalt für einen trimethylirten Brasilinabkömmling viel zu hoch gefunden worden. Ich habe inzwischen eine grössere Menge der bromirten Substanz durch fortgesetzte Umkrystallisation möglichst gereinigt. (Da bei der Darstellung nur 1 Atom Brom auf 1 Mol. Aether zugefügt wird, bleibt etwas des letzteren leicht beigemengt.) Der bei 184—185° C. corr. schmelzende Körper gab als Mittel zweier Verbrennungen Kohlenstoff = 55.945 pCt.; Wasserstoff = 4.715 pCt., während Monobromtrimethylbrasilin = $C_{16}H_{10}BrO_5(CH_3)_3$ verlangt Kohlenstoff 56.02 pCt.; Wasserstoff = 4.64 pCt. Bromgehalt für das Trimethylderivat = 19.65 pCt., für die tetramethylirte Substanz = 19.00 pCt. Gefunden 18.81 pCt.

Ferner wollte ich auf den Brasilinäther schliesslich die Methoxylbestimmungsmethode Zeisel's anwenden. Inzwischen lief aber eine Privatmittheilung seitens des Hern. J. Herzig ein, des Inhalts, dass er, in der Absicht, die Spaltung durch alkoholisches Kali bei dem methylirten Brasilin zu versuchen, das letztere verbrannt und die gleichen, zu niedrigen Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente wie einst Dralle und ich erhalten habe. Ausserdem vermochte er nach der Zeisel'schen Methode nur drei Methyle als Jodmethyl aus dem Brasilinäther abzuspalten[3]). Ob indessen durch letzteres Verfahren immer und in jedem Fall alles an Hydroxyl gebundene Methyl und zwar durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1.68 spec. Gewicht abgespalten wird, darüber ist ein Zweifel erlaubt.

[1]) Hier ist unter der Rubrik: Berechnet statt der gegebenen Zahlen zu setzen 22.89 pCt. Brom (abspaltbar) 17.17 pCt. Ac. und 41.20 pCt. Kohlenstoff.

[2]) Auch hier ist 56.70 pCt. Kohlenstoff statt 57.60 pCt. zu lesen. Ein ähnlicher unangenehmer Druckfehler findet sich noch (l. c. XXV, 20), wo es 64.00 pCt. Kohlenstoff statt 63.00 pCt. heissen muss.

[3]) Ich konnte dieses Resultat inzwischen bestätigen. Gefunden Methoxyl (OCH_3) = 27.5 pCt.: berechnet für $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$ = 28.35 pCt.

Hr. Herzig hat vergeblich das Methylbrasilin zu acetyliren versucht. Somit erschien es vor der Hand zweifelhaft, ob vier Hydroxylgruppen im Brasilin vorhanden seien. Demnach waren die Tetracetylderivate desselben einem erneuten Studium zu unterziehen.

Ich habe mich, nach Verabredung mit Hrn. Herzig, in dieser Richtung zu erneuter Prüfung entschlossen. Indessen dürfte dieselbe wohl bestätigend ausfallen, da erstens sehr sichere Analysenbefunde entschieden für die Maximalzahl von vier Acetylen im peracetylirten Brasilin sprechen[1]).

Zweitens ist es Hrn. stud. Koch unter meiner Leitung gelungen, Einwirkungsproducte von Essigsäureanhydrid auf den Brasilinmethyläther zu erhalten, deren Zusammensetzung gegenwärtig erforscht wird.

Bis zur Aufklärung der Zusammensetzung dieser Einwirkungsproducte möchte ich den endgültigen Entscheid darüber, ob in dem von Dralle und mir dargestellten Brasilinäther ein Tetra- oder (wie wahrscheinlich) Trimethyläther vorliegt, noch zurückhalten.

Diese Notiz soll die Priorität bezüglich Auffindung der Reactionsfähigkeit des Brasilinmethyläthers gegen Essigsäureanhydrid wahren.

Universitätslaboratorium Zürich. Abtheilung des Herrn Prof. V. Merz.

[1]) Vermuthlich ersetzen diese vier Acetyle im Brasilin den Wasserstoff eines alkoholischen Hydroxyls und dreier Phenolhydroxyle.

General-Versammlung vom 16. December 1892.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Der Vorsitzende eröffnet die General-Versammlung mit einem kurzen Rückblick auf die Schicksale der Gesellschaft während des abgelaufenen Jahres. Er gedenkt nochmals des schweren Schlages, welchen der Tod A. W. v. Hofmann's gebracht hat, und erinnert an die am Tage des fünfundzwanzigjährigen Bestehens der Gesellschaft veranstaltete, dem Gedächtnisse ihres unvergesslichen Stifters gewidmete Feier.

Im Uebrigen hat sich, wie der Vorsitzende bemerkt, die Thätigkeit der Gesellschaft in normaler Weise fortentwickelt. Was aber die finanzielle Lage betrifft, so ist in Folge des Anwachsens der Berichte der Fall eingetreten, dass in diesem Jahre die Ausgaben grösser als die Einnahmen sind, worüber der Bericht des Hrn. Schatzmeisters nähere Auskunft giebt. Wie sehr der Vorstand bemüht ist, diesen Uebelstand zu beseitigen, geht aus dem in der Sitzung der Gesellschaft vom 12. December verlesenen Protocoll über die Verhandlungen hervor, welche in der Vorstands-Sitzung vom 11. December stattgefunden haben.

Vom Secretariate sind die üblichen statistischen Angaben über das Jahr 1892 eingegangen.

Erstens hat die Zahl der Mitglieder, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich ist, während der letzten 4 Jahre keine wesentliche Anderung erfahren.

	20. Dec. 1889	19. Dec. 1890	18. Dec. 1891	16. Dec. 1892
Ehrenmitglieder	13	14	14	12
Ordentliche Mitglieder	2951	3080	3124	2938
Ausserordentliche Mitglieder . .	309	346	303	340
	3273	3440	3441	3290

Die Todtenliste des Jahres 1892 weist Verluste der schmerzlichsten Art auf.

Die nachstehenden Todesfälle sind zur Kenntniss des Secretariats gekommen:

Arzberger, Dr. Ed., Eisenach.
Bojanowski, Dr. V. von, Wirkl. Geh. Legationsrath, Berlin.
Brunner, Prof. Dr. G. B., Kais. russ. Wirkl. Staatsrath, Freiburg.
Forell, Dr. Nathan, Tostedt.
Hofmann, Prof. Dr. A. W. von, Geh. Reg. Rath, Berlin.
Kotikow, M. A., Generalmajor, St. Petersburg.
Lanzendörfer, A., St. Goar.
Lerch, Jos., Professor, Prag-Smichow.
Levy, Dr. S., Berlin.
Schuchardt, Dr. Theod., Görlitz.
Sella, Alessandro, Biella, Italien.
Siemens, Dr. W. von, Geh. Reg.-Rath, Berlin.
Stosch, Erich von, Berlin.
Winkelhofer, Professor E., Neulitschein, Mähren.
Wroblewsky, Dr. E., Grodno.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Dahingeschiedenen von den Sitzen.

Die publicatorische Thätigkeit der Gesellschaft ist aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

Jahrgang	1889	1890	1891	1892
Originalmittheilungen	601	784	677	553

Referate.

Jahrgang	1889	1890	1891	1892
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	392	407	412	538
Organische Chemie	540	510	652	715
Physiologische Chemie	164	144	297	290
Analytische Chemie	239	196	353	246
Summa	1335	1257	1714	1789

	1889	1890	1891	1892
Seitenzahl der Jahrgänge des redactionellen Theils d. Ber.	3387	3851	4270	3686
Seitenzahl des Referatenbandes	854	784	1006	953
Mit Nekrologen und Register .	1118	1202	1466	
Summa . .	4505	5053	5736	

Der Vorsitzende bemerkt zu diesen Tabellen, dass die das Jahr 1892 betreffenden Zahlen wegen des noch ausstehenden Schlussheftes der Berichte in der dritten Columne (Nekrologe und Register) erst im nächsten Jahre zu ergänzen seien.

Der Publications-Commission wurden in dem Zeitraum vom 18. December 1891 bis zum 16. December 1892 seitens der Redaction 98 Abhandlungen übersandt.

Von diesen wurden

24 Abhandlungen für ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet,

51 Abhandlungen wurden zur Kürzung bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. Die verlangte Aenderung ist bei 14 Abhandlungen ausgeführt worden, worauf die Aufnahme in die »Berichte« erfolgte.

Der Schatzmeister erläutert den weiter unten abgedruckten, vom Vorstande gemäss § 18 der Statuten vollzogenen financiellen Jahresbericht. Hr. K. Keferstein theilt Namens der Resivions-Commission mit, dass dieselbe die Rechnungslegung des Schatzmeisters, sowie die Belege dazu geprüft und in Ordnung befunden habe, worauf die Versammlung Decharge ertheilt. Hr. B. Genz, ebenfalls Revisor, macht die Versammlung nochmals ausdrücklich darauf aufmerksam, dass die Einnahmen der Gesellschaft erheblich mehr hinter den Ausgaben zurückgeblieben seien, als dies auf den ersten Blick bei Durchsicht des von dem Herrn Schatzmeister vorgelegten Jahresabschlusses erscheine; er betont, dass die Ausgaben der Gesellschaft 86 616.40 ℳ betragen, während an laufenden Mitgliederbeiträgen nur 80 785 ℳ eingegangen seien. Er erläutert alsdann, an welchen Stellen nach seiner Ansicht noch gespart werden könne. Hr. Tiemann erwidert, dass der Vorstand, wie schon der Herr Vorsitzende bemerkt habe, dieser Angelegenheit die grösste Aufmerksamkeit schenke, und verweist zur Begründung des Gesagten von Neuem auf den in der letzten Sitzung der Gesellschaft verlesenen Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. December. An der sich daran knüpfenden Discussion betheiligen sich auch die Herren J. F. Holtz, K. Keferstein, C. Liebermann, C. A. Martius und W. Will. Der Vorsitzende bemerkt, dass

die Einzelheiten dieser Angelegenheit nur im Schoosse des Vorstandes in gedeihlicher Weise erörtert werden können, worauf die Versammlung dem von Hrn. H. Wichelhaus gestellten und ausreichend unterstützten Antrage auf Schluss der Debatte zustimmt.

Zu Revisoren des financiellen Jahresberichtes werden für das Jahr 1893 die HHrn. K. Keferstein, L. Schaeffer und B. Genz und als Stellvertreter E. Sauer wiedergewählt.

Zu Scrutatoren werden die HHrn. F. von Dechend, H. Drehschmidt, F. Foerster, M. Freund, F. Mylius und J. Traube gewählt.

Zum Präsidenten für das Jahr 1893 wird

Herr A. von Baeyer

durch Zuruf gewählt.

Für die Jahre 1893 und 1894 werden zu Vice-Präsidenten durch Stimmzettel die Herren:

E. Fischer und Victor Meyer,

dann durch Zuruf zum Schriftführer A. Pinner, zum stellvertretenden Schriftführer H. Jahn und zum Schatzmeister J. F. Holtz, schliesslich wiederum durch Stimmzettel zu einheimischen Beisitzern die HHrn.:

G. Krämer, E. Jacobsen, O. N. Witt und C. Liebermann,

sowie zu auswärtigen Beisitzern die HHrn.:

J. Volhard, O. Wallach, Lothar Meyer und Cl. Winkler

gewählt.

Demnach ist für das Jahr 1893 der Vorstand wie folgt zusammengesetzt:

Vorstand für das Jahr 1893.

Präsident:

A. von Baeyer.

Vice-Präsidenten:

H. Landolt.	E. Fischer.
J. Wislicenus.	V. Meyer.

Schriftführer:

Ferd. Tiemann.	A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

W. Will. H. Jahn.

Bibliothekar: Schatzmeister:

S. Gabriel. J. F. Holtz.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
H. Wichelhaus.	A. Laubenheimer.
C. Scheibler.	C. Graebe.
M. Dennstedt.	C. Glaser.
A. Kossel.	Th. Curtius.
G. Kraemer.	J. Volhard.
E. Jacobsen.	O. Wallach.
O. N. Witt.	L. Meyer.
C. Liebermann.	Cl. Winkler.

Der Vorsitzende verkündet die Wahlergebnisse und bemerkt, dass der Vorstand für das Jahr 1893 vollzählig sei, wenn alle Gewählten die auf sie gefallene Wahl annehmen. Er dankt den Revisoren und Scrutatoren für die der Gesellschaft geleisteten Dienste und schliesst die Versammlung gegen 10 Uhr.

Der Vorsitzende: Der Schriftführer:

H. Landolt. F. Tiemann.

Jahres-

der Kasse der „Deutschen

		ℳ	₰	ℳ	₰
Cassabestand am 18. December 1891		.	.	337	45
Einnahmen.					
Lebenslängliche Beiträge:					
No. 98: George Young		500	—		
Jährliche Beiträge für 1892 im Laufe des Jahres eingegangen . .	ℳ 77,745.00				
Jährliche Beiträge für 1891 und für verkaufte General-Register im Laufe des Jahres eingegangen .	3,040.00				
		80,785	—		
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen vom 1./1. 1892 bis 1./7. 1892		2,976	50		
Coursgewinn auf Beiträge aus dem Auslande . .		17	25		
Gesammt-Einnahme		.	.	84,278	75
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:					
ℳ 42,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe . . .		.	.	42,574	20
Summa . .		.	.	127,190	40

Vermögens-Aufstellung am 16. December 1892.

	ℳ	₰	ℳ	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	.	.	758	15
Werthpapiere (zum Course vom 12. December 1892):				
ℳ 146,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe à 99.90	.	.	145,854	—
Summa . .	.	.	146,612	15

Bemerkung: Von den Werthpapieren sind 137,000 ℳ bei der Reichsbank hinterlegt.

Berlin, den 16. December 1892.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss

Chemischen Gesellschaft“ für 1892.

Ausgaben.		ℳ	₰	ℳ	₰
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte . . .	ℳ 40,626.50				
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 17,988.95				
		58,615	45		
Honorare:					
für zwei Gehülfen der Redaction .	ℳ 4,400.00				
für gelieferte Referate	- 4,444.30				
für Ordnen der Referate	- 2,300.00				
für Patentberichte	- 640.00				
für das Register von 1891 . . .	- 2,093.75				
		13,878	05		
Verschiedene:					
für die Bibliothek	ℳ 1,505.20				
für die Redaction	- 3,247.90				
für die Schatzmeisterei	- 1,841.80				
für das Secretariat	- 4,659.80				
für Hofmannfeier, für Kränze u. s. w.	- 2,868.20				
		14,122	90		
Gesammt-Ausgabe		.	.	**86,616**	**40**
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:					
ℳ 40,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe . . .		.	.	39,815	85
Cassabestand am 16. December 1892		.	.	758	15
Summa . .		.	.	127,190	40

Berlin, den 16. December 1892.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Für die Richtigkeit:

Dr. L. Schaeffer. **Karl Keferstein.** Dr. **B. Genz.**

Genehmigt und vollzogen:

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1892 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Ach, Dr. L., Berlin.
Aldrich, Th., Port Jefferson, New-York.
Allen, A. H., Sheffield.
Allendorf, O., Berlin.
Arif, Dr. M., Berlin.
Arnold, Dr. E., Crefeld.
Bach, Robert, Kölln a. Elbe.
Bailey, Dr. T. L., Liverpool.
Bauer, W., Karlsruhe.
Bauke, F., Rostock.
Bergmann, Fr., Marburg.
Best, O., Leipzig.
Biehringer, Dr. J., Braunschweig.
Bihan, R., München.
Binz, A., Göttingen.
Blosfeld, P., Dorpat.
Blumer, A., Kiel.
Boettiger, Dr. E., Dresden.
Bogdanowsky, Frl. W. von, Genf.
Bondzyski, Dr. St., Basel.
Boustead, W. E., Toronto, Canada.
Braem, F., Genf.
Brasch, Dr. R., Höchst a. M.
Braunschweig, E., Strassburg i. E.
Brenzinger, Dr. K., Barmen.
Brigham, C. P., Baltimore.
Bruck, P., Berlin.
Bucher, R. von, Graz.
Bukowiecki. C. von, Mülhausen.
Burkard, E., Bern.
Burwell, A. W., Strassburg i. E.
Cahn, Dr. E. Berlin.
Caldwell, W. H., Cambridge.
Cassirer, H., Wien.
Cathcart, W. R., Heidelberg.
Chalamy, L., Kischeneff, Russland.
Chalmot, G. de, Göttingen.
Chuit, Dr. Ph., Basel.
Clark, T. H., Worcester, Mass.
Cohen, E. J., Amsterdam.

Curtmann, Dr. W., Giessen.
Dahle, C. U., Arendal i. Norwegen.
Daendlicker, C., Zürich.
Dains, J. F. B., Middletown, Conn., U. S. A.
Dambmann, J. Kastel a. Rh.
Dashiell, P. J., Baltimore.
Dean, Wm. H., Wilkes-Barre, Penns.
Deckers, A., Rostock.
Dedichen, G., Kiel.
Deike, Bernhard, München.
Dennis, Prof. L. M., Ithaca, N. Y.
Dieselhorst, G., Peine.
Dymont, Th. L., London.
Eckart, Dr. C., Nürnberg.
Egger, L., Nussdorf b. Wien.
Eppens, A. München.
Erlenbach, Dr. A., Essen.
Felix, L., Genf.
Fellrath, E., Leipzig.
Fichtenholz, S., München.
Fichter, Fritz, Strassburg i. E.
Fischer, Wilhelm, Würzburg.
Flachs, A., Charlottenburg.
Fleck, Dr. H., Philadelphia, Pa.
Fleck, Dr. P., Mount Victoria, Australien.
Flint, E. R., Cliston, Mass.
Förster, Dr. Hans, Barmen.
Forster, Dr. M. O., Birmingham.
Francis, J. M., Alabama, U. S. A.
Frankforter, G. B., Berlin.
Franklin, E. C., Lawrance, Kansas.
Freinkel, M., Aachen.
Freyss, Georg, Mülhausen i. E.
Fridmann, L., Constantinopel.
Friedländer, A., München.
Fritsche, E., Jena.
Fromm, Dr. O., Berlin.
Frühstück, E., Oldenburg.
Gaule, Prof. Dr. J., Zürich.
Geisenheimer, H., Bonn.
Geisler, W., Rostock.
Georgescu, M., Berlin.
Gericke, H., Leipzig.
Goeckel, H., Leipzig.

Goedicke, R. von, St. Petersburg.
Goldberger, L. von, Budapest.
Gradenwitz, H., Berlin.
Gram, Dr. Joh., Christiania.
Gray, Dr. W., Baltimore.
Grether, Dr. Fr., Spandau.
Grilpin, J. E., Baltimore.
Gümbel, H., Würzburg.
Günsburg, M., München.
Gruyter, Paul de, München.
Gysae, G., Berlin.
Haanen, Dr. Aug., Witten.
Haagemann, C., Leipzig.
Hagemann, G. A., Kopenhagen.
Harris, W., Liverpool.
Haeuptli, Arnold, Zürich.
Hauser, Nancy.
Hedin, Dr. S. G., Stockholm.
Heiderich, H., Cassel.
Helden, H. A. van, Haag.
Helle, A., Bonn.
Henkelmann, F. W., Baltimore.
Hermens, R., Aachen.
Heringa, Jod., Batavia.
Hersam, E. A., Boston, Mass.
Herschmann, Paul, Wien.
Herzfeld, W., Kiel.
Herzfelder, A., Heidelberg.
Hewel, Dr. W., Louvain.
Hewitt, Ed., New-York.
Hewitt, J. F., Cambridge.
Heyer, J., München.
Hirsch, Dr. A., Halberstadt.
Hoeffken, W. D., Strassburg i. E.
Hoerlin, J., München.
Hofe, Chr. von, Kiel.
Hoffmann, Felix, München.
Hopkins, A. J., Baltimore.
Hosch, E. von, Berlin.
Jaesschin, Dr. H., Posen.
Jalowetz, E., Wien.
Jaubert, G., Ludwigshafen.
Jenckel, Dr. L., München.
Jensen, Dr. A., Flensburg.

Jones, W., Baltimore.
Jovičić, M., München.
Jung, Dr. O., Mainz.
Kaufmann, Alfred, Bonn.
Kayser, Dr. A., Magdeburg.
Kees, Dr. A., Höchst a. M.
Kinzel, Dr. W., Berlin.
Kirpel, A., Prag.
Kischner, N., Moskau.
Klocke, Dr. H., Hubertushütte Kr. Beuthen.
Knape, Dr. E., Passaic. U. S. A.
Koebner, Dr. E., Waldhof.
Königsberg, W., München.
Koler, E. P., Baltimore.
Konek, Fritz von, München.
Kossak, M., Berlin.
Krafft, H., Strassburg i. E.
Kraft, Dr. Friedrich, Basel.
Krauss, Dr. K., Wien.
Kreide, F., Wien.
Krewel, A., Köln.
Krueger, Dr. M., Berlin.
Kruemmel, Dr. Hans, Berlin.
Kuhlemann, F., München.
Kurnakow, N., St. Petersburg.
Kwaysser, Dr. A., Prag.
Lagodzinski, K., Karlsruhe.
Lampe, O., Rostock.
Lespieau, R., Paris.
Linde, A. von der, Marburg.
Lindemann, Th., Drontheim.
List, Prof. Dr. E., Augsburg.
Löndahl, Dr. H., Lund.
Lohmann, J., Berlin.
Lohr, J. H. von, Mannheim.
Looft, E., Leipzig.
Lorenzen, Dr. J., Barmen.
Lublinsky, N., Rostow am Don.
Lymann, J. A. Baltimore.
Mac Elroy, K. P., Washington.
Macadam, Prof. W. Ivison, Edinburg.
Mai, Karl, München.
Majmon, H., Karlsruhe.
Marchlewski, L., Zürich-Hottingen.

Margulies, J., Mülhausen i. E.
Marie, Toulouse.
Maros-Varnshely, Dr. H. J. von, Klausenburg.
May, J., Berlin.
Mayer, Dr., N. Baum, Philadelphia, Pa.
Mehner, Dr. H., New-York.
Meister, H., Frankfurt.
Meyer, Emil, Berlin.
Meyerfeld, J., Bonn.
Meyerhoff, Dr. W., Lespeci, Rumänien.
Meyeringh, Dr. Arnheim, Holland.
Michaelis, Leopold, Berlin.
Michels, W., Berlin.
Minder, P., Mülhausen i. E.
Moale, P. R., Baltimore.
Modeen, Hj., Helsingfors.
Moellenhoff, Dr. K., Kiel.
Moog, J., München.
Morell, R. S., Berlin.
Moritz, René, St. Denis bei Paris.
Müller, Franz, Karlsruhe.
Müller, Hermann, Bonn.
Müller, Max, Jena.
Müller, Prof. Dr. Max, Braunschweig.
Neubert, C., Leipzig.
Neumann, O., Marburg.
Niederhofheim, R., Berlin.
Nissen, Detlev, Leipzig.
Nizze, W., Aachen.
Nowarine, N., Genf.
Nyiredi, Dr. G. von, Klausenburg.
Obst, Dr. W., Berlin.
Oelker, A., Meppen.
Oldenburg, J., Boston, Mass.
Oswald, F., Basel.
Parks, R. M., Baltimore.
Paschen, E., Coethen.
Person, L. de, Paris.
Pickering, Sp. U., London.
Pickersgill, N., Aachen.
Pickhardt, J., Marburg.
Poehl, Prof. Dr. A., St. Petersburg.
Polikier, H., Bern.
Posth, W., Kettwig a. d. Ruhr.

Pritzkow, Dr. A., Giessen.
Proost, W. F., Amsterdam.
Puhlmann, E., Crefeld.
Rampini, Chr., München.
Raschkowitsch, J., München.
Reckleben, H., Erlangen.
Reformatzki, Prof. S., Kiew.
Reischle, A., München.
Remy, Dr. P., Friedrichsfeld i. Baden.
Revay, G., Manchester.
Riegler, Karl, Mülhausen i. E.
Robinson, H., Berlin.
Roeder, Dr. L., Wien.
Roessler, E., Jena.
Rosengarten, G., Jena.
Rosenheim, O., Würzburg.
Rossel, Prof. Dr. A., Bern.
Rossin, O., Wien.
Roszkowski, Dr. J., Krakau.
Runschke, Dr. G., Breslau.
Ruzitska, Dr. B., Klausenburg.
Sanda, H., München.
Sandmann, K., Berlin.
Saunders, C. E., Richmond, Kentucky,
Schirmacher, K., Strassburg i. E.
Schmidt, Paul, Leipzig.
Schmidtmann, H., Berlin.
Schober, W. B., Baltimore.
Schönjahn, A., Freiburg i. B.
Schrader, Franz, Kiel.
Schroeder, Prof. Dr. von, Heidelberg.
Schröder, Ernst, Bonn.
Schröter, H. J. M., Chicago, U. S. A.
Schubert, A., Graz.
Schulhoff, Dr. L., Neuville sur Saône.
Schulz, Julius, Leipzig.
Schwan, N., Kiel.
Sender, L., München.
Senus, A. H. C., Kralingen.
Seyberth, Dr. R., Wiesbaden.
Seyewitz, A., Lyon.
Sieber, Frau Dr. med., St. Petersburg.
Simon, Prof. Dr. W., Baltimore.
Simon, K., Neustetten, Baden.

Smith, Albert W., Zürich.
Solger, H., Berlin.
Spitzer, Dr. A., Görlitz.
Stein, O., Charlottenburg.
Stolle, R., Bonn.
Struve, Alex, Kiel.
Struve, Dr. G., Leipzig.
Stubbs, M. B., Baltimore.
Summer, H., Mülhausen i. E.
Thiel, Dr. H., Erlangen.
Thiel, Dr. J., Erlangen.
Tigerstedt, A., Riga.
Trapesonzjanz, Ch., Riga.
Turner, Ch., Mülhausen i. E.
Ullmann, H. M. Baltimore.
Ussoff, P. Moskau.
Vebse, A., Jena.
Vladesco, Dem., Paris.
Vlasto, Paris.
Volpert, Dr., Foerde i. W.
Vriens, Dr. J. C., Amsterdam.
Walden, P., Riga.
Walther, R., Leipzig.
Warmington, E., Leipzig.
Weems, J. B., Worcester, Mass.
Wehnert, H., Rostock.
Weinland, Dr. R., München.
Wetz, H., Giessen.
White, J., Baltimore.
Wicke, A., Göttingen.
Wicklund, D. C., Mustiala, Finnland.
Witt, O., Berlin.
Wolf, Hans, Berlin.
Wolff, C., Berlin.
Woy, Dr., R., Michelsdorf, Schlesien.
Zetter, A., Mülhausen i. E.
Zettel, Theod., Wien.
Zufall, A., Göttingen.
Zumbro, E. A., Toledo, Jowa, U. S. A.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Ferd. Tiemann,
z. Z. Schriftführer.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstraße 45-46.